



Matti Krusius och Gösta Ehnholm rapporterar om extremt noggranna temperaturmätningar, vilka har gjort det möjligt att låsa Boltzmanns konstant till ett fixt värde. Detta har i sin tur blivit en del av mätsystemens revision och ligger nu till grund för definitionen av enheten kelvin.



Matti Krusius

är professor emeritus vid Aalto-universitets institution för teknisk fysik. Hans forskningsområde är lågtemperaturfysik och kryogenik, där hans huvudsakliga intresse är supraledare och speciellt heliums superfluider.



Gösta Ehnholm

är docent och äldre rådgivare vid Aalto-universitets institution för neurovetenskap och biomedicinsk teknik. Han har forskat i kryogenik och arbetat som industriell utvecklingschef för bl.a. MRI och ultraljudsterapi, senast vid Philips Medical.

Tavlan "föreläsningen av Sir James Dewar över vätskeformig väte en fredagskväll 1904 vid The Royal Institution i London" är målad av Henry Jamyn Brooks. Se bilden i sin helhet på sid 131.

Temperaturskalan och Boltzmanns konstant

Det nyaste systemet av mått och massa grundar sig på naturkonstanterna, som skall vara sinsemellan kompatibla. Ett exempel är Boltzmanns konstant k_B , som anger tätheten av den termiska energin $k_B T$. För att uttrycka basenheten T , absoluta temperaturen i kelvin, behöver man en internationell överenskommelse för temperaturskalan. Skalan har definierats med hjälp av fixpunkter, som är temperaturer för olika fastransformationer. Speciellt viktig har varit trippelpunkten av vatten vid 273,16 K. Fixpunkttemperaturerna fastställer den *internationella temperaturskalan ITS* inom *SI-systemet* (*Système international d'unités*). Temperaturmätningen grundar sig på fysikaliska lagar och på egenskaper hos lämpliga termometriska material som har valts för att fastslå temperaturskalan. För att bestämma Boltzmanns konstant har nya precisionsmetoder utvecklats under de senaste årtiondena. Exempel är olika arter av gastermometri, som baseras på den allmänna gaslagen, samt termiska bruset av elektriska laddningsbärare. Med dessa medel har det blivit möjligt att fixera värdet av Boltzmanns konstant med en relativ osäkerhet av $\Delta k_B/k_B \lesssim 10^{-6}$ (± 1 ppm). Från och med år 2019 ersatte det fixerade värdet $k_B = 1,380\,649 \times 10^{-23}$ J/K definitionen av en grad kelvin.

Historia

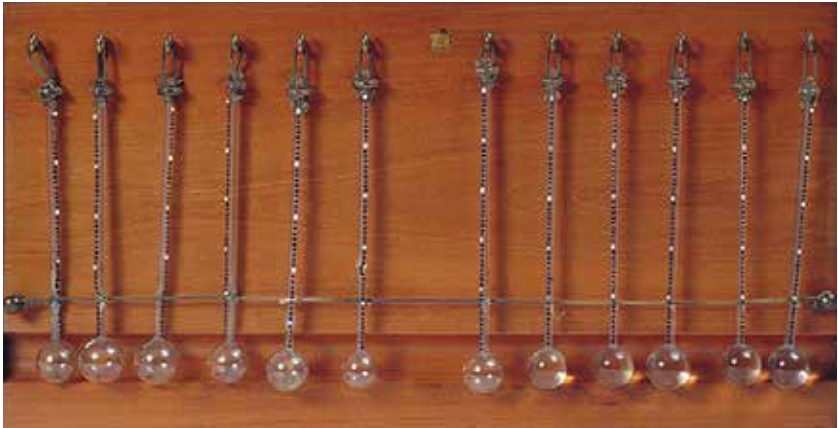
Människan har sedan urminnes tider sysslat med mätning och måttenheter. Är det lika kallt eller varmt idag som igår? Temperaturen är en viktig storhet som reglerar vårt dagliga liv, därför behöver vi en termometer som kan visa temperatur, till exempel genom höjden på en kvicksilverpelare eller läget på en visare. Re-

sultatet kan beskrivas med ord, som kallt, varmt, hett. En mer exakt tolkning är att ge resultatet som ett tal, på samma sätt som t.ex. för vikt och längd. Detta kräver en överenskommelse om en skala. Därför skapades *Système international d'unités* (SI-systemet), vars ursprung härstammar från den franska revolutionen: Då gjorde man t.ex. en prototyp för vikt. Med hjälp av denna kunde man fastställa att man hade fått rätt mängd bröd av torghandlaren. De exakta värdena för storheterna har sedan dess kontinuerligt preciserats.

Antagligen gjordes de första dagliga meteorologiska observationerna, som berodde på faktiska mätningar, under Medici-tiden i Toscana från 1654 till 1667 [1]. Galileo Galilei upptäckte, enligt honom själv, ca. 1593 hur man konstruerar ett termoskop, med vilket man kunde jämföra vilket av två objekt som var varmare, men som inte var lämpligt för nyttiga kvantitativa observationer. Den första verkliga termometern, som inte samtidigt var en barometer, och som hade färgad alkohol i ett slutet glaströr, sägs ha utvecklats 1654 av storhertig Ferdinando II de' Medici di Toscana (Figur 1).

Temperaturmätning med exakta och jämförbara värden blev till 1714 när tysken Daniel Fahrenheit utvecklade kvicksilvertermometern med en fast skala som han sedermera 1724 standardiserade till den form som vi nu känner som fahrenheitskalan. Celsiusskalan med "centigraderingen" infördes litet senare 1743 av den svenske astronomen Anders Celsius. Den använder två fixpunkter eller fastransformationer, fryspunkten $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ och kokpunkten $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ av rent vatten under normalt tryck. Celsiusskalan är praktisk för dagligt bruk, men i fysikens värld är det den absoluta temperaturen som gäller.

Den fysikaliska interpretationen av temperaturen, dvs. övergången från den vardagliga temperaturen till den absoluta temperaturen och dess fysikaliska tolkning, blev till endast småningom. Begreppet den absoluta nollpunkten dök upp som ett vetenskapligt forskningsresultat redan 1695 när fransmannen Guillaume Amontons konstaterade att extrapolationen av utslaget för hans luftgastermometer pekade på att dess volym skulle gå till noll vid tillräcklig avkylning, en temperatur som skulle motsvara nu för tiden ungefär $-240\text{ }^{\circ}\text{C}$. Denna observation bekräftades under senare år av många forskare, bland annat Jacques Charles under 1780-talet och Joseph Gay-Lussac 1802. Argumenteringen verkade osäker för man antog att, även om luften förhöll sig som en så



Figur 1. Termometrar från andra hälften av 1600-talet i Galileomuséets samlingar i Florens. Avståndet mellan de vita fläckarna motsvarar ungefär tio graders temperaturskillnad, medan avståndet mellan de svarta fläckarna är en tiondel av detta. Bild: Museo Galileo, Firenze. Foto: Franca Principe.

kallad ”permanent gas” vid dåtida laboratorieförhållanden, så var det troligt att den inte skulle fortsätta sitt elastiska tillstånd till den extrapolerade nollpunkten.

Ett stort inflytande i diskussionen hade William Thomson [2], som i sin utredning 1848 över temperaturen förklarade dess samband med värme, som absorberas av materien, och mekaniskt arbete, såsom man utövar för att lyfta ett kilogram till en meters höjd. Hans syn på den absoluta temperaturen fann växande godkännande, i synnerhet som han under sina senare år blev en av de mest betydande brittiska fysikerna, bättre känd med sitt adlade namn Lord Kelvin. Numera placeras den absoluta nollpunkten till $-273,15^{\circ}\text{C}$.

Tävlan mot den absoluta nollpunkten

Under första hälften av 1800-talet upptäckte man att många olika gaser övergick i vätskeform då man kylde dem. Detta påvisade bland andra den brittiska fysikern och universalsnillet Michael Faraday. Det fanns också många gaser som han inte kunde kondensera med då kända metoder, genom att kyla dem i ett bad av eter under högt tryck. Till dem hörde vanliga gaser som kolmonoxid (som kräver -78°C), metan (-164°C), syre (-183°C), kväve (-196°C) och väte (-253°C). Dessa kände man som ”permanenta gaser”.

Vid denna tid experimenterade James Joule med en termodynamisk process som nu bär hans namn ("Joule expansion") och som William Thomson blev intresserad av. Samma funktionsprincip används för kylning i många kylskåp. År 1852 utarbetade Thomson en termodynamisk förklaring för kylningseffekten och förklarade att expansionsmetoden kunde man använda för att kondensera permanenta gaser. Kännedomen om Joule-Thomson-kylning gav upphov till lågtemperaturfysiken och tidsperioden blev senare känd som "tävlan mot den absoluta nollpunkten".

1877 lyckades Louis Cailletet, och oavhängigt Raoul Pictet, tillverka en dimma av små droppar syre. Deras metod var att låta förkyld gas under 300 atm tryck expandera genom en smal ventil. Genom att förbättra tekniken och apparaturen blev det sedan 1883 möjligt för Zygmunt von Wroblewski och Karol Olszewski att producera syre i vätskeform i ett provrör. Samma teknik kunde de sedan använda för kväve och kolmonoxid, men vätet behöll alltså sitt epitet som permanent gas. Ännu 1895 gjorde Olszewski i Krakow ett försök, men förgäves. Det var den holländske teoretikern Johannes van der Waals som i sin doktorsavhandling 1873 framlade den första modellen för tillståndsekvationen av en reell gas med interpartikelväxelverkan (faktaruta 1). Med hjälp av van der Waals ekvation kan man visa att det för varje gas finns en maximal så kallad inversionstemperatur, som anger den översta gränsen för den temperatur där JT-processen resulterar i kylning. För kväve är gränsen 350 °C, men för väte blir JT-processen för kylning mera svårtillgänglig, då det krävs en utgångstemperatur på -71 °C.

Olszewskis konkurrent i tävlan mot den absoluta nollpunkten var James Dewar i London. Han hade infört användningen av vakuumisolerade termosflaskor för att bevara och hantera gaser i vätskeform. I lågtemperaturlaboratoriet kallas ett sådant kärl ännu idag "dewar". År 1898, utrustad med en sådan blev det möjligt för Dewar att kondensera väte, vilket han gjorde även i ett berömt möte av Royal Society 1904, med medlemmarna som åskådare (se vinjettbilden). Kokpunkten av väte är 20 K och redan samma år nådde Dewar 14 K, där väte fryser till fast form. Det gjorde han genom att minska ångtrycket inom gasfasen ovanför vätskan med en vakuumpump.

En parallell utveckling var upptäckten av ädelgaserna, där utforskningen i första hand gjordes av den brittiska fysikern William Ramsay. År 1869 hade man hittat en ny absorptionslinje i solens

Faktaruta 1 – Virialkoefficienterna

I termodynamikens historiska utveckling har den enkla idealgaslagen spelat en stor roll. Ändå blev det redan tidigt klart att när temperaturen sänks och närmar sig kondensation av en reell gas blir växelverkan mellan gasatomerna påtagliga och idealgaslagen inexakt. Virialexpansionen var en av de första metoderna för att inkludera korrekteringsstermer i gaslagen.

Antagligen var det Kamerlingh Onnes 1902 som först införde korrekationer i form av en serieutveckling som funktion av partikeltätheten. Man kan antingen bestämma de första koefficienterna från mätningar eller fastställa deras värden från beräkningar baserade på mikroskopiska modeller. Analysen utgår från en beräkning av växelverkan mellan två atomer som funktion av deras avstånd. Första virialkoefficienten A_1 beror på den attraktiva två-partikelväxelverkan, medan A_2 innebär både två- och tre-partikelväxelverkan. Den enklaste modellen som tillåter en uppskattning av koefficienterna A_1 och A_2 är den så kallade van der Waals gasen för vilken Johannes van der Waals presenterade de första analyserna i sin doktorsavhandling från år 1873.

Den enklaste modellen för växelverkan $U(r)$ mellan två gasatomer som funktion av deras avstånd r består av den så kallade hard-core-repulsionen för distanser $r < r_0$, där atomerna inte är tillåtna, $U(r) \rightarrow \infty$, och av van der Waals attraktionen för $r > r_0$, som har kort räckvidd med ett brant distansberoende: $U(r) = -u_0 (r/r_0)^6$.

Virialexpansionen är tillståndsekvationen för virialgasen i serieform,

$$\frac{p}{n k_B T} = 1 + A_1 n + A_2 n^2 + \{n^3\} \quad , \quad (1)$$

där koefficienterna A_i kan uträknas t.ex. med hard-core modellen.

Enligt van der Waals skrivs tillståndsekvationen för en mol gas i följande form:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad , \quad (2)$$

var $V_m = V/N$ är molvolymen och N antalet mol. Konstanten a representerar gaspartiklarnas attraktion, som förorsakar en extra reduktion av gastrycket. Konstanten b härleds i sin tur från hard-core-repulsionen: b representerar den andel av molvolymen som är utesluten från det som finns kvar för partiklarnas termiska rörelse: därmed är denna volymminskning proportionell mot hard-core-volymen $= (4/3) \pi r_0^3$. Om man utvecklar $(1 - bn)^{-1}$ i ekvation (2) som funktion av partikeltätheten $n = N/V$ till binominalserie, så får van der Waals-ekvationen samma form som virialexpansionen (1),

$$\frac{p}{n k_B T} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) n + \frac{1}{2} b^2 n^2 + \{n^3\} \quad . \quad (3)$$

Virial koefficienterna för van der Waals gasen är således $A_1 = b - a/(RT)$ och $A_2 = b^2/2$. Virialkoefficienter för olika gaser, som har bestämts genom att anpassa till experimentella resultat hittas i tabeller.

spektrum som motsvarade ett obekant element och fick namnet helium. 1895 lyckades Ramsay isolera heliumgas från mineralen pechblände, där den ansamlas genom radioaktivt sönderfall som alfapartiklar. Övriga ädelgaser destillerades så småningom från flytande luft eller naturgas från olika källor. Nu gällde det att bestämma deras kok- och fryspunkter.

Helium var ett särskilt fall: Olszewski försökte kondensera helium, men lyckades inte. Inte heller Dewar; han gjorde flera försök under följande år, men det visade sig att hans tekniska beredskap inte var tillräckligt utvecklad för dessa krävande undersökningar. Det var först Heike Kamerlingh Onnes, en professor och kollega till van der Waals vid Leiden universitetet, som bemästrade de tekniska kraven och 1908 kondenserade heliumgasen till vätska vid 4,2 K och normalt tryck. Genom att minska ångtrycket över heliumvätskan med en vakuumpump kylde han den till ungefär 1,5 K, vilket stod sig som rekord för låga temperaturer i tre decennier. Med dessa prestationer inledde han en ny epok i den kryogeniska tekniken och framförallt i lågtemperaturfysiken. Det var Kamerlingh Onnes själv som lade grundstenarna genom att upptäcka supraledningsfenomenet och de första indikationerna



Figur 2. Professorerna Kamerlingh Onnes och Johannes van der Waals i lågtemperaturlaboratoriet vid Leiden universitetet. Året är 1913 när Kamerlingh Onnes belönades med Nobelpriset för sina forskningar vid låga temperaturer som hade lett till kondensation av helium. Kollegan van der Waals hade fått sitt Nobelpris 1910 för utvecklingen av tillståndsekvationen för gaser och fluider.

Bild: Wikimedia commons, Public Domain, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=47277>

av det supraflytande tillståndet, de viktigaste och totalt oväntade företeelserna i det nya temperaturområdet man uppnått. För upptäckten av heliumvätskan belönades han med Nobelpriset 1913. Ett betydligt lägre temperaturrekord av 0,25 K nåddes först 1933 då W.F. Giaouque och D.P. MacDougall införde en ny kylningsmetod som kallas adiabatisk demagnetisering.

Den ständiga processen att revidera temperaturskalan

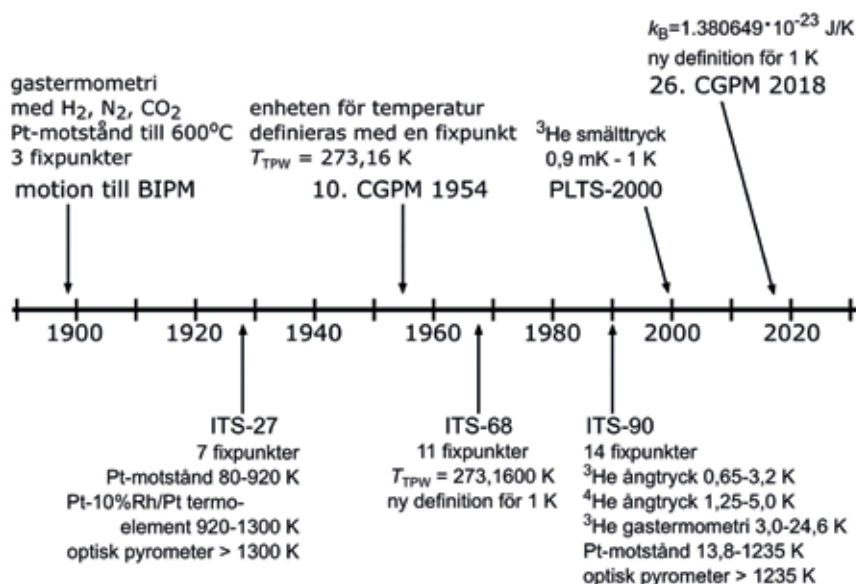
Sedan 1889 har det funnits ett internationellt behov att göra överenskommelser om hur bland annat temperaturmätningen skall ske och vilken noggrannhet som måste uppnås. Forskare och byråkrater från olika länder har församlats i konferenser, som kallas *Conférence Générale des Poids et Mesures (CGPM)* och organiseras av *Bureau Internationale des Poids et Mesures (BIPM)* i Paris. I dessa möten har gamla ordningar reviderats, nya konventioner har införts som motsvarar mera avancerade tekniska beredskap, och rekommendationer har förberetts för forskare om nya behov för kalibrering.

Bland dessa forskningsuppdrag är ett viktigt och alltid aktuellt område den internationella temperaturskalan. Ofta är det inte temperaturen i sig som det gäller utan de processer som behövs för standardisering av mätningssinstrument eller mätningssprocesser och deras kalibrering. Målsättningen är att mätningarna följer standardiserade överenskommelser och är reproducerbara var och när som helst. Figur 3 specificerar typiska åtgärder som överenskommelserna har omfattat med åren.

Bland rekommendationerna för temperaturkalibrering är t.ex. beslutet från 1954 att den viktigaste termodynamiska fixpunkten, trippelpunkten T_{TPW} av rent vatten, ligger vid exakt 273,1600 K. Denna fixpunkt används för kalibrering och också som den temperatur där värdet av Boltzmanns konstant ska bestämmas. Samtidigt har denna överenskommelse gett en ny definition för en kelvin. Definitionen ”rent vatten” fick också en ny betydelse i resolutionen från 2005, där kraven för vattnets isotopiska komposition klarlagdes. När det krävs allt större noggrannhet blir specificeringarna mera ingående och komplicerade.

SI-systemet

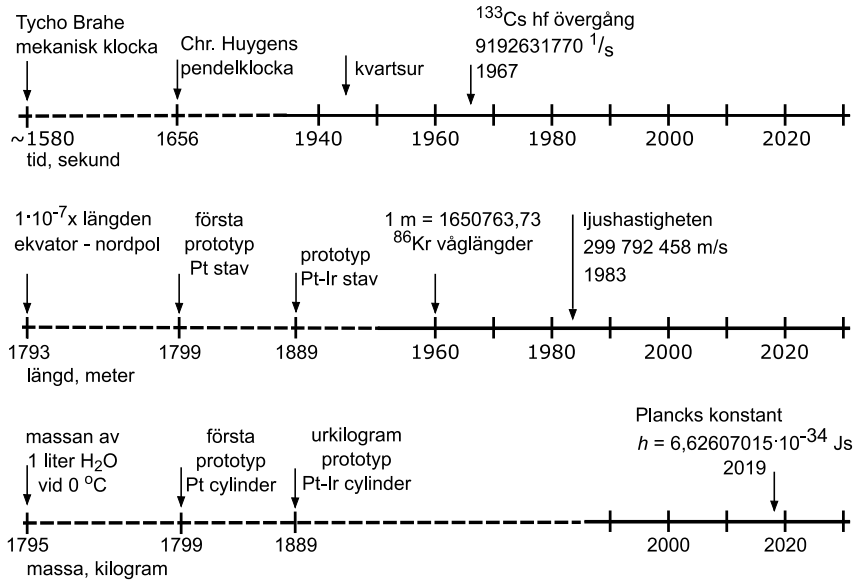
Strävandet att standardisera temperaturmätning är bara ett av uppdragen inom SI-systemet vars utveckling överses av BIPM. Fi-



Figur 3. Tidslinjen för de viktigaste åtgärderna för att fixera den internationella temperaturskalan ITS som överses av Conférence Générale des Poids et Mesures (CGPM). Skalan är baserad på internationella överenskommelser om vilka fixpunkter som ska användas för kalibrering och deras värden, samt mätningsteknikerna och analytiska formuleringar för en slät och kontinuerlig interpolation av mätvärdet som funktion av temperaturen.

Figur 4 visar några tidpunkter då banbrytande reformer tagits i bruk inom SI-systemet, genom internationella avtal om förhållanden och värden mellan de fysikaliska basenheter. Den ursprungliga tankegången vid slutet av 1700-talet var att jämföra basenheter med naturvärden, såsom till exempel att 1 kg är lika med massan av en liter vatten. För att kontrollera noggrannheten måste temperaturen, lufttrycket, litermättet, vattnets renhet osv. specificeras. Dessa kvalificeringar antyder var svårigheterna ligger hos en sådan definition.

Under franska revolutionen införde man därför en speciellt framställd prototyp för kilogrammassan, en artefakt som var en cylinder av platina och som förvarades i Paris. Problemet var nu att om man ville ha exakt visshet om kilogrammassan så måste man resa till Paris och jämföra sitt eget duplikat av massan med den parisiska prototypen. I de mest avancerade försöken av en sådan jämförelse har man uppnått en otrolig hög noggrannhet av lite bättre än 10^{-7} , men som ändå inte räcker för dagens krav.



Figur 4. Illustration av tidslinjen efter franska revolutionen, som sammanfattar de viktigaste åtgärderna i den utveckling som lett från mekaniska standardmått till ett system bestämt genom värden på naturkonstanter. Utvecklingen av tre av SI-systemets sju basenheter visas. Dessa är tid, längd, och massa uttryckt i enheterna sekund, meter, och kilogram, som antogs ursprungligen 1889 som basenheter för MKS-systemet, i motsats till det tidigare cgs-systemet som härstammar från mitten av 1800-talet.

Den snabba tekniska utvecklingen efter andra världskriget gjorde det möjligt att sammanbinda basenheter med naturvärden genom noggranna tekniska mätningar. Speciellt frekvensmätningen blev viktig. Det första exemplet var måttet för en meter, som 1960 definierades med hjälp av den orange-färgade strålningen av krypton-86 med ungefärlig våglängd 606 nm, vilken är enkel att åstadkomma med en gasurladdningslampa. En ännu mera pålitlig spektrallinje var hyperfinövergången i cesium-133 atomens grundtillstånd, $\Delta\nu_{\text{Cs}} = 9,192631770 \text{ GHz}$, väl skyddad från externa magnetiska och elektriska fält. 1964 bestämdes ^{133}Cs linjen vara en föredragen frekvensstandard och 1967 tog den över som referens för att fastslå beloppet av en sekund: en sekund är $9,192631770 \times 10^9$ perioder av ^{133}Cs hyperfina strålning.

På 1970-talet konstaterade man att laserljuset från flera olika molekylära absorptionslinjer kunde stabiliseras med en relativ noggrannhet bättre än 10^{-8} . 1975 fixerade man sedan ljushastigheten i

vakuum, med en noggrannhet av 9 siffror, till $c = 299\,792\,458$ m/s. Med hjälp av detta värde kom man 1983 till slutsatsen, att man kunde ge meterlängden en ny definition: en meter är den längd som ljuset framskrider under $1/299\,792\,458$ sekund. Det betyder att om man, till exempel, har ^{133}Cs linjen $\Delta\nu_{\text{Cs}} = 9,192\,631\,770$ GHz till förfogande, så blir våglängden $\lambda_{\text{Cs}} = c/\Delta\nu_{\text{Cs}} = (299\,792\,458 \text{ m/s}) / (9\,192\,631\,770 \text{ s}^{-1}) = 0,032\,612\,2557$ m, eller en meter motsvarar $30,663\,3190$ våglängder. Det här beslutet att deklarerar ljushastigheten c som den första naturkonstanten med ett fixerat värde, $c = 299\,792\,458$ m/s, blev ett banbrytande steg i SI-systemets utveckling under dess sekellånga historia. Figur 4 ger en tidsmässig översikt av dessa framsteg.

Under de senaste åren har SI-systemet sålunda genomgått en djupgående förändring, som slutfördes i det 26:e mötet av CGPM 2018: istället för de sju basenheterna meter, sekund, kilogram, ampere, kelvin, mol och candela slog man fast värden på sju fysikaliska naturkonstanter. Utöver frekvensen av ^{133}Cs hyperfinövergång och ljushastigheten har fem andra naturkonstanter fixerats: Plancks konstant h ($= 6,626\,070\,15 \times 10^{-34}$ Js), elementarladdningen e ($= 1,602\,176\,634 \times 10^{-19}$ C), Boltzmanns konstant k_B ($= 1,380\,649 \times 10^{-23}$ J/K), Avogadros konstant N_A ($= 6,022\,140\,76 \times 10^{23}$ mol $^{-1}$), och ljusekvivalenten för monokromatisk strålning vid 540×10^{12} Hz frekvens K_{cd} ($= 683$ lm/W). För det mesta har dessa värden blivit uppmätta i åtminstone tre olika experiment med en noggrannhet av 3 ppm eller bättre.

Naturkonstanterna skall vara jämförbara och kompatibla, då de ingår i fysikens lagar. Till exempel bör energirelationerna uppfyllas, dvs. $E = mc^2 = k_B T = h\nu = eV$. På så sätt har SI-systemet befriat sig från artificiella prototyper som förut fixerade basenheterna. Härmed övergavs också den sista prototyp-baserade definition, som symboliserades av platina-iridiumcylindern i Paris, urkilogrammet från 1879, välkänd som internationell prototyp för kilogram [3] (se också artikel av Karin Cedergren i denna upplaga). Den väsentliga förändringen, från SI-systemets synpunkt, är att basenheternas definition inte längre är det dominerande innehållet, utan genom att fixera värdet av Boltzmanns konstant k_B till exempel, ger vi definitionen av en kelvin en ny mening. Det gör inte den internationella temperaturskalan ITS överflödigt, det betyder att både existerande och nya fixpunkter kanske måste justeras att motsvara den nya definitionen.

Gastermometri

En enkel illustration av skillnaden mellan den gamla och nya konventionen kan ges med hjälp av allmänna gaslagen, som antagligen representerar det första sammanhanget där Boltzmanns konstant dyker upp i skolan. Gaslagen anger tryck p , volym V och temperatur T för en gas utan interpartikelväxelverkan:

$$pV = NRT. \quad (1)$$

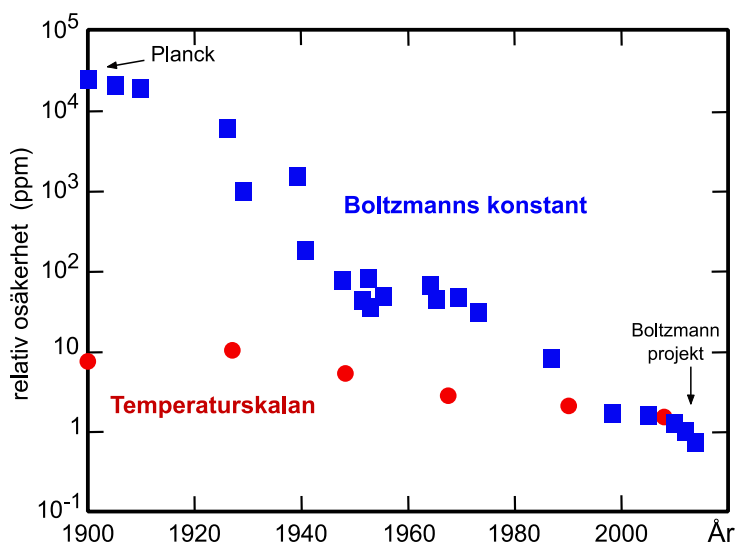
N är mängden gas i mol och $R = N_A k_B$ den *allmänna gaskonstanten*. Istället för mol kan vi lika väl uttrycka gasmängden med antalet partiklar $n = NN_A$ och gaslagen med hjälp av Boltzmanns konstant: $pV = n k_B T$.

Man kan använda gaslagen för gastermometri och bestämma produkten $k_B T$ om man gör tryckmätningar vid konstant volym. Om man därtill bestämmer temperaturen får man ett värde för k_B . Detta var en mätmetod för k_B ända till 1970-talet. I praktiken är experimentet svårt att utföra med tillräcklig noggrannhet och man har övergått till bättre alternativ.

Men säg att vi skulle använda i gaslagen, istället för en kelvin t.ex. $a \times$ kelvin som basenhet. Om ekvationen ändå skall hålla, måste Boltzmanns konstant få ett nytt värde: k_B/a . Det här var konventionen före 2019. Numera är det Boltzmanns konstant som har ett fixerat värde. Om vi kallar värdet k_B^* , så måste basenheten för kelvin multipliceras med k_B/k_B^* , dvs. basenheten får ett ändrat värde. Det låter självklart, men det blir ändå komplicerat när det handlar om kalibreringsarbete med osäkerheter på ppm nivån och otaliga fixpunkter som man har bestämt under tidens lopp med varierande noggrannhet.

Boltzmanns konstant k_B

Österrikaren Ludwig Boltzmann (1844 – 1906) var en av 1800-talets främsta fysiker. Otaliga ekvationer, formuleringar och begrepp bär hans namn. En av de mest kända är ekvationen för entropin (1877), som skapade sambandet mellan den makroskopiska termodynamiken och statistiska fysiken och därmed senare med kvantfysiken. Det här uttrycket för entropin innehåller en konstant faktor med dimension entropi, som Boltzmann själv antagligen inte specificerade. Det tycks ha varit Max Planck som först gav värdet och namnet till Boltzmanns konstant i sitt arbete över svartkroppsstrålning (1901).

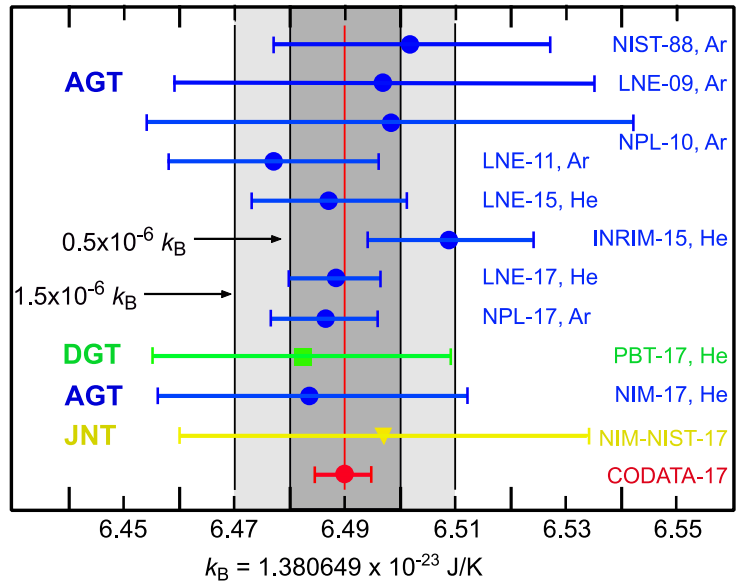


Figur 5. Den 120-åriga Boltzmanns konstant. En schematisk illustration av den relativa osäkerheten i värdet av Boltzmanns konstant, sedan den infördes av Max Planck 1901, och den samtidiga utvecklingen i fastställandet av en kelvin. Bild: från föreläsning av Prof. Laurent Pitre (med tillstånd).

Idag är Boltzmanns konstant en av SI-systemets hörnstenar, sedan resolutionen från 2018 godkände att inkludera den bland en av sju naturkonstanter med fixerat värde: $k_B = 1,380649 \times 10^{-23}$ J/K. Detta trots att värdet har kunnat bestämmas bara med en relativ noggrannhet av ca 1 ppm, vilket är drygt två storleksordningar sämre än för Plancks konstant h eller Avogadros tal N_A . Under de två senaste decennierna har ett 30-tal publikationer diskuterat och presenterat resultat för mätningen av k_B . Precisionsmätningar har gjorts i internationellt samarbete, bland annat den välkända Boltzmannkollaborationen [5], och i elva publikationer har det rapporterats en precision av ± 4 ppm eller bättre.

Det har visat sig att vara ytterst svårt att minska osäkerhetsmarginalen ± 1 ppm med dagens tekniska möjligheter. Denna omständighet visar att precisionsmätningen av k_B är en komplicerad och mångsidig process, jämförbar med temperaturmätningen själv, för det är tills vidare bara mätningen av vattnets trippelpunkt som har utförts med en precision av ca 1 ppm. Det är både temperaturstabiliseringen och -homogeniteten som är krävande. Det finns tills vidare endast några få metoder som lämpar sig för precisionsmätningar av k_B och bara med tre av dem har det hittills

åstadkommit en tillräcklig noggrannhet: mätning av ljudhastigheten och av dielektriska susceptibiliteten i ädelgaser, antingen He eller Ar, och Johnson-Nyquist brus i en metallisk ledning.

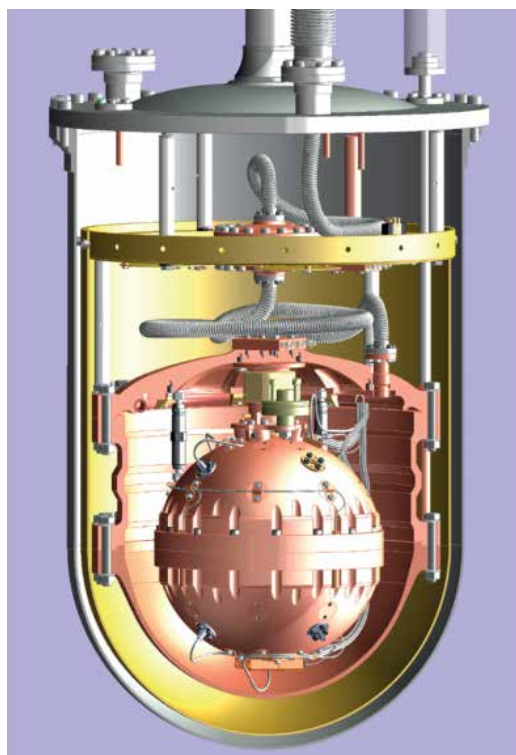


Figur 6. Precisionsbestämningar av Boltzmanns konstant och dess osäkerhetsmarginal under de senaste trettio åren. Utvecklingen med tre olika metoder listas med tidsförflyttning uppifrån neråt (AGT – akustisk gastermometri, DGT – dielektrisk gastermometri, och JNT – brustermometri). De olika mätningarna märks av förkortningen för institutet (som alla är nationella metrologiska institut), året för publicering av resultatet, och den använda gasen. Horisontala axeln visar de tre sista decimalerna i $k_B = 1,380649 \times 10^{-23}$ J/K. Bild: från föreläsning av Prof. Laurent Pitre (med tillstånd).

Akustisk gastermometri

Tillsvidare har den mest framgångsrika tekniken för att bestämma värdet av k_B varit akustisk gastermometri. Den har gett de noggrannaste resultaten. Tekniken för ljudhastighetsmätningar för gaser har utvecklats under de fyra senaste årtionden. Man får värdet för produkten $k_B T_{\text{TPW}}$ genom att bestämma ljudhastigheten från resonansvillkoret för en akustisk resonator [4]. I det senaste skedet har man valt en klotformad resonator (Figur 7), som är fylld med He eller Ar gas. I dessa precisionsmätningar har det blivit möjligt att sänka osäkerheterna i k_B till ppm nivån [5].

Den massiva kopparresonatorn ligger inbyggd i en termostad med effektiv värmeisolering och med temperaturen stabiliserad vid T_{TPW} . Resonanstillståndet bestäms från vågekvationen, som i den sfäriska geometrin leder till en lösning i form av en produkt av Bessel- och klotyfefunktioner [4]. För mätningen används en ren radially symmetrisk lösning (med $l = 0$), där Besselfunktionens $J_0(kr) = 0$ rötter kallas z_{0n} . I praktiken registrerar man i mätningarna flera radiala resonanser n , för att minska osäkerheter genom redundanskontroll. Låt oss för enkelhets skull negligera resonans-



Figur 7. Klotformad kopparresonator [5] av 3 l volym och 14 kg massa, med god värmeledningsförmåga för ökad temperaturhomogenitet och mekanisk stabilitet. Resonatorn befinner sig inom en termostad och två värmsköldar för temperaturstabilisering. Resonatorn är fylld med ^4He gas vid temperaturen $T_{\text{TPW}} = 273,16 \text{ K}$ och används för att mäta både akustiska resonanser vid frekvenser i intervallet 2–10 kHz och mikrovågresonanser vid 2–10 GHz. Bild: © Bureau International des Poids et Mesures and IOP Publishing Ltd. Reproduced by permission of IOP Publishing. All rights reserved.

ordningen n och uttrycka vågvektorn k med hjälp av frekvensen f samt ljudhastigheten c : $k = 2\pi f/c$. Därmed är resonansfrekvensen

$$f_0 = \frac{c z_0}{2\pi a}, \quad (2)$$

där resonatorns radie a kan uttryckas via dess volym V som $a = (3V/4\pi)^{1/3}$. Om vi här placerar uttrycket för ljudhastigheten från faktaruta 2, så får vi en ekvation, som man använder i mätningarna för att bestämma Boltzmanns konstant k_B ,

$$k_B = \frac{c^2 m}{\gamma T} = m \left(\frac{f_0}{z_0} \right)^2 \frac{(6\pi^2 V)^{2/3}}{\gamma T}. \quad (3)$$

Här är $\gamma = C_p/C_v = 5/3$ relationen mellan värmekapaciteterna för en monoatomisk gas och m atomvikten.

Först och främst bestämmer man alltså resonansfrekvensen f_0 , som är oberoende av gastrycket i första storleksordningen. Växelvekan mellan gasatomerna leder dock till ett svagt inflytande av trycket som ger upphov till korrektionstermer och som kan tas i beaktande genom de första två eller tre virialkoefficienterna. Virialexpansionen av allmänna gaslagen är den enklaste metoden att inkludera växelvekan mellan gasatomerna i första approximation (faktaruta 1). Här finns det två möjligheter: antingen litar man på teoretiska *ab initio* beräkningar för virialkoefficienterna, som numera är mycket noggranna, speciellt för en enkel atom som He, eller så görs mätningarna som funktion av trycket och extrapoleras till $p \rightarrow 0$. Genom att anpassa extrapolationen till ett polynom av tryck bestämmer man i själva verket virialkoefficienterna experimentellt. I praktiken använder man bägge metoderna för att öka redundans och noggrannhet.

De första ljudhastighetsmätningarna med en resonator, som då hade cylinderform, gjorde man vid slutet av 1970-talet. Sedan dessa mätningar, som nådde en relativ noggrannhet av ± 25 ppm, har det varit en stor utmaning under de fyra senaste decennierna att minska osäkerheterna till nivån 1 ppm. Till exempel, hur skall man bestämma den kritiska längden a eller volymen V ? Mätningarna i den cylinderformiga resonatorn på 1970-talet gjordes vid en fixerad frekvens av 5,6 kHz genom att justera längden a för att uppfylla resonanskonditionen och sedan mäta längden med optisk interferometri. Vid slutet av 1980-talet bestämde man volymen av den sfäriska resonatorn genom att fylla den med kvicksilver som

Faktaruta 2 – Ljudhastigheten i gas

Gastermometrin grundar sig på idealgaslagen och i akustiska gastermometrin mäter man ljudhastigheten. Ljudet framskrider som en vågrörelse av variationer i gasens kompression. Då ljudhastigheten är flera hundra meter per sekund, är täthetsvariationerna adiabatiska. I vågekvationen för gas-tätheten ρ möter man ljudhastigheten c som en koefficient $c^2 = (\partial p / \partial \rho)_S$. Med hjälp av termodynamiska potentialer kan man uttrycka den i en mera brukbar form. Likaväl kan vi här ta ljudhastigheten för en Maxwell-Boltzmann-gas från kinetisk gasteori:

$$c^2 = \frac{1}{3} \gamma \langle v^2 \rangle, \quad (1)$$

där γ är den adiabatiska expansionsfaktorn $\gamma = C_p/C_v = 5/3$, relationen mellan värmekapaciteterna för en monoatomisk gas. Den kvadratiske medelhastigheten av gasatomerna $\langle v^2 \rangle$ kan uttryckas enligt ekvipartitions-ekvationen för kinetiska energin med

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = 3 \times \frac{1}{2} k_B T.$$

Således skrivs ljudhastigheten som

$$c^2 = \frac{1}{m} \gamma k_B T = \frac{\gamma R T}{M}, \quad (2)$$

där $M = m N_A$ är molvikten. Uttrycket med mätvärdet proportionell till temperaturen, $c^2 \propto T$, gör att man kan använda ljudhastigheten som *primär termometer*.

En beaktansvärd egenskap hos ekvation (2) är att i första storleksordning är ljudhastigheten oberoende av gasstrycket. Därför lämpar sig mätningen av ljudhastigheten särskilt väl för att bestämma temperaturen. Men om växelverkan mellan gasatomerna tas i beaktande måste man inkludera de första koefficienterna från virialexpansionen (Faktaruta 1) till ljudhastigheten och istället för ekvation (2) skriva:

$$c^2 = \frac{1}{m} \gamma k_B T + A_1 p + A_2 p^2 + \dots \quad (3)$$

För heliumatomer är, jämfört med c^2 , storleksordningen av virialkoefficienterna $A_1 \sim 10^{-4}$ och $A_2 \sim 10^{-6}$.

man sedan vägde. Slutligen, på 2010-talet, började man använda den sfäriska resonatorn samtidigt för resonansmätningar med mikrovågor, där ljushastigheten har sitt accepterade värde och genomsnittsradien a fås från resonansvillkoret liksom i ekvationen (2).

Akustisk gastermometri är en intensiv mätning, vilket betyder att i första storleksordningen är resultatet oberoende av gasmängden. Man behöver, till exempel, inte mäta gasmängden i det adsorberade ytlagret på resonatorväggen. Trots detta kommer den största korrekturen till de obehandlade mätvärdena från den akustiska resonansen från detta ytlager, vilken förorsakar en termoakustisk förskjutning av resonansfrekvensen och en ökning av resonansbredden. Gastätheten i ytlagret minskar med distansen från kopparväggen med en exponentiell dämpningslängd av $\sim 50 \mu\text{m}$ vilken är proportionell mot kvadratroten av termiska diffusiviteten $\lambda/(\rho C_p)$, där λ är värmeledningskoefficienten, ρ tätheten och C_p värmekapaciteten i gasen. Ytlagret ger ett bidrag till frekvensförskjutningen $\Delta f/f$ som, beroende på gastrycket, motsvarar 40 – 400 ppm och som man tar i beaktande med hjälp av analytiska beräkningar, där det behövs ett värde för λ från *ab initio* kalkyler.

Enligt ekvation (3) skall gasen vara så ren som möjligt för att undgå resonansförskjutningar. De mest noggranna resultaten har man fått med ^4He gas, som tillförs resonatorn under trycket 1–10 bar. I ren ^4He gas är den enda betydande orenheten ^3He isotopen. Med kryogeniska metoder kan man minska ^3He koncentrationen till en nivå som inte längre påverkar resonansmätningen. Däremot har desorption av restgaser (speciellt H_2O) från kopparmaterialet en mätbar effekt. Den kan minskas genom att skölja resonatorns insida kontinuerligt med ett konstant reglerat flöde av renad ^4He gas. Trots detta påverkar desorptionen från kopparväggarna slutresultatet på en nivå av ~ 0.1 ppm.

Stabiliteten av temperaturen och dess fördelning är en ytterligare osäkerhetskälla. Temperaturmätningen utförs med flera Pt-resistanstermometrar som är fördelade över kopparklotet. Men här är frågan inte osäkerheten i själva temperaturmätningen, utan hur pålitligt och nära till T_{TPW} temperaturen i apparaturen kan stabiliseras och hur homogen temperaturfördelningen i resonatorn blir.

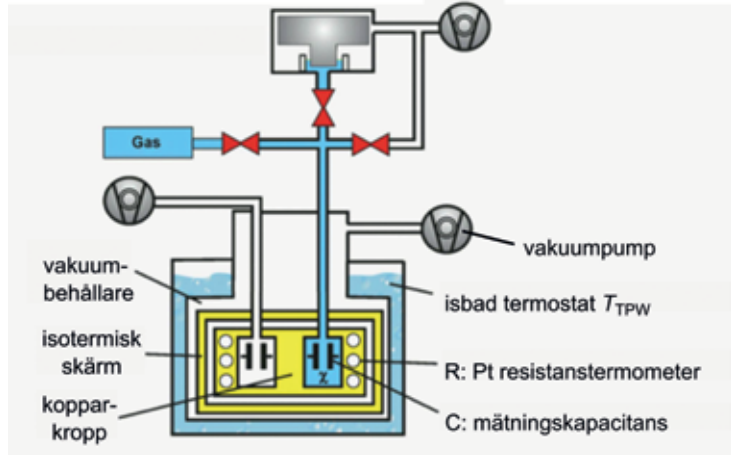
Som vi ser består osäkerhetsbudgeten av många olika andelar

som man har lyckats minska genom omsorgsfulla åtgärder. Metrologiska precisionsmätningar är överhuvudtaget ytterst arbets- och tidskrävande; en kontinuerlig kamp för att öka noggrannheten (Figur 4). I akustisk gastermometri fördelar sig osäkerheterna först och främst mellan mätningen av temperaturen och den akustiska resonansen, medan mindre andelar till osäkerhetsbudgeten kommer från bestämmandet av resonatorns dimensioner, samt av gasenheten och gasmängden. För att fixera värdet av k_B fordras det, att den relativa osäkerheten av alla dessa andelar tillsammans inte överskrider 1 ppm. De mest avancerade mätningarna av ett forskarkonsortium, som kallar sig *Boltzmannprojektet* (LNE-CNAM) [5], har nu uppnått det här målet.

Akustisk gastermometri har utvecklats till den mätteknik, där man har kunnat förbättra noggrannheten med rimliga insatser. Man har uppnått en noggrannhetsnivå $\Delta k_B/k_B \sim 10^{-6}$ där det är svårt att förbättra ytterligare med en eller två storleksordningar. En stor fördel är en enkel fysikalisk grund, där mindre osäkerhetskällor kan kompletteras med teoretisk analys och *ab initio* beräkningar av gasegenskaperna. Resonansmätningar vid både akustiska och mikrovågsfrekvenser med samma apparatur i samma förhållanden ökar kontrollmöjligheterna, speciellt då man kan använda många olika resonansmoder i båda fallen. Det ger fler chanser att undvika störningar, t.ex. vid frekvenser som råkar ligga nära mekaniska resonanser i resonatorns kopparskal. Dessa effekter växer med ökat gastryck och därför är det praktiskt från teknisk synpunkt att mätningarna kan utföras som funktion av trycket och sedan extrapoleras till nolltryck. Med nutida tekniska lösningar kan man använda akustisk gastermometri över ett brett temperaturområde, ungefär 5 – 500 K.

Dielektrisk gastermometri

Kapacitansmätningar av den dielektriska konstanten för ^4He som funktion av gastrycket p var den andra tekniken som man började utveckla för en precisionsmätning av k_B [7]. Med åren visade det sig att detta initiativ växte till ett verkligt "tour de force" uppdrag: Tre storheter måste mätas samtidigt med en noggrannhet bättre än 1 ppm, nämligen temperaturen vid T_{TPW} , kapacitansstillägget $C(p) - C(0)$ när gastrycket ökas från vakuum till p , och som tredje storhet själva gastrycket p . Särskilt kapacitans- och tryckmätningen vid 1 ppm nivå fordrade långvarigt utvecklingsarbete.



Figur 8. Schematisk bild av den kapacitiva mätinrättningen [6] för heliums dielektriska susceptibilitet $\epsilon_r - 1$. Referenscondensatorn i vakuum ligger till vänster och mätcondensatorn fylld med He-gas vid tryck p till höger. Kondensatorerna är inbäddade i en termostat vid konstant temperatur T_{TPW} , som observeras med flera platina resistanstermometrar. Alla dessa delar ligger inom en vakuumbehållare. Tryckmätningen sker med en klassisk mekanisk balansvåg. Bild: © Bureau International des Poids et Mesures and IOP Publishing Ltd. Reproduced by permission of IOP Publishing. All rights reserved.

Dielektrisk gastermometri utgår från Clausius-Mossotti ekvationen. Den upptäcktes av Ottaviano Mossotti (1850) och Rudolf Clausius (1879) oberoende av varandra, för att bestämma dielektriska konstanten $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ av ett material med en molekyllär elektrisk polariserbarhet α_0 och en täthet av n molekyler per volymenhet,

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{\alpha_0 n}{3 \epsilon_0}, \quad (4)$$

där gastätheten n bestäms från gastrycket p genom idealgaslagen: $n = p/(k_B T)$. Ekvation (4) håller särskilt väl för en ädelgas med ringa växelverkan. När det gäller en enkel atom som ^4He kan den elektriska dipolpolariserbarheten α_0 bestämmas från *ab initio* beräkningar med en relativ osäkerhet av $\sim 10^{-7}$. I mätningarna bestämmer man alltså från den relativa kapacitansförändringen $[C(p) - C(0)]/C(0) = \epsilon_r - 1$ den relativa dielektriska konstanten ϵ_r samt trycket p . Då har man alla värden för att bestämma Boltzmanns konstant från ekvation (4).

Vanligen använder man en cylindrisk kondensator, där ^4He

gasen befinner sig mellan elektroderna och storleksordningen av totalkapacitansen är ~ 10 pF. Då kapacitansförändringen måste mätas med en relativ noggrannhet på 0,1 ppm nivå, använder man höga tryck ända till 70 bar och kompletterar idealgaslagen med extra korrektionstermer från virialexpansionen (faktaruta 1). En särskild svårighet vid så höga tryck är då kravet att därtill bestämma den effektiva kompressabiliteten κ_{eff} av kondensatorkonstruktionen, även om kondensatorn är framställd av rostfritt stål eller volframkarbid. Därför dyker en extra korrektionsterm upp i kapacitansförändringen $[C(p) - C(0)]/C(0) = \varepsilon_r - 1 + \varepsilon_r \kappa_{\text{eff}} p$, som skalar linjärt med trycket, men som måste bestämmas från mätningarna med en relativ osäkerhet av $\sim 10^{-4}$.

Mätningen av dielektriska konstanten har dock också fördelar: gasmängden behöver icke mätas och heliumgasens isotopiska renhet är inte väsentlig. Men heliums renhet med hänsyn till andra gaser är ytterst viktig och kontrolleras kontinuerligt med en masspektrometer. Den mest problematiska orenheten i kondensatorgasen är vatten som har en två storleksordningar större molekylär elektrisk polarisation α_0 än helium och vars ursprung i kondensatorn är desorption från byggmaterialet. Sammantaget innehåller undersökningen av osäkerhetsbudgeten för mätningen av dielektriska konstanten lika invecklade granskningar som i fallet akustisk gastermometri. För att fastslå värdet av k_B för det nya SI-systemet fordrades det att åtminstone två olika mätmetoder används med överlappande relativ standardavvikelse mindre än 3 ppm. Detta krav blev uppfyllt 2017 när det långvariga projektet vid Physikalisch-Technische Bundesanstalt i Berlin (PTB) fick osäkerhetsbudgeten för sina dielektriska mätningar nedskuren till $\Delta k_B/k_B \sim 2 \times 10^{-6}$.

Brustermometri

För omdefinieringen av en kelvin krävdes det att åtminstone två olika mätmetoder gav samma resultat med överlappande relativa osäkerheter mindre än 3 ppm. Det blev ett stort evenemang 2017 när noggrannheten också i brustermometrin kom att uppfylla 3 ppm kravet. Då var det klart att resultaten med tre olika mätmetoder gjorde det möjligt att fixera värdet av k_B . I alla tre fall hade utvecklingsarbetet för att förbättra noggrannheten av mätmetoden krävt flera decennier.

I motsats till de olika former av primära gastermometriska metoder, framför allt den akustiska och dielektriska gastermome-

trin, där avvikelserna från idealgasen på grund av reella gasers egenskaper blir viktiga, beror brustermometrin på en ren elektronisk mätning av den termiska brusspänningen i ett elektriskt motstånd som är termiskt förankrad till den temperatur som skall mätas. Den fysikaliska grunden är tillförlitlig, men tekniskt har uppnåendet av den önskade osäkerhetsmarginalen krävt mödosamt arbete.

I brustermometri mäter man den termiska Johnson-brusspänningen över en resistans R . Bruset ger den absoluta temperaturen T enligt Nyquists formel (se faktaruta 3). Termiska bruset uppstår som följd av ledningselektronernas värmerörelse, vilken ger upphov till ström- och spänningsvariationer i ett elektriskt motstånd, som sedan också syns som spänningsskillnader mellan motståndets terminaler. Medelvärdet av strömvariationerna är alltså noll. Därför mäter man istället medelvärdet på kvadraten av variationerna, dvs. brus-effekten. Denna är oberoende av frekvensen och kallas därför vitt brus, analogt med vitt ljus där olika frekvenser är inblandade med samma amplitud. För temperaturer nära 300 K och frekvenser under 1 GHz beskrivs den genomsnittliga kvadratiska spänningen $\langle V_T^2 \rangle$ i Johnson-brus av Nyquists lag:

$$\langle V_T^2 \rangle = 4k_B TR \Delta f \quad , \quad (5)$$

med en relativ noggrannhet bättre än 10^{-9} (± 1 ppb). Här är Δf den bandbredd över vilken bruset mäts. I praktiken är den termiska brussignalen ofta svag jämfört med allmänt förekommande störningskällor. Trots detta har man använt brustermometri för att bestämma k_B till en relativ osäkerhet på endast 10 ppm under en integrationsperiod av ungefär ett dygn. För de bästa resultaten har man gått ända upp till integrationsperioder på 100 dygn.

I allmänhet försöker man minimera det termiska bruset som något icke önskvärt i elektroniska kretsar, men i mätningarna av Boltzmanns konstant gäller det att maximera bruset genom att öka bandbredden och resistansen av bruskällan. Men redan att bestämma värdet av motståndet R och bandbredden Δf i ekvation (5) med tillräcklig noggrannhet medför svårigheter. I praktiken görs mätningarna med hjälp av analog till digital konverterare som ger signalerna digitalt som en tidsserie. Mätningarna konverteras sedan till en funktion av frekvensen med hjälp av en dator som räknar om dem med fouriertransformer. På så sätt kan bandbredden Δf definieras exakt.

Faktaruta 3 – Johnson-Nyquist brus

1827 publicerade Robert Brown en skildring av små partiklarnas stokastiska rörelse som man kan betrakta till exempel i en droppe på objektivglaset under ett mikroskop. Sedan dess blev förklaringen till den Brownska rörelsen länge en olöst fråga. Först i början av 1900-talet, med Albert Einsteins välkända verk från 1905 och 1908, förstod man att rörelsen har den termiska energin som drivkraft.

”Termisk agitation av elektronerna i en elektrisk ledning” kallade John Bertrand Johnson sin upptäckt av termiskt brus i sina mätningar, som han publicerade 1927 [1]. En fysikalisk härledning för fenomenen gavs ett år senare av Harry Nyquist. Einsteins teori om Brownsk rörelse och Nyquists teori om elektriskt brus ledde i början av 1950-talet i statistiska fysiken till fluktuations-dissipations teoremet, som numera är ett generellt verktyg för att beskriva fenomen där dissipation genereras av fluktuationer i ett jämviktstillstånd.

Johnson var född 1887 i Göteborg som ett faderlöst barn, medan Nyquist föddes två år senare i Värmland av föräldrar med sju barn. Båda emigrerade som 17–18 åringar till Amerika, där de senare blev studiekamrater vid Yale universitet. År 1917, efter att ha avlagt sina doktorsavhandlingar i fysik samma år, blev de också arbetskamrater som forskare vid AT&T Bell Telephone Laboratories i New Jersey.

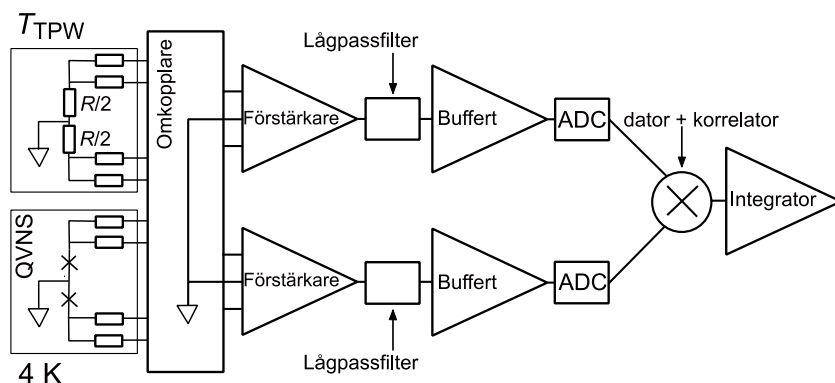
I sitt nya arbete började Johnson studera, med Walter Schottky som förebild, elektriskt brus i ett vakuumrör. Bruset förorsakas av fluktuationer i strömmen av enskilda laddningsbärare som emitteras från katten. Fenomenen döptes till *”shot noise”*, eller hagelbrus, som växer med strömmen. Men när vakuumrörförstärkaren var ansluten till en resistans, då konstaterade Johnson att bruset hade en annan extra komponent som inte var strömberoende. Det visade sig, att medeltalet av kvadraten på spänningsfluktuationerna i detta brus, $\langle V^2 \rangle$, var proportionellt mot resistansvärdet R och den absoluta temperaturen T , men helt oberoende av resistansens material, geometri eller form. Han underströk speciellt, att beroendet av resistansens temperatur betydde att detta brus inte kommer från vakuumrören i förstärkaren, utan att det uppstår i den elektriska resistansen genom statistiska fluktuationer av de elektriska laddningsbärarna. Den termiska rörelsen av ledningselektronerna, även i ett termiskt jämviktstillstånd, producerar brus. Storleken var enligt hans mätningar $\sqrt{\langle V^2 \rangle} = 6 \mu\text{V}$ inom en bandbredd av $\Delta f = 5 \text{ kHz}$ över en resistans av $R = 500 \text{ k}\Omega$ vid rumstemperatur.

Johnsons mätningar visade mycket klart vilka ingredienser som ingår i termiskt brus och Nyquists härledning gav en tydlig fysikalisk förklaring. Det finns idag ett flertal sätt att bevisa Nyquists uttryck för brus-effekten. Nyquists bevis grundade sig på principen om detaljerad balans vid ett termiskt jämviktsförhållande, som Ludwig Boltzmann använde i början av 1870-talet för att beskriva inverkan av partikelkollisionerna i kinetisk gasteori. Nyquist gör det genom att utnyttja Boltzmanns ekvipartitionslag av den termiska energin för systemets frihetsgrader, där han också tar hänsyn till James Clerk Maxwells klassificering av elektromagnetiska egentillstånd, som innefattar både elektrisk och magnetisk energi. Detta leder till det enkla resultatet för den genomsnittliga kvadratiske brusspänningen $\langle V_T^2 \rangle$,

$$\langle V_T^2 \rangle = 4k_B TR \Delta f \quad , \quad (1)$$

som har visat sig vara en korrekt beskrivning för den praktiska situationen i vanliga laboratorieförhållanden. Den innefattar dock inte existensen av den kvantmekaniska nollpunktsenergin, när $T \rightarrow 0$, och inte heller ultraviolett-katastrofen, när $T \rightarrow \infty$. Den senare hade blivit känt från Rayleigh-Jeans-lagens ofullständiga beskrivning av svartkroppsstrålningen vid höga frekvenser, för vilken Max Planck presenterade den kvantmekaniska lösningen år 1900. Nyquist slutade sitt bevis för (1) genom att hänvisa till Plancks förklaring av ultraviolett-katastrofen.

- [1] J.B. Johnson, *Thermal agitation of electricity in conductors*, Nature **119**, 51 (1927); Phys. Rev. **32**, 97 (1928)
- [2] H. Nyquist, *Thermal agitation of electric charge in conductors*, Phys. Rev. **32**, 110 (1928)



Figur 9. Tekniska realiseringen av brustermometri för k_B mätningen [7] - en schematisk illustration av mätningsskretsen. Korrelationstekniken, med en omkopplare vid ingångskretsen för korskoppling mellan två signalkällor och två förstärkarkedjor, har utvecklats för metrologiska låg-brusmätningar för att korrigera instabilitet i förstärkningen och extra brus från förstärkarkedjan. Korskorrelation, signalmultiplikation, medelvärdering, och bandbreddsdefinition utförs digitalt med dator. Bild: © Bureau International des Poids et Mesures and IOP Publishing Ltd. Reproduced by permission of IOP Publishing. All rights reserved.

Den mest sofistikerade utvecklingen har varit att jämföra signalen från bruskillan till en kalibrerad referens, en syntetisk spänningskälla med samma värde på impedansen. I de senaste brusmätningarna [7] har referenskillan varit en matris av Josephson-junktioner, en kvantiserad spänningskälla för vitt brus, som kallas QVNS (för quantized voltage noise source). Båda bruskillorna kopplar man med en fyrtrådsanslutning till mätelektroniken (Figur 9), vilket gör det möjligt att definiera motståndsvärden mer exakt. Med en omkopplare ansluter man båda bruskillor omväxlande till vardera av de två parallella signalvägar. På så sätt kan man eliminera drift i förstärkningen och korrelerade störningar i ledningarna och i förstärkarna, om man utför korskorrelation av signalerna senare.

För detta ändamål konverteras signalerna efter förstärkning och filtrering till digitalform, dvs. till två tidsserier som är synkrona med omkopplaren. Dessa förs till en dator med vilken korskorrelationen genomförs. I slutskedet av signalvärderingen bestämmer man kvoten av signalerna från bruskillan och QVNS-referensen. Tekniska skäl begränsar tillsvidare resistansvärdet av QVNS-referenskillan till endast 200 Ω . Samtidigt måste båda källor fungera som rena resistanser med ett platt spektrum som funktion av

frekvensen. I praktiken tycks detta krav begränsa maximala frekvensen till under några hundra kHz. Som bruskälla används två plåtformiga motstånd med $100\ \Omega$ resistans, gjorda av en Ni-Cr metallegering och termiskt stabiliserade vid T_{TPW} temperaturen i ett isbad.

I den mest avancerade mätningen [7] nåddes en noggrannhet av $\Delta k_B/k_B \sim 2,7 \times 10^{-6}$. Siffran är huvudsakligen begränsad av mätningssstatistiken. Som funktion av mättiden τ_m förhåller sig den relativa osäkerheten i brustermometri som

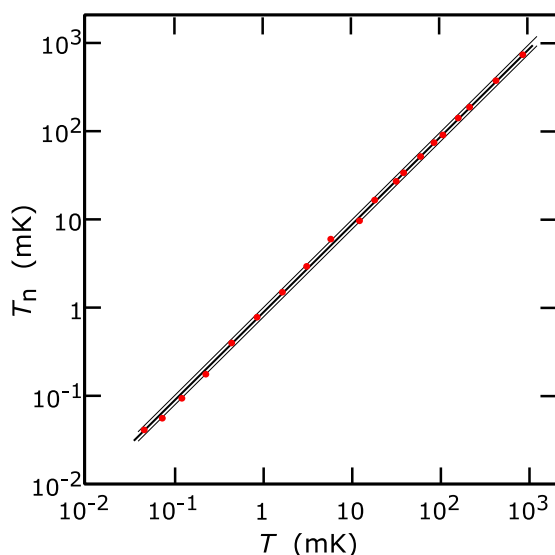
$$\frac{\langle \Delta V_T^2 \rangle}{\langle V_T^2 \rangle} \geq \frac{1}{\tau_m \Delta f} \quad , \quad (6)$$

om alla andra variablerna kan hållas konstanta. För att minska osäkerheten under 1 ppm borde den nuvarande integrationsperioden $\tau_m = 100$ dygn förlängas till ett år, vilket stöter på stora problem. Elektromagnetisk interferens, speciellt magnetiska störningar vid låga frekvenser, måste elimineras. Därför utförs dessa mätningar i ett elektriskt avskärmat rum beläget i ett underjordiskt laboratorium för att minska mekaniskt buller och hålla avstånd till alla slags källor som genererar elektromagnetiska störningar.

Dessa precisionsmätningar för bestämningen av Boltzmanns konstant gjordes vid den relativt höga T_{TPW} temperaturen. De lägsta temperaturer där man har gjort kalibrering av temperaturskalan med brustermometri sträcker sig ända ned till $40\ \mu\text{K}$. Mot höga temperaturer växer brussignalen, vilket gör termometrin lättare och tekniskt möjlig kanske ända till $1500\ ^\circ\text{C}$. Sålunda har brustermometrin det allra bredaste användningsområdet av alla termometriska metoder, åtta storleksordningar. Troligen kommer brustermometrin vara ett av de viktigaste verktygen för att realisera ett kommande avtal för den internationella praktiska temperaturskalan, som kommer att bära namnet IPTS202X (Figur 3).

Kalibrering

Genom att fixera värdet av Boltzmanns konstant k_B har kalibreringen av temperaturskalan fått ett nytt innehåll. Om vi tar som exempel brustermometrin och ekvation (5), så beror bruseffekten på produkten $k_B T$. En mätning av $\langle V_T^2 \rangle$ ger då värdet av denna produkt, men om man kan använda k_B med ett fixerat värde, får man direkt temperaturen T . Figur 10 visar ett exempel på ett sådant experiment [8].



Figur 10. Kalibrering av brustermometri vid de lägsta temperaturerna [8]. Brustemperaturen T_n är inritad på vertikalaxeln som funktion av den samtidiga mätningen av referenstemperaturen T på horisontalaxeln. Referenstemperaturen kommer från en kärnmagnetisk mätning av platinas kärnmagnetiska susceptibilitet ($T < 12$ mK) eller från resistansvärdet av ett RuO_2 motstånd ($T > 12$ mK). Den kontinuerliga linjen motsvarar en perfekt kompatibilitet av brustemperaturen och referensvärdet. De tunnare linjerna avgränsar en osäkerhetsmarginal på ± 5 %. Bild: Med tillstånd av författarna till [8].

På ordinatan i Figur 10 finns brustemperaturen som man har bestämt från den induktiva signalen av virvelströmmar, förorsakade av elektronernas termiska rörelse i en kopparcylinde. Abskissan visar temperaturen antingen från den kärnmagnetiska susceptibiliteten av platina ($T < 12$ mK) eller temperaturen av ett RuO_2 motstånd ($T > 12$ mK). Den kärnmagnetiska susceptibiliteten följer Curies lag, där susceptibiliteten $\chi \propto 1/T$. Susceptibilitetstermometern är därför en primär termometer, som behöver kalibreras bara vid en känd temperatur. RuO_2 motståndet är däremot en sekundär termometer, som måste kalibreras punktvis mot en fixpunkttermometer. De kalibrerade motståndsvärdena anpassar man till ett kontinuerligt polynom av temperaturen, som sedan används för att översätta motståndsvärden till temperaturer.

Som vi ser i Figur 10, är jämförelsen mellan brustemperaturen och kalibreringsvärdena god; alla mätpunkter ligger inom ± 5 % marginaler av det gemensamma beroendet. I princip skulle

man ha kunnat använda ordinatan från dessa mätningar för att bestämma värdet av k_B istället att bara demonstrera ett linjärt beroende. Tyvärr är en vanlig kalibreringsmätning, som här i Figur 10, inte tillräckligt noggrann: Boltzmanns konstant skulle komma med en osäkerhet på några procent istället för några ppm!

Detta illustrerar varför det är så viktigt att bestämma k_B med den bästa möjliga noggrannhet som kan uppnås. En ny kalibrering, som i Figur 10, måste fastslås vid åtminstone en fixpunkt som tillhör IPTS protokollet. Lägsta temperaturen i Figur 10 är $\sim 10^{-5}$ K medan den viktigaste fixpunkten T_{TPW} är $\sim 10^2$ K. Arbetsmängden som ingår i att härleda temperaturer över sju storleksordningar gör att det är i praktiken inte möjligt. Hittills har man gjort det genom att använda olika fixpunkter som är spridda med jämna mellanrum över temperaturskalan. Dessa har man bestämt med olika noggrannhetsmarginaler under hela senaste seklet. I praktiken utnyttjar man vanligen den närmaste fixpunkten som har fastslagits i tidigare forskningsarbete, men som inte nödvändigtvis är kompatibel med T_{TPW} fixpunkten med en noggrannhet av storleksordning ~ 1 ppm.

Nu, när k_B har fått ett fixerat värde, som med ~ 1 ppm noggrannhet motsvarar fixpunkten T_{TPW} , kan man använda det i alla kommande kalibreringar och på så sätt referera till fixpunkten T_{TPW} . Till exempel, i Figur 10 kan man då avläsa temperaturen direkt från ordinatan. Figuren föreställer då en jämförelse mellan tre olika termometrar som visar ett linjärt ömsesidigt förhållande, där alla tre termometrar är sinsemellan kompatibla inom en osäkerhetsmarginal av ± 5 %.

Denna revolutionära förändring i metrologin av temperaturskalan grundar sig på ett hängivet utvecklingsarbete av en stor mängd forskare under flera årtionden med de tre ovanbeskrivna mätningsskalorna som nu har öppnat en ny framtid i metrologin.

Resumé

Ända tills 2019 använde man som definition av en kelvin trippelpunkten av vatten vid $T_{TPW} = 273,16$ K, där den relativa osäkerheten var 4×10^{-7} . Sedan dess innebär den nya definitionen att en kelvin är den förändringen i den termodynamiska temperaturen T som motsvarar ett tillskott i termisk energi $k_B T$ av $1,380\,649 \times 10^{-23}$ joule. En relativ noggrannhet av ca 10^{-6} har uppnåtts i pre-

cisionsmätningar av skalfaktorn, Boltzmanns konstant k_B , med tre olika metoder: mätningar av ljudhastigheten i helium- eller argongas, mätning av den dielektriska konstanten av heliumgas, och mätningar av Johnson-Nyquist-brus i ett elektriskt motstånd.

För metrologin är den nya kelvindefinitionen av stor betydelse. Den överensstämmer fullständigt med den tidigare fixpunktsdefinitionen av trippelpunkten för rent vatten vid $T_{TPW} = 273,16$ K. Ännu viktigare är dock att den grundläggande standarden, som man jämför med i kalibreringsmätningar, inte längre är värdet av vattenstandardens T_{TPW} , utan temperaturen kan nu kalibreras vid såväl låga som höga värden med den mest optimala metoden och kan sedan refereras till Boltzmanns konstant.

En djupare konsekvens av den nya definitionen blir uppenbar från vetenskapshistorien, som på ett övertygande sätt visar, att ny fysik uppstår när nya mätningar med extrem precision tas i bruk. Därför väcker den nya definitionen och förbättrade noggrannhetsnivån stora förväntningar för temperaturmätningen i framtidens forskning. ♦

Vi tackar professor Laurent Pitre från Boltzmann projektet (LNE-CNAM) [5] för information.

Referenser

1. D. Camuffo, C. Bertolin, "The earliest temperature observations in the world: the Medici Network (1654–1670)", *Climatic Change*, **111**, 335 (2012)
2. W. Thomson, "On an absolute thermometric scale founded on Carnot's theory of the motive power of heat, calculated from Regnault's observations", *Math. and Phys. Papers*, vol. **1**, 100 (1848)
3. W. Ketterle, A.O. Jamison, "An atomic physics perspective on the kilogram's new definition", *Physics Today* **73**, 32 (2020)
4. M.R. Moldover, J.P.M. Trusler, T.J. Edwards, J.B. Mehl, R.S. Davis, "Measurement of the universal gas constant R using a spherical acoustic resonator", *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **93**, 85 (1988)
5. J. Fischer et al., "The Boltzmann project", *Metrologia* **55**, R1 (2018)

6. C. Gaiser, T. Zandt, B. Fellmuth, "Dielectric-constant gas thermometry", *Metrologia* **52**, S217 (2015); "Final determination of the Boltzmann constant by dielectric-constant gas thermometry", *Metrologia* **54**, 280 (2017)
7. J. Qu, S.P. Benz, K. Coakley, H. Rogalla, W.L. Tew, D.R. White, K. Zhou, Z. Zhou, "An improved electronic determination of the Boltzmann constant by Johnson noise thermometry", *Metrologia* **54**, 549 (2017)
8. D. Rothfuss, A. Reiser, A. Fleischmann, C. Enss, "Noise thermometry at ultra-low temperatures", *Phil. Trans. R. Soc. Ser. A374*, 20150051 (2016)



Vinjettbilden i sin helhet. Henry Jamyn Brooks – <http://www.rigb.org/about/heritage-and-collections/iconographic>, Public Domain, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=30636815>