

NA POTI DO NOVEGA KELVINA

JANEZ STRNAD

Fakulteta za matematiko in fiziko
Univerza v Ljubljani

PACS: 06.20.fa, 06.20.Jr

Generalna konferenca za uteži in mere je priporočila, naj bi kelvin vezali na Boltzmannovo konstanto. V angleškem Državnem fizikalnem laboratoriju so to konstanto izmerili z relativno negotovostjo, manjšo od milijonine. Pri tem so morali premagati precej težav. Tudi v drugih metroloških laboratorijih so konstanto izmerili kar se da natančno. Nekateri so uporabili enak, drugi pa drugačen merilni način. Odločitev o novem dogovoru bo odvisna od merjenj v prihodnosti.

ON THE WAY TO A NEW KELVIN

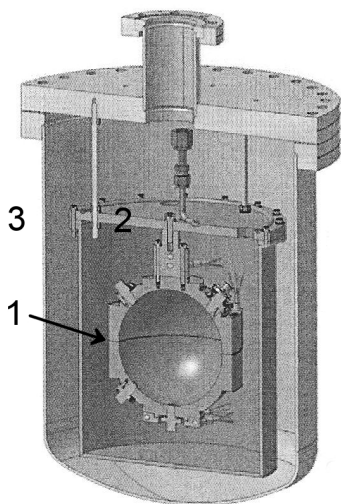
The General Conference on Weights and Measures has recommended that the kelvin should be based on the Boltzmann constant. At the British National Physical Laboratory this constant was measured with a relative uncertainty less than 1 ppm. Thereby some difficulties had to be surmounted. The constant was measured in other metrological laboratories as well. Some used the same method of measurement and some used other ones. The decision concerning a new definition will depend on future measurements.

Po sedanjem dogovoru je kelvin vezan na trojno stanje vode pri temperaturi 273,16 K, to je 0,1 °C. Če bi ga vezali na Boltzmannovo konstanto, se ne bi bilo treba sklicevati na lastnost snovi [7]. V angleškem Državnem fizikalnem laboratoriju NPL v Teddingtonu so natančneje kot doslej izmerili Boltzmannovo konstanto [5]. O tem so poročale številne s fiziko povezane revije [6] in internet. Kot pri vseh zelo natančnih merjenjih so morali premagati vrsto težav. Opišimo nekaj pomembnih korakov pri tem merjenju in omenimo druga prizadevanja v tej smeri.

Pred šestimi leti so v omenjenem laboratoriju razmišljali, kako bi pri merjenju Boltzmannove konstante dosegli relativno negotovost 10^{-6} . Odločili so se za merjenje hitrosti zvoka v plinu. Hitrost zvoka c v enoatomnem plinu pri majhnem tlaku je povezana z Boltzmannovo konstanto k_B :

$$k_B T = \frac{3Mc^2}{5N_A}. \quad (1)$$

Pravzaprav so izmerili velikost produkta $k_B T$, v katerem se konstanta v statistični mehaniki pojavi skupaj s temperaturo. Po starem dogovoru je temperatura trojnega stanja vode natančno določena in je z znanim produktom mogoče izračunati Boltzmannovo konstanto. Po novem dogovoru bi postala Boltzmannova konstanta natančno določena in bi s produktom izračunali temperaturo.

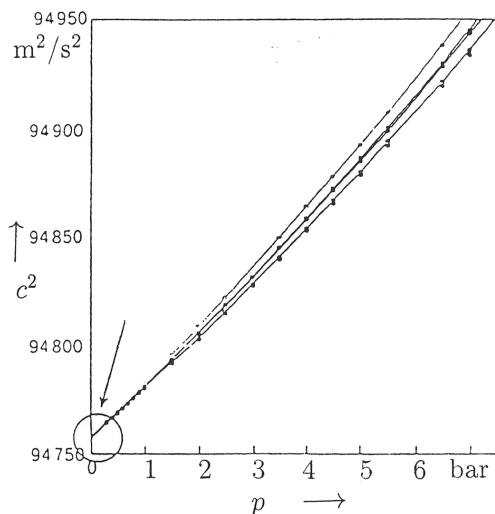


Slika 1. Bakreni resonator visi v tlačni posodi, ta pa v 25 litrski izotermni posodi: resonator 1, tlačna posoda 2, izotermna posoda 3. Resonator ima več odprtih za anteni, zvočnik in mikrofoni ter dovod in odvod plina [5].

Avogadrovo konstanto N_A poznamo z relativno negotovostjo $0,044 \cdot 10^{-6}$. Maso mola plina M je mogoče natančno izmeriti. Temperaturo T je smiselno držati čim bližje temperature trojne točke vode. Za plin so izbrali argon z gostoto, bližje gostoti zraka, v katerem so preizkusili merilne naprave. Helij bi imel prednost, da ga sestavlja en sam izotop.

Hitrost zvoka so izmerili z akustičnim resonatorjem. Ta hitrost je v plinu le malo odvisna od tlaka. Merili so pri konstantni temperaturi, a različnih tlakih. V kroglnem resonatorju je preprosto ugotavljati resonance, pri katerih se tlak spreminja samo z razdaljo od središča. Težavno pa je natančno izmeriti polmer, pravzaprav prostornino resonatorja. Kaže, da je to najzahtevnejši del naloge. Velikost resonatorja so kolikor mogoče natančno ugotovili tako, da so ga uporabili hkrati kot resonator za mikrovalove. Elektromagnetne resonance v kroglnem resonatorju pa so degenerirane, se pravi, da dani resonančni frekvenci ustreza več različnih stoječih valovanj. Zato so uporabili resonator v obliki triosnega elipsoida, pri katerem ni degeneracije.

Za polmer na eni osi so izbrali 62 mm, na drugi osi za 31 μm več in na tretji osi za 62 μm več. Resonator s prostornino približno 1 litra so izdelali na univerzi Cranfield, kjer so si izkušnje pridobili pri izdelovanju zrcal za vesoljske teleskope. Bakreni polkrogli so spojili potem, ko so ju dodatno postružili. Hkrati so stružili na notranji in na zunanji strani, da so ju lahko dobro spojili. Iz štirih polkrogel so sestavili dva resonatorja. S prvim so se privajali na merjenja, glavna merjenja pa naredili z drugim. Z natančnim



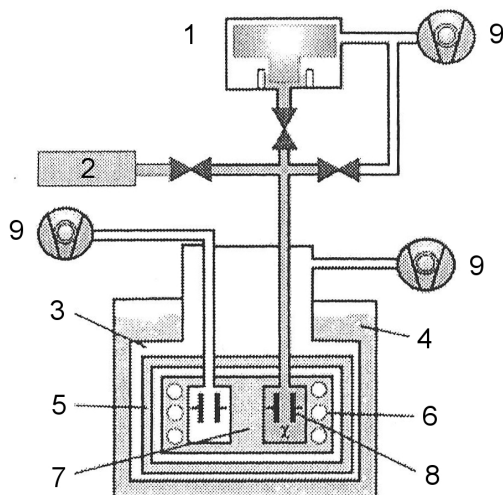
Slika 2. Pri konstantni temperaturi so spreminjali tlak in z akustičnimi resonancami ugotavljali kvadrat hitrosti zvoka. Odločilni podatek je dala ekstrapolacija k tlaku 0. Kvadrat hitrosti zvoka se je s tlakom le malo spreminjal [6].

merjenjem so se prepričali, da notranje površje resonatorjev od predvidene oblike ni odstopalo za več kot $1,5 \mu\text{m}$.

Resonator je visel v tlačni posodi in ta v večji izotermni posodi s prostornino 25 litrov (slika 1). Po izotermni posodi je krožila tekočina s temperaturo $-0,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Skozi resonator so v tlačno posodo in iz nje poganjali šibek tok argona, da nečistoče iz tlačne posode niso zašle v resonator. Tok so nadzorovali z merilniki pretoka. Tlak so merili v tlačni posodi. Tlak v resonatorju je bil za malenkost večji kot v tlačni posodi. To so ugotovili po spremembi impedance zaradi spremembe dielektričnosti argona.

Mikrovalovni anteni so skrbno vgradili v resonator tako, da je ostalo njegovo notranje površje gladko. Ko je ena od anten oddajala mikrovalove, je ob resonanci druga sprejela močno povečan signal. Pri tem so razločili tri resonance, povezane s tremi osmi elipsoida. Podrobno so merili pri devetih mikrovalovnih resonancah na območju od 2 do 20 GHz. Rezultate so uskladili in tako dobili ekvivalentni polmer resonatorja na $3,5 \text{ nm}$ natančno. Z njim so izračunali prostornino resonatorja z enačbo $V = 4\pi r_e^3/3$.

V resonator so na enak način vgradili drobna zvočnik in mikrofoni in opazovali akustične resonance. Pri opazovanih resonancah je argon nihal krogelno simetrično in na stenah viskoznost ni motila. Motilo pa je, da se je v zgoščini plin segrel in v razredčini ohladil in v $0,01 \text{ mm}$ tanki toplotni mejni plasti izmenjal toploto s steno. Pojav so upoštevali s popravki. V ta namen so opazovali sedem akustičnih resonanc pri konstantni temperaturi



Slika 3. Risba naprave, s katero merijo v nemški Fizikalno-tehniški zvezni ustanovi: merjenje tlaka 1, plin 2, vakuumsko posoda 3, termostatska tekočina 4, izotermni ščit 5, uporovni termometer 6, baker 7, merilni kondenzator 8, vakuumске črpalke 9 [1].

pri različnih tlakih in ekstrapolirali podatke k tlaku 0 (slika 2). To je poslabšalo natančnost ekvivalentnega polmera na 11,7 nm. Naposled so dobili hitrost zvoka na $0,09 \cdot 10^{-6}$ natančno.

Najprej je motilo, da so bile resonančne krivulje ožje, kot so pričakovali. Resonanca pri $3548,8095 \text{ s}^{-1}$ je na primer imela razpolovno širino $2,864 \text{ s}^{-1}$, ko so pričakovali $2,868 \text{ s}^{-1}$. Če bi bile resonance širše od pričakovanih, bi pomislili na dušenje, ki ga niso upoštevali. Ožje resonance pa so namigovale na neznani pojav. Leta 2012 se je na mednarodnem simpoziju pokazalo, da stari račun ni ustrezno upošteval učinka toplotne mejne plasti. Novi račun je skladno z merjenji dal ožje resonančne krivulje.

Izotopsko sestavo plina so izmerili z masnim spektrometrom na Razi-skovalnem okoljskem središču škotskih univerz v East Kilbridu. Argon je vseboval izotope ^{36}Ar , ^{38}Ar in ^{40}Ar . Skrbno so ugotovili primesi drugih žlahtnih plinov in vodne pare in jih s filtri in z adsorpcijo odstranili.

Glavne podatke so zbrali pri treh merjenjih pri konstantni temperaturi $-0,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$, ki so jo nadzorovali s šestimi uporovnimi termometri. Te so prej podrobno preizkusili in nato prenesli v napravo, ne da bi prekinili en sam kovinski stik. Dobljene rezultate so uskladili med seboj. Upoštevali so še nekatere manjše popravke in nazadnje prišli do Boltzmannove konstante $k_B = 1,38065156 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ z relativno negotovostjo $0,71 \cdot 10^{-6}$.

Mike Moldover in sodelavci na ameriškem Državnem inštitutu za standarde in tehnologijo v Gaithersburgu so leta 1988 merili splošno plinsko konstanto $R = N_A k_B$. Hitrost zvoka so ugotovili s kroglastim akustičnim

resonatorjem. Njegovo prostornino so izmerili tako, da so ga napolnili z živim srebrom in potem živo srebro stehali. Za Boltzmannovo konstanto so navedli $1,3806513 \cdot 10^{-23}$ J/K z relativno negotovostjo $1,8 \cdot 10^{-6}$. Zapisali so, da so „pripravljeni pojesti napravo, če bi se pokazalo, da je vrednost napačna za več kot $10 \cdot 10^{-6}$ “ [2].

Laurent Pitre in njegovi sodelavci na francoskem Državnem laboratoriju za metrologijo in preizkušanje so leta 2011 merili na enak način kot na NPL in za Boltzmannovo konstanto dobili $1,38064774 \cdot 10^{-23}$ J/K z relativno negotovostjo $1,24 \cdot 10^{-6}$ [4].

Bernd Fellmuth in sodelavci s Fizikalno-tehniške zvezne ustanove v Berlinu so leta 2011 izmerili Boltzmannovo konstanto po drugi poti [1]. Izhajali so iz Clausius-Mossottijeve enačbe:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{N\alpha}{V \cdot 3\varepsilon_0} \quad (2)$$

za dielektričnost ε plina z molekulami, ki nimajo lastnega električnega dipolnega momenta in ki dobijo moment $\vec{p}_{e1} = \alpha \vec{E}$ v električnem polju z jakostjo $\vec{E}$. Pri tem je α polarizirnost molekule. Za plin z majhno gostoto števila molekul N/V velja enačba $\varepsilon - 1 = \alpha N / (V\varepsilon_0)$. Iz nje izračunamo gostoto molekul $N/V = \varepsilon_0(\varepsilon - 1)/\alpha$ in jo vstavimo v plinsko enačbo $p = (m/M)RT/V$:

$$k_B T = \frac{p}{\varepsilon_0(\varepsilon - 1)}. \quad (3)$$

V termostatu s kubičnim metrom vode pri temperaturi blizu trojnega stanja vode sta v dveh enakih posodah enaka jeklena valjasta kondenzatorja s kapaciteto 10 pF (slika 3). Temperaturo so nadzorovali z uporovnimi termometri. Ena od posod je izsesana, v drugi je helij pri tlaku od 10 bar do 70 bar. Glavna težava je dovolj natančno meriti tlak. Z razmerjem kapacitet izmerijo dielektričnost $C(p)/C(p=0) = \varepsilon$. Ta je zelo majhna, pri tlaku 1 bar in trojnem stanju vode doseže $7 \cdot 10^{-5}$. Kapaciteto merijo z mostičkom in izmeničnim tokom.

Upoštevali so razne popravke, med njimi spremembo prostornine kondenzatorja zaradi povečanega tlaka in zaradi enačbe (2) ter plinsko enačbo razvili po virialih. Za Boltzmannovo konstanto so dobili $1,380657 \cdot 10^{-23}$ J/K z relativno negotovostjo $9,2 \cdot 10^{-6}$. To so povezali s podatkom, ki so ga dobili pri prejšnjem merjenju pri temperaturi okoli 24 K. Nazadnje so navedli $1,380655 \cdot 10^{-23}$ J/K z relativno negotovostjo $7,9 \cdot 10^{-6}$.

Raziskovalna skupina s člani univerz v Caserti in Milanu in italijanskega Državnega inštituta za metrološka raziskovanja je Boltzmannovo konstanto izmerila na optični način [3]. Z zapleteno lasersko napravo so merili spektralno gostoto pri prehodu pri valovni dolžini $1,39 \mu\text{m}$ v vodni pari. V vodi so obogatili izotop kisika ^{18}O . Tako so dobili *celotno širino spektralne črte na polovični višini* $\Delta\nu_D$ zaradi Dopplerjevega pojava, ker se molekule gibajo. Merili so pri temperaturi $0,1550^\circ\text{C}$ in spreminjali tlak. Z

upoštevanjem vrste popravkov so dobili širino črte in so iz enačbe zanj $\Delta\nu_D = \nu\sqrt{2\ln 2 k_B T / Mc^2}$ izračunali produkt:

$$k_B T = \frac{Mc^2}{2\ln 2} \left(\frac{\Delta\nu_D}{\nu} \right)^2. \quad (4)$$

Pri tem je ν frekvenca, ki ustreza težišču spektralne črte. Za Boltzmannovo konstanto so navedli $1,380631 \cdot 10^{-23}$ J/K z relativno negotovostjo $16 \cdot 10^{-6}$.

Skupina CODATA je ob zadnjem izravnavanju podatkov leta 2012 za Boltzmannovo konstanto navedla $k_B = 1,3806488 \cdot 10^{-23}$ J/K z relativno negotovostjo $0,94 \cdot 10^{-6}$. Primerjava meritev pokaže, da so vsaj nekateri merilci relativno negotovost ocenili prenizko. Pri zelo natančnih merjenjih to ni redek pojav.

Na enak način kot angleški Državni fizikalni laboratorij, a z različnimi napravami, merijo v francoskem Državnem laboratoriju za metrologijo in preizkušanje in italijanskem Državnem inštitutu za metrološka raziskovanja v Torinu. Vse raziskovalne skupine sodelujejo in izmenjujejo podatke. To se je primerilo na primer na Mednarodni delavnici o napredku pri določanju Boltzmannove konstante jeseni 2009 v Torinu.

V letu 2014 pričakujejo nova natančna merjenja Boltzmannove konstante. Odbor za podatke za naravoslovje in tehnologijo bo presodil njihovo skladnost in morebiti priporočil novo vrednost za Boltzmannovo konstanto in njeno relativno negotovost. Če se bodo odbori in pododbori Urada za uteži in mere s tem strinjali, bo Mednarodni odbor za uteži in mere oblikoval predlog novega dogovora o kelvinu. Dogovor bo sprejet, če bo zanj glasovala Generalna konferenca za uteži in mere, ki se bo sestala leta 2014 ali leta 2018.

LITERATURA

- [1] B. Fellmuth, J. Fischer, Ch. Gaiser, O. Jusko, T. Priruenrom, W. Sabuga in Th. Zandt, *Determination of the Boltzmann constant by dielectric-constant gas thermometry*, Metrologia **48** (2011) 382–390.
- [2] M. R. Moldover, J. P. M. Trusler, T. J. Edwards, J. B. Mehl in R. Davis, *Measurement of the universal gas constant R using a spherical acoustic resonator*, Journal of Research of the National Bureau of Standards **93** (1988) 85–144.
- [3] L. Moretti, A. Castrillo, E. Fasci, M. D. De Vizia, G. Casa, G. Galzerano, A. Merlone, P. Laporta in L. Gianfrani, *Determination of the Boltzmann constant by means of precision measurements of $H_2^{18}O$ line shapes at $1,39 \mu\text{m}$* , Phys. Rev. Lett. **111** (2013) 060803 1–5.
- [4] L. Pitre, F. Sparasci, D. Truong, A. Guillou, L. Risegari in M. E. Himbert, *Measurement of the Boltzmann constant k_B using a quasi-spherical acoustic resonator*, International Journal of Thermophysics **32** (2011) 1825–1886.
- [5] M. de Podesta, R. Underwood, G. Sutton, P. Morantz, P. Harris, D. F. Mark, F. M. Stuart, G. Vargha in G. Machin, *A low-uncertainty measurement of the Boltzmann constant*, Metrologia **50** (2013) 354–376.
- [6] M. de Podesta, *Redefining temperature*, Physics World **26** (2013) 28–32 (8).
- [7] J. Strnad, *Sistem enot na poti sprememb*, Obzornik mat. fiz. **59** (2012) 95–99.