# Метрологические исследования. Поиски, решения

УДК 536.5.081.3:53.081.6

# АКУСТИЧЕСКИЙ ГАЗОВЫЙ ТЕРМОМЕТР ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ НОВОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КЕЛЬВИНА НА ОСНОВЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ ФИЗИЧЕСКОЙ КОНСТАНТЫ БОЛЬЦМАНА С.М. Осадчий, Б.Г. Потапов, К.Д. Пилипенко

ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево, Московская обл. osm@vniiftri.ru

Разработан акустический газовый термометр. Измерены частоты акустического и электромагнитного резонансов в квазисферическом акустическом резонаторе заполненным гелием <sup>4</sup>He при температуре тройной точки воды. На основе полученных экспериментальных данных уточнено значение постоянной Больцмана  $k_B = 1,3806505 \cdot 10^{-23}$  Дж  $K^{-1}$  с неопределённостью 1,4 млн<sup>-1</sup> и универсальной газовой постоянной R = 8,3144715 Дж моль<sup>-1</sup>  $K^{-1}$  неопределённостью 1,4 млн<sup>-1</sup>.

The frequencies of acoustic and microwave resonance of a quasi-spherical acoustic resonator filled with helium have been measured at the temperature of triple point of water. Resonator maintained near the temperature of the triple point of water and filled with helium. The value of the universal gas costant  $R=8,3144715 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  with standart uncertainty 1,4 ppm and the Boltzmann constant  $k_B = 1,3806505 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  with standart uncertainty 1,4 ppm has been obtained.

Ключевые слова: квазисферический резонатор, гелий, универсальная газовая постоянная, постоянная Больцмана, акустическая газовая термометрия

В ближайшие годы Международным бюро мер и весов планируется переход на новую единицу температуры. Этот переход будет основан на принятии фиксированного значения физических констант. Постоянная Больцмана  $k_B$  будет определять единицу температуры – кельвин, поэтому её уточнение имеет крайне важное значение. Одним из первичных методов измерения температуры является акустическая газовая термометрия. В ФГУП «ВНИИФТРИ» разработан и успешно испытан комплекс аппаратуры, включающий акустический газовый термометр, который планируется ввести в состав Государственного первичного эталона единицы температуры – кельвина в диапазоне 0,3–273,16 К (ГЭТ 35–2010). На разработанной аппаратуре акустического газового термометра определены универсальная газовая постоянная *R* постоянная Больцмана  $k_B$ .

#### Методы измерения константы Больцмана

Для измерения константы Больцмана могут быть применены различные методы, использующие зависимость от температуры: диэлектрической постоянной газа (DCGT), допплеровского уширения линий (DBT), термических шумов электронов (JNT), скорости звука в газе (AGT) и т.д.

Сравнение результатов измерений приведено в таблице 1.

### Таблица 1

личными методами							
Метод	Газ	До 2011	2013	2015	2017	Институт	Страна
AGT	Ar	-	-	20.10-6-	7,5.10-6	CEM+UVa	Испания
AGT	Не	7,5.10-6	-	1,06.10-6	-	INRiM	Италия
AGT	Не	-	-	-	1,42.10-6	ВНИИФТРИ	Россия
AGT	Не	2,7.10-6	-	1,0.10-6	0,59.10-6	LNE-CNAM	Франция
AGT	Ar	1,4.10-6	-	-		LNE-CNAM	Франция
AGT	Ar	7,9.10-6	3,7.10-6	-	2.10-6	NIM	Китай
AGT	Ar	3,2.10-6	0,9.10-6	-	0,7.10-6	NPL	Англия
AGT	Не			0,57.10-6		NIST	США
DCGT	Не	7,9.10-6	4,3.10-6	4,0.10-6	1,9.10-6	РТВ	Германия
JNT	-	-	-	3,9.10-6	2,7.10-6	NIM+ NIST	Китай+ США
JNT	-	12.10-6	-	-	-	NIST	США
DBT	NH3	50·10 <sup>-6</sup>	-	-	-	NPL+ LNE-CNAM	Франция
DBT	H2O	160·10 <sup>-6</sup>	24.10-6	-	10.10-6	UniNA+ INRiM	Италия

Относительная неопределенность измерения константы Больцмана различными методами

Основные принципы функционирования установок для измерения константы Больцмана и методы измерения изложены в [1-13, 15-22].

### Определение константы Больцмана по скорости звука

Как правило, используется сферический резонатор, в котором возбуждаются акустические и СВЧ колебания, система регулирования и измерения температуры, набор аппаратуры для измерения частот акустического и СВЧ резонанса.

Универсальная газовая постоянная, постоянная Больцмана  $k_B$  и скорость звука  $u_s$  в идеальном одноатомном газе при температуре T связаны соотношением (1):

$$R = \frac{3}{5} \frac{M}{T} u_{s,0}^2 \quad , \ k_B = \frac{R}{N_A} \quad , \tag{1}$$

где M – молярная масса газа;  $N_A$  – число Авогадро, где  $u_{s,0} = \lim_{p\to 0} u_s(p)$  предел скорости звука при давлении, стремящемся к нулю. Скорость звука вычисляется по частоте акустического резонанса в сферическом резонаторе. Скорость звука и частота  $f_{a(l,n)}$  акустического резонанса моды (l,n) для идеального газа в резонаторе с абсолютно жёсткими стенками связаны формулой (2):

$$u_{s} = \frac{2\pi a f_{a(l,n)}}{Z_{a(l,n)}},$$
 (2)

где а – радиус полости резонатора,  $Z_{a(l,n)}$  – численный коэффициент, соответствующий моде (l, n) акустического резонанса, являющийся корнем уравнения (3):

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{j}_1(\mathbf{Z})}{\mathrm{d}\mathbf{Z}} = \mathbf{0},\tag{3}$$

где  $j_l(Z)$  – сферические функции Бесселя, определяемые выражениями (4):

$$j_{0}(Z) = \frac{\sin(Z)}{Z},$$
  

$$j_{1}(Z) = (-1)^{l} Z^{l} \left(\frac{1}{Z} \frac{d}{dZ}\right)^{l} j_{0}(Z).$$
(4)

Корни уравнения (3) Z<sub>a(l,n)</sub> для мод, на которых производились измерения, приведены в таблице 2.

Таблица 2

Z <sub>a(0,2)</sub>	Z <sub>a(0,3)</sub>	$z_{a(0,4)}$	$Z_{a(0,5)}$	$Z_{a(0,6)}$
4,493409458	7,725251837	10,90412166	14,06619391	17,220755

Форма внутренней поверхности изготовленного резонатора отличается от эллиптической и определяется уравнением (5):

$$\frac{x^2}{a^2(1+\varepsilon_1)} + \frac{y^2}{a^2} + \frac{z^2}{a^2(1+\varepsilon_2)} = 1,$$
(5)

где  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  эксцентриситеты эллипса.

При измерении частот акустического резонанса расчёты производились с учетом эллиптичности резонатора. Поправка к Z<sub>a(0,n)</sub> для мод (0,n) акустического определялась по формуле из [13]:

$$\frac{\Delta Z_n^2}{Z_n^2} = \frac{8Z_n^2}{135} (\varepsilon_1^2 - \varepsilon_1 \varepsilon_2 + \varepsilon_2^2).$$
(6)

В отличие от газового термометра постоянного объема [14], в акустическом газовом термометре давление учитывается во втором порядке в зависимости  $u_s(p)$ .



Рис.1. Установка для измерения постоянной Больцмана

- 1 термостат (изображен в сборе),
- 2 баллон с газообразным сверхчистым гелием,
- 3 газовый редуктор для сверхчистых газов,
- 4 криогенная ловушка,
- 5 сосуд Дьюара с жидким гелием.
- 6 цифровой манометр РАСЕ1000,
- 7- измеритель температуры двухканальный прецизионный МИТ 8.20,
- 8-термоконтроллер АК-10.03,
- 9 генератор АКИП 3418/1,
- 10 регулятор температуры термостата,
- 11 вакуумметр МЕРАДАТ-ВИТ19ИТ2,

- 12 синхронный усилитель SR830,
- 13 программируемый источник питания,
- 14 вспомогательный вакуумметр ВИТ-2,
- 15 термостабилизированный сосуд для хранения приготовленных к измерениям тройных точек воды (ампулы ТТВ находятся внутри),
- 16 измеритель температуры и влажности ИВТ,
- 17 персональный компьютер.

На рис. 2 показана вакуумная камера 1 с камерой давления 4 и резонатором 3. Резонатор расположен в камере давления, которая заполняется гелием. Температура резонатора регулируется нагревателем, расположенным на теплообменнике 2.



Рис.2. Вакуумная камера с камерой давления и резонатором: 1 – вакуумная камера; 2 – теплообменник; 3 – резонатор; 4 – камера давления

Камера давления находится внутри вакуумной камеры. Вакуумная камера помещена в жидкостной термостат. Работа установки для измерения постоянной Больцмана обеспечивается газовой системой, аппаратурой для измерения давления, аппаратурой для измерения акустического резонанса, аппаратурой для измерения электромагнитного резонанса и системой стаби-

лизации и измерения температуры. Резонатор, изображенный на рис.3, изготовлен в LNE-CNAM (Франция) из меди Cu-ETP [23].



Рис.3. Резонатор в сборе с антеннами и микрофонами

Стабилизация и измерение температуры резонатора. Для измерения и стабилизации температуры использовали эталонные платиновые и железородиевые термометры сопротивления, мост F18, измерители температуры МИТ 8.15, МИТ 8.20 и переливной термостат с регулятором температуры РТП-8, показанный на рис. 4.



Рис. 4. Общий вид термостата

Внешний контур системы регулирования строится на принципе циркуляции хладагента, температура которого управляется регулятором с помощью холодильной машины и нагревателя. Рабочий объем ванны имеет глубину 700 мм и диаметр 300 мм.

При измерении постоянной Больцмана температуру резонатора поддерживали близкой к температуре тройной точки воды (TTB). Значение температуры TTB передавали на резонатор с помощью трёх эталонных термометров сопротивления капсульного типа, расположенных в верхней и нижней полусферах резонатора.

Перед помещением в резонатор термометры были откалиброваны в термометрическом канале ампулы ТТВ. При калибровке сопротивление термометров измеряли мостом F18 при двух значениях измерительного тока для приведения к нулевому току. Неопределённость измерения сопротивления мостом F18 составила 0,08 мК, что эквивалентно относительной стандартной неопределенности 0,29 млн<sup>-1</sup> при определении  $k_B$ . Стандартная неопределённость воспроизведения температуры ампулой ТТВ равна 0,038 мК, что эквивалентно относительной неопределённости 0,14 млн<sup>-1</sup>.

Градиент температуры резонатора измеряли после выхода системы регулирования на стабильный режим методом вычитания показаний эталонных термометров сопротивления капсульного типа в верхней и нижней полусферах резонатора. Максимальная разность показаний термометров составила 0,16 мК, что эквивалентно относительной неопределённости 0,34 млн<sup>-1</sup>. Согласно данным производителя погрешность измерителя температуры МИТ 8.20 составляет 0,17 мК с учётом приведения к нулевому току, что эквивалентно относительной неопределённости 0,36 млн<sup>-1</sup>. Дрейф температуры в процессе измерения акустического резонанса вносит неопределённость 0,37 млн<sup>-1</sup>.

Бюджет неопределённости температурных измерений приведён в таблице 3. Здесь и далее суммарную стандартную неопределённость вычисляли как корень квадратный из суммы квадратов стандартных неопределённостей, входящих в бюджет неопределённости.

Таблица	3
---------	---

вюджет неопределенности температурных измерении		
Источники и составляющие не-	Стандартная	
определённости	неопределённость, млн <sup>-1</sup>	
Градиент температуры резонатора	0,34	
Воспроизведение температуры ТТВ	0,14	
Дрейф температуры	0,37	
Измерения сопротивления при ка- либровке термометров в ТТВ	0,29	
Измеритель температуры	0,36	
Суммарная стандартная неопределённость температурных измерений	0,70	

	Бюджет неопределённости температурных измерений	
_		7

### Газовая система и оценка вклада примесей газа в бюджет неопределённости

Схема газовой системы изображена на рис. 5.

Откачка гелия из камеры давления и вакуумной камеры производится при помощи форвакуумного, адсорбционного и турбомолекулярных насосов.

Гелий марки 7.0 (содержание гелия 99,99999 %) находится в баллоне 1. Для создания необходимого давления в системе используется газовый редуктор 2. После редуктора гелий поступает в криогенную ловушку 5,

Альманах современной метрологии, 2017, № 12

которая опущена в криостат 3 с жидким гелием 4. В криогенной ловушке газообразный гелий из баллона ожижается. На выходе из ловушки происходит испарение гелия. Далее очищенный гелий поступает в акустический резонатор, который расположен в камере давления 7. Из камеры давления выводится две трубки: одна на прецизионный манометр для измерения давления; вторая на дроссель тонкой регулировки, который определяет расход газа через резонатор.



Рис. 5. Схема газовой системы

- 1 баллон с газообразным гелием сверхвысокой чистоты марки 7.0,
- 2 газовый редуктор FDM 500-16,
- 3 криостат с жидким гелием,
- 4 жидкий гелий,
- 5 криогенная ловушка,
- 6 нагреватель криогенной ловушки,
- 7 резонатор, помещённый в камеру давления,
- 8 вентиль откачки газовой системы.

Молярная масса чистого <sup>4</sup>Не составляет 4,002603254131 г/моль с относительной неопределённостью  $1,5 \cdot 10^{-11}$  [6]. Однако, примесные газы в составе гелия марки 7.0 изменяют его молярную массу. При наличии в гелии примесных газов с объёмной долей  $a_i$  и молярной массой  $M_i$  молярную массу газа можно выразить через молярную массу гелия М<sub>не</sub>:

$$M = M_{He} \left[ 1 + \sum \alpha_i \left( \frac{M_i}{M_{He}} - 1 \right) \right].$$
(7)

Как видно из формулы (7), относительный вклад примеси в бюджет неопределённости возрастает с увеличением массы молекулы. В наиболее чистом коммерчески доступном гелии марки 7.0 допускается состав примесей, указанный в таблице 4. В последнем столбце указан вклад примеси в бюджет неопределённости вычисления константы Больцмана.

Таблица 4

Допустимый состав основных примесей в гелии марки 7.0						
Составляющая в гелии марки 7.0	Объёмная доля, α <sub>і</sub>	Молярная масса, г/моль	Вклад в бюджет не- определённости			
Гелий	0,999999990	4	_			
Азот	50· 10 <sup>-9</sup>	28	3.10-7			
Кислород + аргон	10· 10 <sup>-9</sup>	40	0,9.10 <sup>-7</sup>			
Неон	15· 10 <sup>-9</sup>	20	0,6.10-7			
$CO_2 + CO$	5·10 <sup>-9</sup>	44	0,5.10-7			

Анализ нормируемого состава примесей в гелии марки 7.0 с учётом формулы (3) даёт относительную стандартную неопределённость молярной массы на уровне 0,5 млн<sup>-1</sup>.

Гелий может быть загрязнён десорбцией примесей со стенок трубопроводов и элементов газовой системы при прокачке от баллона до резонатора. В связи с этим в газовой системе используется криогенная ловушка, погружённая в сосуд Дьюара с жидким гелием, показанная на рис. 1, поз. 4. Криогенная ловушка изготовлена из нержавеющей стали и

полностью герметична. Проверка ловушки на гелиевом течеискателе показала натекание менее  $10^{-9} \frac{\Pi a \cdot M^3}{c}$ .

При прохождении через криогенную ловушку остаточное содержание примесей, указанных в составе гелия марки 7.0, определяется давлением насыщенных паров соответствующих примесей при температуре 4,2 К. Неопределённость молярной массы после очистки в криогенной ловушке уменьшается до 0,1 млн<sup>-1</sup>. При прохождении газа через ловушку эффективно вымораживаются все примеси, кроме <sup>3</sup>Не, поскольку температура его ожижения ниже температуры ожижения <sup>4</sup>Не. Содержание <sup>3</sup>Не в гелии марки 7.0 не нормируется. Распространённость <sup>3</sup>Не в атмосфере Земли составляет 0,137 млн<sup>-1</sup>, что вносит вклад в неопределённость измерений такого же порядка.

Анализ десорбции в газовую систему, предварительно откачанную до 1 Па и заполненную чистым гелием до давления 300 кПа, позволил оценить максимальное значение десорбции молекул с внутренних поверхностей системы, поскольку вклад десорбции обратно пропорционален давлению гелия в резонаторе, а измерения проводили, начиная с давления 100 кПа. Вклад десорбции в бюджет неопределённости, измеренный по сдвигу резонансной частоты, составил 0,25 млн<sup>-1</sup> за 2 ч.

Для обеспечения минимального уровня примесей при низких давлениях 100–150 кПа измерения проводились в режиме постоянного протока газа со скоростью прядка 1 мл/с. Измерения при более высоких давлениях требовали проведения процедуры очистки газовой системы от продуктов десорбции перед каждым циклом измерений, которая проводилась следующим образом: откачивали камеру давления до остаточного давления 100 Па; заполняли чистым гелием до давления 200 кПа; откачивали до остаточного давления 100 Па, заполняли до нужного давления.

Бюджет неопределённости измерения молярной массы гелия приведен в таблице 5.

Таблица 5

Стандартная
неопределённость, млн <sup>-1</sup>
0,14
0,25
0,10
0,30

Бюджет неопределённости измерения молярной массы

#### Измерение радиуса резонатора

Для определения радиуса резонатора исследовали электромагнитный резонанс с помощью антенн, вмонтированных в резонатор, предварительно откачав газ до уровня 1 Па.

Частоту электромагнитного резонанса измеряли с применением векторного анализатора цепей E5071C-4K5. Анализатор синхронизируется по рубидиевому стандарту частоты FS725, неопределённость задания частоты которого составляет 0,00001 млн<sup>-1</sup>.

Размеры резонатора определяли по электромагнитному резонансу в вакууме. Резонансная частота  $f_{\mathfrak{IM}(l,n)}$  вакуумированной сферической полости с идеально проводящими стенками, соответствующая моде (l,n) определяется выражением (8):

$$f_{\mathfrak{I}M(l,n)} = \frac{c_0 Z_{\mathfrak{I}M(l,n)}}{(2\pi a)},$$
 (8)

где  $c_0$  – скорость света в вакууме;  $Z_{\mathfrak{M}(l,n)}$  – численный коэффициент, соответствующий моде (l,n) электромагнитного резонанса.

За счёт конечной проводимости материала электромагнитные волны проникают внутрь стенок резонатора на толщину скин-слоя, и измеренная по формуле (8) резонансная частота снижается на полуширину резонансного пика [10]. В сферическом резонаторе каждая мода вырождена с кратностью 2l+1. В частности моды TE11 и TM11 трёхкратно вырождены. Для расщепления мод резонатор изготовлен эллипсоидальной формы с небольшим эксцентриситетом.

В таком резонаторе мода расщепляется на три пика, это позволяет корректно оценить полуширину отдельного резонансного пика.

Такое расщепление позволяет оценить полуширину резонансного пика, которая определяет сдвиг резонансной частоты за счёт неидеальной проводимости стенок резонатора и проникновения электромагнитных волн внутрь стенок резонатора на толщину скин-слоя [16]. Для определения резонансных частот, соответствующих каждому пику, экспериментальные частотные зависимости  $S_{l,n}$  электромагнитного резонанса были аппроксимированы тремя функциями Лоренца по формуле

$$S_{12} = \sum_{j=1}^{3} \frac{A_j f}{f^2 + F_{3Mj}^2} + B + Cf + Df^2,$$
(9)

где  $F_{3Mj} = f_j + ig_j$  – комплексная резонансная частота *j*-го резонансного пика;  $f_j$ ,  $g_j$  – собственная частота и полуширина *j*-го резонансного пика;  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ , B, C, D – комплексные коэффициенты.

Частоты электромагнитного резонанса измеряли при температуре резонатора, близкой к температуре TTB. Эффективный радиус полости резо-

натора а вычисляли по формуле (10):

$$a = \frac{c_0 Z_{l,n}}{[2\pi(f+g)]},$$
 (10)

Эксцентриситеты  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  определяются по формулам [12]:

$$\frac{\Delta f}{f} = -\frac{1}{15} \quad K_{TM,TE} \quad \begin{cases} -2\varepsilon_1 + \varepsilon_2\\ \varepsilon_1 + \varepsilon_2\\ \varepsilon_1 - 2\varepsilon_2 \end{cases},$$
(11)
$$K_{TM} = \frac{Z^2 + 4}{Z^2 - 2'},$$

где для мод  $TM_{1n}$   $K_{TM} = \frac{2}{2}$ а для мод  $TE_{1n}$   $K_{TE} = 1$ .

Частотные зависимости резонанса, соответствующие модам TE11-TE13 и TM11-TM13, изображены на рис. с 6 по 11.



Рис.6. Частотные зависимости моды TE11

Альманах современной метрологии, 2017, № 12



Рис.7. Частотные зависимости моды ТЕ12



Рис.8. Частотные зависимости моды TE13



Рис.9. Частотные зависимости моды ТМ11



Рис.10. Частотные зависимости моды ТМ12



Рис.11. Частотные зависимости моды ТМ13

Радиус резонатора а и эксцентриситеты  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ , вычисленные по экспериментальным частотным зависимостям электромагнитного резонанса с учетом эллиптичности резонатора для различных мод, приведены в таблице 6.

Таблица 6

	- F1	- F1	
Мода	Радиус а, мм	ε <sub>1</sub>	ε2
TE11	49,9592882	0,001039	0,000506
TE12	49,9592767	0,001041	0,000513
TE13	49,9593019	0,001039	0,00052
TM11	49,9595051	0,001017	0,000506
TM12	49,9593300	0,001016	0,000507
TM13	49,9592899	0,001032	0,000509
Средн.	49,9592973	0,001031	0,00051
СКО	4,07.10-07	1,150.10-05	5,65.10-06

Радиус резонатора для различных мод электромагнитного резонанса

Максимальная неопределённость вычисления резонансной частоты типа A, рассчитанная из среднеквадратического отклонения (СКО) экспериментальных точек от аппроксимирующей зависимости, равна 0,05 млн<sup>-1</sup>. Радиус резонатора был вычислен для мод ТМ12, ТМ13, TE11-TE13 электромагнитного резонанса. Мода ТМ11 была исключена в соответствии с анализом, проведённым в [9] для резонатора из меди и эффекта, отмеченного в [25]. В расчётах использовали скорость света  $c_0=299792458 \text{ м}\cdot c^{-1}$  [6]. Усреднённый радиус составил 49,9592973 мм.

Неопределённость измерений радиуса резонатора составила 0,6 млн<sup>-1</sup>. Бюджет неопределённости электромагнитных измерений радиуса резонатора приведен в таблице 7.

Таблица 7

вюджет неопределенности измерении радиуса резонатора				
Источники и составляющие неопределённости	Стандартная неопределённость, млн <sup>-1</sup>			
Шумы сигнала, регистрируемые векторным ана- лизатором	0,050			
Расхождение значений радиуса для разных мод	0,407			
Суммарная стандартная неопределённость измерений радиуса <i>а</i>	0,81			
Суммарная стандартная неопределенность для <i>a</i> <sup>2</sup>	0,81			

Бюлжат наопрадананиюсти измараний ранииса раз

# Измерение частот акустического резонанса

Система измерения частотных зависимостей акустического резонанса состоит из конденсаторных микрофонов, смонтированных в резонаторе, генератора сигналов звуковой частоты АКИП 3418/1 и синхронного усилителя SR 830. Схема системы представлена на рис. 12.

![](_page_16_Figure_7.jpeg)

Рис. 12. Схема системы измерения частотных зависимостей амплитуды сигнала акустического давления 1 – микрофон-излучатель, 2 – микрофон-приёмник, 3 – персональный компьютер,

4-усилитель

Переменное напряжение от генератора подаётся на микрофон-излучатель, возбуждая акустические колебания. Сигнал с микрофона-приёмника усиливается предварительным усилителем, расположенным в вакуумной

камере, и подаётся на синхронный усилитель, синхронизируемый по генератору сигналов звуковой частоты. Генератор и синхронный усилитель управляются с персонального компьютера программой, обеспечивающей измерение частотных зависимостей акустического сигнала. При синхронизации генератора АКИП 3418/1 от опорного генератора FS 725 неопределённость задания частоты не превышает 0,00001 млн<sup>-1</sup>.

На основании анализа проведенного в [3], общее выражение для резонансной частоты с учётом взаимодействия между молекулами газа, теплообмена на границе газ-оболочка  $\delta_{\rm T}$ , взаимодействия газа с внутренней поверхностью резонатора  $l_{\rm B3}$ , колебаний оболочки резонатора и влияния трубок для ввода газа можно записать в следующем виде (12,13):

$$\tilde{f}_{0n}(p) = f_{0n}(p) \begin{bmatrix} 1 - \frac{\gamma - 1}{2a} \delta_{T} + \frac{\gamma - 1}{a} l_{B3} + \frac{\gamma - 1}{2a} \delta_{T,06} \frac{\lambda(p,T)}{\lambda_{06}} + \frac{pC_{06}}{1 - (f/f_{06})^2} + \delta_{Tp} \end{bmatrix},$$
(12)

где

$$\delta_{T}(p,T) = \frac{\lambda(p,T)}{\left[\pi\rho(p,T)C_{p}(p,T)f\right]},$$

$$l_{B3}(p,T) = \frac{\lambda(p,T)(2-h)}{ph} \sqrt{\frac{\pi MT}{2R}},$$
(13)

*f*<sub>об</sub> – резонансная частота колебаний стенок (оболочки) резонатора; Соб – коэффициент, определяемый свойствами материала и размерами резонатора; слагаемое  $\delta_{\rm TP}$  учитывает влияние трубок для ввода и вывода гелия из резонатора; резонансная частота  $f_{0n}(p)$  учитывает зависимость от давления р, обусловленную только взамодействием между молекулами газа \_  $\lambda(p,T)$ теплопроводность газа,  $\rho(p,T)$ плотность газа,  $C_{p}(p,T)$  – теплоемкость газа при постоянном давлении, h – коэффициент проникновения тепла в оболочку, аккомодации,  $\delta_{T,o\delta}$  – глубина λ<sub>об</sub> – теплопроводность оболочки.

Резонансная частота колебаний стенок оболочки резонатора  $f_{ob}$  рассчитывается, как корень уравнения (14):

 $[(qA^{2} - 1)(qB^{2} - 1) + AB]tg(B - A) - (1 + qAB)(B - A) = 0, (14)$ где q =  $\frac{1}{2}\frac{1-\nu}{1-2\nu}$ , A =  $\frac{2\pi f_{06}a}{u_{06}}$ , B =  $\frac{2\pi f_{06}b}{u_{06}}$ ,  $\nu$  – коэффициент Пуассона для материала оболочки, а и b – внутренний и внешний радиусы оболочки соответственно,  $u_{06}$  – скорость звука в материале оболочки, вычисляемая по формуле (15):

$$u_{00} = \sqrt{\frac{Y(1-\nu)}{\rho_{00}(1+\nu)(1-2\nu)}},$$
(15)

где Y – модуль Юнга материала оболочки,  $\rho_{ob}$  - плотность материала оболочки.

Измерения частотных зависимостей акустического сигнала проведены при давлении газообразного гелия в резонаторе в диапазоне 100–550 кПа с интервалом 25 кПа для мод (0,2) – (0,6). При каждом фиксированном давлении измеряли частотную зависимость в диапазоне  $f_{0n} \pm 3g$  с шагом 3g/50. Измерения производили в режимах увеличения и уменьшения частоты с последующим усреднением.

Зависимость комплексного акустического сигнала I(f) от частоты f аппроксимируется следующей функцией (16):

$$I(f) = Af / (f^{2} - F_{a}) + B + Cf + Df^{2}, \qquad (16)$$

где  $F_a = f_a + ig_a$  – комплексная резонансная частота;  $f_a$  – резонансная частота;  $g_a$  – полуширина резонансной кривой; А, В, С, D – комплексные константы функции. Параметры  $f_a$ ,  $g_a$ , A, B, C, D определяются методом наименьших квадратов. Учитывая, что параметры A, B, C, D являются комплексными числами, полное число варьируемых параметров равно 10. Цель аппроксимации – определить величины  $f_a$ ,  $g_a$  из аппроксимации по формуле (9) с минимальной неопределённостью.

На рис. 13 представлены частотные зависимости амплитуды и фазы акустического сигнала для моды (0,4) при давлении 525 кПа.

![](_page_18_Figure_8.jpeg)

Рис.13. Частотные зависимости амплитуды и фазы акустического сигнала для моды (0,4) при давлении 525 кПа

Уровень шума, определяемого как разность между амплитудой измеренного сигнала и амплитудой, полученной по формуле (9), показан на рис. 14.

![](_page_19_Figure_1.jpeg)

Рис.14. Уровень шума акустического сигнала для моды (0,4) при давлении 525 кПа

Отношение сигнал/шум более 1000 при давлении 525 кПа. При уменьшении давления отношение сигнал/шум уменьшается и при давлении 100 кПа становится порядка 350. Неопределенность типа А при этом увеличивается с 0,0846 млн<sup>-1</sup> до 0,25 млн<sup>-1</sup>.

Экспериментально полученные зависимости резонансной частоты акустического резонанса  $f_{a(l,n)}$  от давления p с учётом формулы (2) аппроксимируются следующим выражением (17):

$$u_s^2 = {A_{-1}}/{p} + A_0 + A_1 p + A_2 p^2,$$
(17)

где  $A_0 = \lim_{p\to 0} u_s(p)^2$ ;  $A_1, A_2$  – нормированные вириальные коэффициенты для скорости звука; наличие коэффициента  $A_{-1}$  вызвано присутствием второго слагаемого в (7), учитывающего взаимодействие газа со стенками резонатора как 1/р.

Принимая во внимание, что коэффициент аккомодации h изменяется в широких пределах в зависимости от свойств материала оболочки и обработки поверхности резонатора, было определено его значение для используемого резонатора. Сопоставив (10) с теоретической зависимостью, выраженной формулами (7) и (8), сравнив слагаемые с зависимостью 1/р и исключив слагаемое  $A_{2p_2}$  в силу малости  $A_2$ , аналогично подходу в [2, 4] получим следующее выражение (18):

$$h = 2 \left[ 1 + \frac{A_{-1}}{A_0} \frac{a}{2\lambda(\gamma - 1)} \sqrt{\frac{2R}{\pi MT}} \right].$$
(18)

Значения h, вычисленные по (11) для мод (0, 2) – (0, 6), приведены в таблице 8.

Таблица 8	3
-----------	---

Мода	h
04	0,6792
05	0,6813
06	0,6649
Среднее	0,675
СКО	0,009

Среднее значение и СКО согласуются с значениями, полученными в предыдущей работе [12], h = 0.65 с неопределённостью 0.03. Далее с учётом найденного h и  $A^{-1}$  определим  $A_0$ ,  $A_1$ ,  $A_2$  для каждой моды.

Вычислим среднее значение и СКО резонансной частоты и скорости звука при разных значениях давления, при которых проведена серия измерений. На рис. 15 представлены относительные отклонения измеренной скорости звука  $(u_{9}^{2} - u_{an}^{2})/u_{an}^{2}$  от кривой аппроксимации для мод (0, 2) - (0, 6).

![](_page_20_Figure_5.jpeg)

Рис.15. Зависимости, млн<sup>-1</sup> для мод (0, 2) – (0, 6); вертикальными линиями показано СКО

Серия измерений проведена в июне-августе 2017 г., для каждой моды было выполнено 150 измерений резонансной частоты при 17 значениях давления.

Также для мод (0, 2) - (0, 6) было исследовано отличие параметра  $g_T = g_{TBL} + g_b$ , теоретически рассчитанного по формулам (19) из [3] от определённого экспериментально  $g_9$ :

$$g_{TBL} = f(\frac{\gamma - 1}{2a}\delta_{T} + \frac{\gamma - 1}{2a}\delta_{T,06}\frac{\lambda(p,T)}{\lambda_{06}}), \qquad (19)$$

$$g_{b}(p,T) = \frac{\pi^{2}}{u(p,T)^{2}} \left[ \frac{4}{3} \delta_{B}(p,T)^{2} + (\gamma - 1) \delta_{T}(p,T)^{2} \right] f^{3},$$

где  $\delta_{\rm B}$  – глубина вязкого проникновения.

Зависимость превышения измеренной полуширины частотных зависимостей акустического резонанса над расчётной  $2(g_3 - g_T)/f$  от давления показана на рис. 16.

![](_page_21_Figure_7.jpeg)

Рис.16. Зависимость превышения измеренной полуширины над расчетной  ${}^{2(g_{\mathfrak{z}} - g_{\mathfrak{T}})}/f$ от давления р для мод (0, 2) - 1; (0, 3) - 2; (0, 4) - 3; (0, 5) - 4; (0, 6) - 5

Для мод (0,2) и (0,3) превышение измеренной полуширины больше, чем для мод (0,4) - (0,6). Это связано с тем, что резонансная частота для моды (0,2)  $f_{a(0,2)}\Big|_{p=0} = 13,920$  кГц и моды (0,3)  $f_{a(0,3)}\Big|_{p=0} = 23,932$  кГц близка к

резонансной частоте оболочки  $f_{ob}$ , расчётное значение для  $f_{ob} \approx 19$  кГц. Третье слагаемое в (7) учитывает влияние оболочки, если  $f_{0n}$  и  $f_{ob}$  сопоставимы.

В дальнейшем при определении постоянной Больцмана моды (0, 2) и (0, 3) были исключены до проведения дополнительного анализа.

В таблице 9 представлены коэффициенты  $A_0$  и скорость звука  $u_s$ , полученные для мод (0, 2) - (0, 6).

Таблица 9

Коэффициенты $A_0$ , скорость звука $u_s$	и вириальные коэффициенты $\beta_A$ и	И
<b>У</b> лля мол ((	(2) - (0.6)	

Мода	$A_0$	<i>u<sub>s,0</sub> м/с</i>	β <sub>A</sub>	Ϋ́A
(0,4)	945710,1824	972,4764	$2,2255 \cdot 10^{-5}$	$0,02 \cdot 10^{-12}$
(0,5)	945710,0444	972,4762	$2,2257 \cdot 10^{-5}$	$0,55 \cdot 10^{-12}$
(0,6)	945710,3105	972,4764	$2,2259 \cdot 10^{-5}$	$0,06 \cdot 10^{-12}$
среднее	945710,1719	972,4763	$2,2257 \cdot 10^{-5}$	$0,2 \cdot 10^{-12}$

Средняя скорость звука в гелии, вычисленная по трем модам (0,4) - (0,6)  $u_{s,0} = 972,4763 \text{ м}\cdot\text{c}^{-1}$ , совпадает со значением 972,4765 м $\cdot\text{c}^{-1}$  из [8, 9]

Второй акустический вириальный коэффициент, найденный из коэффициента  $A_1$  по трем модам, составляет  $\beta=2,2259\cdot10^{-5}\pm2,0\cdot10^{-7}$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup> и также совпадает с данными [8, 9]. Третий вириальный коэффициент для звука, вычисленный из  $A_2$ , также совпадает с представленным в [8, 9], однако неопределённость, с которой он рассчитан, больше, так как измерения производили при предельном давлении 550 кПа и меньшем радиусе резонатора, чем в [9]. Давление гелия в резонаторе измеряли прецизионным измерителем давления РАСЕ 1000, погрешность которого заявлена производителем как 0,005 % от верхнего предела измерения, т.е. 35 Па для датчика с верхним пределом 0,7 МПа.

Неопределённость вычисления  $f_{0n}^{2}$  типа А составляет 0,50 млн<sup>-1</sup>. Бюджет неопределённости акустических измерений представлен в таблице 10.

#### Таблица 10

Источники и составляющие неопределён-	Стандартная
ности	неопределённость, млн <sup>-1</sup>
Неопределённость вычисления f <sub>0n</sub> <sup>2</sup> типа А	0,50
Давление	0,10
Коэффициент аккомодации h	0,70
Расхождение мод акустического резонанса	0,14
Суммарная стандартная неопределённость акустических измерений f <sub>0n</sub> <sup>2</sup>	0,77

Бюджет неопределённости акустических измерений

Расчёт универсальной газовой постоянной R постоянной Больцмана  $k_B$  по результатам измерений. Из найденных выше коэффициентов  $A_0$  находим R и  $k_B$  для мод (0,4) - (0,6).

В таблице 11 приведены рассчитанные по (12) значения R и  $k_B$  для каждой моды и отклонения  $\Delta k_B$  по модам от значения, представленного в СОДАТА 2014 [6].

Таблица 11

Рассчитанные значения k <sub>B</sub>					
Мода	R, Дж·моль <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$k_B$ , Дж·K <sup>-1</sup>	$\Delta k_B$ , млн $^{-1}$		
04	8,3144709	$1,3806504 \cdot 10^{-23}$	1,33		
05	8,3144697	$1,3806502 \cdot 10^{-23}$	1,19		
06	8,3144721	$1,3806505 \cdot 10^{-23}$	1,47		

Для мод с (0,4) - (0,6) Средние значения  $k_B = 1,3806504 \cdot 10^{-23}$  Дж·К<sup>-1</sup> R = 8,3144709 Дж моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>. Относительное отклонение от рекомендованных СОДАТА  $k_B = 1,38064852 \cdot 10^{-23}$  Дж·К<sup>-1</sup> R = 8,3144598 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> составляет 1,33 млн<sup>-1</sup>.

Бюджет неопределённости для *k*<sub>*B*</sub> представлен в таблице 12.

Таблица 12

вюджет неопределенности измерении постоянной вольцмана				
Источники и составляющие неопреде-	Суммарная неопределён-			
лённости	ность, млн <sup>-1</sup>			
Температура Т	0,70 (см. табл.3)			
Молярная масса М	0,30 (см. табл.5)			
Радиус резонатора а <sup>2</sup>	0,82 (см. табл.7)			
Резонансная частота акустических колебаний $f_{(l,n)}^{2}$	0,77 (см. табл.10)			
Суммарная стандартная неопределён- ность измерений <i>k</i> <sub>B</sub>	1,42			

Бюджет неопределённости измерений постоянной Больцмана

На рис. 17 представлены сводные данные по определению постоянной Больцмана различными методами в ведущих метрологических институтах за последние годы [11], а также значение, полученное в данной работе. Поскольку относительная стандартная неопределенность  $N_A = 6,022\,140\,857\cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> составляет  $1,2\cdot10^{-8}$ , что существенно меньше чем 1,42 млн<sup>-1</sup>, неопределенность R такая же как и  $k_B$ .

Значение постоянной Больцмана, определённое во ВНИИФТРИ, соответствует данным других метрологических организаций. В дальнейшем планируется совершенствование аппаратуры и ввод её в состав ГЭТ 35-2010.

![](_page_25_Figure_1.jpeg)

Рис.17. Сводные данные по определению постоянной Больцмана

Пересчет метрологических характеристик аппаратуры, полученных при выполнении ОКР «Кельвин-2б», дает значение стандартной неопределенности воспроизведения единицы температуры 0,39 мК при температуре 273,16 К, что заметно меньше чем 0,5 мК по требованиям Консультативного Комитета по термометрии (ККТ) при МБМВ для реализации нового определения кельвина.

Авторы выражают благодарность В.Г. Кытину и Г.А. Кытину за значительный вклад в разработку конструкции и сборку экспериментальной установки и, отдельно, Г.А. Кытину за предварительные исследования долговременной стабильности и калибровку термометров сопротивления в тройной точке воды, а также Б.В. Юрьеву и А.С. Дойникову за участие в обсуждении результатов.

Дата получения статьи в редакцию 23.08.2017.

## Литература

- Michael R. Moldover. Optimizing Acoustic Measurements of the Boltzmann Constant. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899-8360, USA (Published in Comptes Rendus Physique 10, 815-827 (2009).
- Benedetto G., Gavioso R. M., Spagnolo R., Marcarino P., A Merlone. Acoustic measurements of the thermodynamic temperature between the triple point of mercury and 380K // Metrologia. 2004, v. 41, p. 74–98.
- Moldover M. R., Trusler J. P.M., Edwards T.J., Mehl J.B., Davis R.S. Measurement of the Universal Gas Constant R Using a Spherical Acoustic Resonator // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol, 1988. v. 93, p. 93–173.
- Pitre L., Sparasci F., Truong D., Guillou A., Risegari L., Himbert M.E. Measurement of the Boltzmann Constant kB Using Quasi-Spherical Acoustic Resonator // Int. J. Thermophys, 2011, v. 32, p. 1825–1886.
- Podesta M. Underwood R., Sutton G., Morantz P., Harris P., Mark D.F., Stuart F.M., Vargha G., Machin G. A low-uncertainty measurement of the Boltzmann constant // Metrologia, 2013, v. 50, p. 354–376.
- 6. Peter J. Mohr, David B. Newell, Barry N. Taylor, CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants:2014 (2015).
- 7. Moldover M.R., Gavioso R.M., Mehl J.B., Pitre L., Podesta M., Zhang J.T. Acoustic gas thermometry // Metrologia, 2014, v. 51, p. R1–R19.
- Pitre L. Determination of the boltzman constant constant k from the speed of sound in helium gas at the triple point of water // Metrologia, 2015, v. 52, p. S263–S273.
- 9. Gaviosso R.M. A determination of the molar gas constant R by acoustic thermometry in helium // Metrologia, 2015, v. 52, p. S274–S304.
- 10. James B Mehl Second-order electromagnetic eigenfrequencies of a triaxial ellipsoid // Metrologia, 2009, v. 46, p. 554–559.
- 11. Gaviosso R.M. Acoustic Gas Thermometry // 28th Meeting of the Consultative Committee for Thermometry (CCT), BIPM, 2017.
- 12. С.М. Осадчий, Б.Г. Потапов, К.Д. Пилипенко, Э.Г. Асланян, А.Н. Щипунов. Измерение постоянной Больцмана в квазисферическом акустическом резонаторе ,Измерительная техника, №7, 2017г., с. 8-13.
- 13. James B. Mehl Acoustic Eigenvalues of a Quasispherical Resonator: Second Order Shape Perturbation Theory for Arbitrary Modes. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology Volume 112, Number 3, May-June 2007.
- 14. Astrov D.N., Korostin S.V., Polunin S.P. A valve for precise gas measurements. Instruments and Experimental Techniques, v. 37, p 509-510, 1994.

- E.F. May, L. Pitre, J.B. Mehl, M.R. Moldover, J.W. Schmidt. Quasi-spherical cavity resonators for metrology based on the relative dielectric permittivity of gases // Review of scientific instruments, 2004, v. 75, p. 3307-3317.
- 16. В.Г. Кытин, Г.А. Кытин. Анализ формы частотных зависимостей акустического сигнала при определении термодинамической температуры. Измерительная техника, 2016, № 1, с 43-45.
- 17. J.B Mehl, M.R Moldover, L. Pitre. Designing quasi-spherical resonators for acoustic thermometry / // Metrologia, 2004, v. 41, p. 295–304.
- Lin H. Improved determination of the Boltzmann constant using a single, fixed-length cylindrical cavity / X.J. Feng, K.A. Gillis, M. R. Moldover, J.T. Zhang, J.P. Sun, Y.Y. Duan // Metrologia, 2013, v. 50, p. 417.
- 19. Guianvarc' C., Gavioso R.M., Benedetto G., Pitre L., Bruneau M. Characterization of condenser microphones under different environmental conditions for accurate speed of sound measurements with acoustic resonators // Review of scientific instruments, 2009, v. 80, p. 074901(1-10).
- 20. Sutton G., Underwood R., Pitre L., de Podesta M., Valkiers S. Acoustic Resonator Experiments at the Triple Point of Water: First Results for the Boltzmann Constant and Remaining Challenges // International Journal of Thermophysics, 2010, v. 31, p. 1310–1346.
- Zhang J.T.Progress Toward Redetermining the Boltzmann Constant with a Fixed-Path-Length Cylindrical Resonator / H. Lin, X.J. Feng, J.P. Sun, K.A. Gillis, M.R. Moldover, Y.Y. Duan // Int. J. Thermophys, 2011, v. 32, p. 1297-1329.
- 22. Laurent Pitre, Dominique Jouin, Fernando Sparasci. Quasi spherical sphere VNIIFTRI 1. Сопроводительная документация к резонатору, 2015.