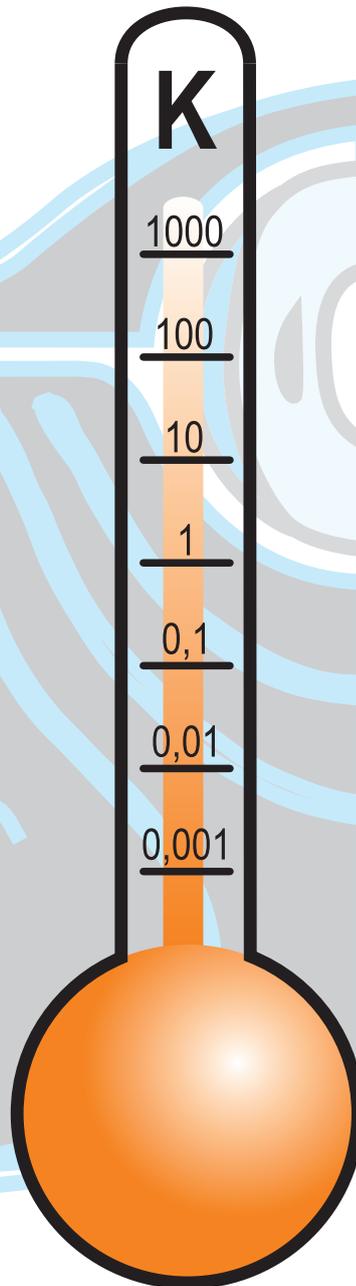


### Themenschwerpunkt Temperatur



Fachorgan für Wirtschaft und Wissenschaft  
Amts- und Mitteilungsblatt der  
Physikalisch-Technischen Bundesanstalt  
Braunschweig und Berlin

117. Jahrgang, Heft 3, September 2007

## Inhalt

---

|                           |   |     |
|---------------------------|---|-----|
| Themenschwerpunkt         | Temperatur  |     |
|                           | • <i>Wolfgang Buck</i> : Die Temperatur – eine Einführung   | 223 |
|                           | • <i>Peter Strehlow, Joachim Seidel</i> : Definition der Temperatur und ihre Grenzen  | 227 |
|                           | • <i>Joachim Seidel, Jost Engert, Bernd Fellmuth, Joachim Fischer, Jürgen Hartmann, Jörg Hollandt, Erich Tegeler</i> : Die Internationalen Temperaturskalen: ITS-90 und PLTS-2000 | 236 |
|                           | • <i>Terry Quinn</i> : A short history of temperature scales  | 243 |
|                           | • <i>Steffen Rudtsch, Lutz Wolber</i> : Verbesserte Fixpunkte der ITS-90  | 251 |
|                           | • <i>Jürgen Hartmann, Frank Edler, Klaus Anhalt</i> : Neuartige eutektische Metall-Kohlenstoff-Hochtemperaturfixpunkte für die Thermometrie                                       | 256 |
|                           | • <i>Frank Edler, Jost Engert</i> : Rauschthermometrie bei tiefen und hohen Temperaturen  | 261 |
|                           | • <i>Erich Tegeler</i> : Die PTB und die metrologische Infrastruktur für die Messgröße Temperatur   | 266 |
|                           | • <i>Jörg Hollandt, Jürgen Hartmann, Berndt Gutschwager, Ortwin Struß</i> : Strahlungsthermometrie – Temperaturen berührungslos messen  | 272 |
|                           | • <i>Joachim Seidel, Andreas Steiger</i> : Plasmen – Materie und Strahlung bei sehr hohen Temperaturen  | 282 |
|                           | • <i>Bernd Fellmuth, Wolfgang Buck, Joachim Fischer, Christof Gaiser, Joachim Seidel</i> : Neudefinition der Basiseinheit Kelvin  | 287 |
| Amtliche Bekanntmachungen | (eigenes Inhaltsverzeichnis)  | 295 |

---

Zum Titelbild:  
XXX

## Impressum

Die **PTB-Mitteilungen** sind metrologisches Fachjournal und amtliches Mitteilungsblatt der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, Braunschweig und Berlin. Als Fachjournal veröffentlichen die PTB-Mitteilungen wissenschaftliche Fachaufsätze zu metrologischen Themen aus den Arbeitsgebieten der PTB. Als amtliches Mitteilungsblatt steht die Zeitschrift in einer langen Tradition, die bis zu den Anfängen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (gegründet 1887) zurückreicht. Die PTB-Mitteilungen veröffentlichen in ihrer Rubrik „**Amtliche Bekanntmachungen**“ unter anderem die **aktuellen Geräte-Prüfungen und -Zulassungen** aus den Gebieten des Eich-, Prüfstellen- und Gesundheitswesens, des Strahlenschutzes und der Sicherheitstechnik.

### Verlag

Wirtschaftsverlag NW  
Verlag für neue Wissenschaft GmbH  
Bürgermeister-Smidt-Str. 74–76,  
27568 Bremerhaven  
Postfach 10 11 10, 27511 Bremerhaven  
Internet: [www.nw-verlag.de](http://www.nw-verlag.de)  
E-Mail: [info@nw-verlag.de](mailto:info@nw-verlag.de)

### Herausgeber

Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB),  
Braunschweig und Berlin  
Postanschrift:  
Postfach 33 45, 38023 Braunschweig  
Lieferanschrift:  
Bundesallee 100, 38116 Braunschweig

### Redaktion/Layout

Presse- und Öffentlichkeitsarbeit, PTB  
Dr. Dr. Jens Simon (verantwortlich)  
Gisela Link  
Telefon: (05 31) 592-82 02  
Telefax: (05 31) 592-30 08  
E-Mail: [gisela.link@ptb.de](mailto:gisela.link@ptb.de)

### Leser- und Abonnement-Service

Marina Kornahrens  
Telefon: (04 71) 9 45 44-61  
Telefax: (04 71) 9 45 44-88  
E-Mail: [vertrieb@nw-verlag.de](mailto:vertrieb@nw-verlag.de)

### Anzeigenservice

Karin Drewes  
Telefon: (04 71) 9 45 44-21  
Telefax: (04 71) 9 45 44-77  
E-Mail: [info@nw-verlag.de](mailto:info@nw-verlag.de)

### Erscheinungsweise und Bezugspreise

Die PTB-Mitteilungen erscheinen viermal jährlich. Das Jahresabonnement kostet 50,50 Euro, das Einzelheft 15 Euro, jeweils zzgl. Versandkosten. Bezug über den Buchhandel oder den Verlag. Abbestellungen müssen spätestens drei Monate vor Ende eines Kalenderjahres schriftlich beim Verlag erfolgen.

© Wirtschaftsverlag NW, Verlag für neue Wissenschaft GmbH, Bremerhaven, 2007

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages vervielfältigt oder verbreitet werden. Unter dieses Verbot fällt insbesondere die gewerbliche Vervielfältigung per Kopie, die Aufnahme in elektronische Datenbanken und die Vervielfältigung auf CD-ROM und in allen anderen elektronischen Datenträgern.

## Die Temperatur – eine Einführung

Wolfgang Buck\*

Fast jedes neues Auto besitzt ein Thermometer für die Umgebungstemperatur und warnt vor Bodenfrost. Und die Klimaanlage regelt bei Frost und Hitze die Innentemperatur auf ein angenehmes Niveau. Es gibt keine Wettervorhersage, wie sie heute zu jeder Zeit und für jeden Ort der Welt online verfügbar ist, in der nicht Angaben über die Temperatur eine wesentliche Rolle spielen. Sogar der Flugkapitän macht Eindruck, wenn er auf die erreichte Flughöhe und die Minusgrade an der Außenhaut des Fliegers aufmerksam macht oder wenn er die einladenden Temperaturen des Zielflughafens am Ferienort bekannt gibt. Die Temperatur spielt nicht nur bei alltäglichen Dingen wie dem Wetter oder in der Küche eine wichtige Rolle, sie ist auch eine entscheidende Kenngröße bei Erderwärmung und Klimawandel, in der medizinischen Diagnostik und Therapie, beim Energieumsatz in Motoren, Turbinen und Kraftwerken und sie bestimmt den Ablauf von Lebensprozessen oder wirkt als Steuergröße in der Chemie. Es spricht also einiges dafür, wenn behauptet wird, die Temperatur sei die meistgemessene physikalische Größe überhaupt.

Immerhin wird die Temperatur, die im Beitrag über „Die Definition der Temperatur und ihre Grenzen“ als Maß für die innere Energie eines Systems beschrieben wird, doch als so bedeutend angesehen, dass ihr eine eigene Basiseinheit im Internationalen Einheitensystem SI, das Kelvin, zugebilligt wird. Das hat seinen Grund sicher auch in der Entwicklungsgeschichte unserer Gattung, in der unser Temperatursinn zum Beispiel durch die Einschätzung der Temperatur unserer Nahrung und die Beeinflussung unserer Umgebungstemperatur durch Heizen und Kühlen von überlebenswichtiger Bedeutung war. Joachim Seidel und eine Reihe seiner Kollegen beschreiben in ihrem Abschnitt „Die Temperatur und das Kelvin“ Darstellung und Weitergabe der Temperatureinheit und der Temperaturskala.

Wenn eine physikalische Größe die bisher angedeutete Bedeutung besitzt, muss man sich über ihre Einbettung in das physikalische

Weltbild im Klaren sein. Dies ist im Rahmen der Entwicklung der Thermodynamik und der statistischen Physik am Ende des 19. und am Anfang des 20. Jahrhunderts geschehen und wird im bereits genannten Beitrag von Peter Strehlow und Joachim Seidel ausführlich dargestellt – einschließlich der heute erkennbaren Grenzen dieser Konzepte.

Natürlich genügt in der Praxis nicht nur die abstrakte Definition einer wichtigen Größe, sondern es ist die Kenntnis des realen Werts von entscheidender Bedeutung. Dazu braucht man exakte Messverfahren und einen zuverlässigen Maßstab, in unserem Fall als Temperaturskala bezeichnet. Terry Quinn, der frühere Direktor des *Bureau International des Poids et Mesures*, beschreibt die Historie dieser Temperaturmaßstäbe bzw. -skalen. Eine Temperaturskala besteht, wie andere Skalen auch, aus Markierungen, denen bestimmte Zahlenwerte zugeordnet sind. Bei der Temperatur sind diese Markierungen nicht äquidistant wie auf einem Meterstab, sondern durch Phasenübergänge von ausgewählten Materialien dargestellt und damit von der Natur vorgegeben. Durch die Auswahl der Materialien kann man für eine leidliche Äquidistanz der Markierungen sorgen. Phasenübergänge, d.h. Siedepunkte, Tripelpunkte, Schmelz- und Erstarrungspunkte zeichnen sich dadurch aus, dass trotz Wärmeaustausch mit der Umgebung die Temperatur der betrachteten Substanz konstant bleibt, solange alle am Übergang beteiligten Phasen existieren, weil die zu- oder abgeführte Energie für die Phasenumwandlung benötigt wird. Diese Markierungen auf der Temperaturskala nennt man Fixpunkte und weist ihnen durch unabhängige sog. primäre Thermometer bestimmte Temperaturwerte zu. Thermometer werden primär genannt, wenn man die Temperatur allein aus der mit ihr verknüpften mechanischen oder elektrischen Messgröße ermitteln kann, weil alle anderen Größen in dem zugrunde liegenden physikalischen Gesetz unabhängig messbar oder als Naturkonstanten bekannt sind, und man sich somit nicht auf einen anderen Temperaturwert beziehen muss.

---

\* Dr. Wolfgang Buck,  
Leiter der Abteilung  
„Temperatur und  
Synchrotronstrahlung“  
E-Mail:  
wolfgang.buck@ptb.de

Die Qualität der Fixpunkte der heutigen Temperaturskala *International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)* kann durch im Laufe der Zeit weiter entwickelte Präparations- und Analyse-Technik verbessert werden. Diese Entwicklung beschreiben Steffen Rudtsch und Lutz Wolber in ihrem Artikel „Verbesserte Fixpunkte der ITS-90“. Nicht nur an der Verbesserung der bereits etablierten Fixpunkte wird heute weltweit gearbeitet. Nachdem Ende der neunziger Jahre des letzten Jahrhunderts die Temperaturskala im Bereich tiefster Temperaturen bis 0,001 K erweitert und als *Provisional Low Temperature Scale of 2000 (PLTS-2000)* international akzeptiert wurde, laufen seit 1999 angestoßene Untersuchungen bei einer Reihe von Metrologie-Instituten, um eine neue Klasse von Fixpunkten aus eutektischen Metall-Kohlenstoff-Legierungen für den hohen Temperaturbereich von 1400 K bis 3400 K zu entwickeln. Jürgen Hartmann und seine Kollegen sind daran führend beteiligt und berichten unter der Überschrift „Neuartige eutektische Metall-Kohlenstoff-Hochtemperaturfixpunkte für die Thermometrie“ über den aktuellen Stand. Diese Fixpunkte sind, wenn als Hohlraumstrahler ausgebildet, auch als Normale für die Radiometrie, als berechenbare Lichtquellen also, von großem Interesse.

Man kann die in Natur und Technik vorkommenden Temperaturen grob in drei Bereiche einteilen: den täglich und technisch relevanten Bereich von  $-200\text{ °C}$  bis  $1500\text{ °C}$  (u.a. behandelt von Erich Tegeler in seinem Beitrag „Metrologische Infrastruktur für die Messgröße Temperatur“) und den Bereich der tiefen Temperaturen unterhalb und den der hohen Temperaturen oberhalb. In den beiden extremen Bereichen überwiegt das wissenschaftliche Interesse an genauen Temperaturmessungen, wenngleich sich der Informationsbedarf der Technik inzwischen merkbar dorthin verschiebt. Eine präzise Kenntnis der Temperaturverteilung auf der Außenhaut eines wieder in die Atmosphäre eintretenden Weltraumshuttles oder innerhalb einer Flugzeugturbine sind dafür einleuchtende Beispiele.

Frank Edler und Jost Engert erklären in Ihrem Beitrag „Rauschthermometrie bei tiefen und hohen Temperaturen“ ein Temperaturmessverfahren, das einerseits auf einem sehr elementaren Prinzip, nämlich der temperaturabhängigen Beweglichkeit von Ladungsträgern, beruht und andererseits seine Stärke gerade in extremen Temperaturbereichen beweist. Dass man sein Thermometer nicht unbedingt mit dem Messobjekt in direkte Berührung bringen und warten muss, bis sich thermisches Gleichgewicht eingestellt hat, ist das Thema des ausführlichen Artikels von Jörg Hollandt und seinen Kollegen zum Thema „Strahlungsthermometrie – Temperaturen berührungslos messen“. Mit dieser Methode kann man schnell, bei beweglichen Ob-

jekten und über große Distanzen die Temperatur bestimmen, auch die von Sternen im Weltall zum Beispiel, weil im Sinne der Strahlungsthermometrie „alles strahlt“. Andreas Steiger und Joachim Seidel zeigen schließlich, wie man mit optischen Methoden die Temperaturen von Plasmen bestimmt, demjenigen Aggregatzustand, in dem sich die Sonne und alle Fusionsreaktoren, die nach ihrem Prinzip arbeiten, befinden.

Thermometrie, die „Kunst“ vom Messen der Temperatur, ist nach den bisherigen Feststellungen eine Grundaufgabe jedes Nationalen Metrologie-Instituts, für die Bundesrepublik Deutschland also der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt. Dies war schon von ihrer Gründung im Jahre 1887 an der Fall [1]. Eines der drei Laboratorien, die damals in der Physikalischen Abteilung der PTR eingerichtet wurden, war das Wärmelaboratorium, das größte übrigens. Von Anfang an wurden präzise Temperaturmessungen mit Quecksilberthermometern, also in Berührung mit dem Messobjekt, und berührungslos mit Pyrometern durchgeführt. Dies ist auch heute noch eine Stärke der PTB, dass beide Methoden in derselben Abteilung betrieben werden – im Gegensatz zu Einrichtungen in anderen Ländern, wo die Strahlungsthermometrie aus historischen Gründen in der Optik angesiedelt ist. Die PTB hat nach einer umfangreichen Aufgabenkritik erst vor wenigen Wochen die Thermometrie auch weiterhin zu einem ihrer Aufgabenschwerpunkte erklärt und einen konzentrierten Ausbau beschlossen. Dies ist ein Schritt von strategischem Gewicht auf dem Wege einer zunehmenden Bedeutung der PTB im zusammenwachsenden Europa, nachdem z.B. das *National Physical Laboratory (NPL)* im Vereinigten Königreich künftig seine Aktivitäten im Temperaturbereich unterhalb von 84 K einstellen will. Im Bereich der hohen Temperaturen hingegen wird es mit dem NPL auch künftig eine verstärkte und abgestimmte Zusammenarbeit bei den neuen Fixpunkten geben.

Temperaturskalen haben – so lehrt die historische Erfahrung – eine Lebensdauer von rund zwanzig Jahren. Es gibt daher seit geraumer Zeit Diskussionen unter den Fachleuten über die Verbesserungsfähigkeit der ITS-90. Die neue Skala unter dem bisherigen Arbeitstitel ITS-201X sollte sich an verschiedenen Punkten der thermodynamischen Temperatur noch besser annähern und durch die Hinzunahme neuer Fixpunkte bis zu  $3000\text{ °C}$  eine verringerte Unsicherheit aufweisen. An der Stoßstelle zwischen der ITS-90 und der PLTS-2000 um 1 K hat eine kürzlich etablierte PTB-Skala, die PTB-2006, den Überlapp der beiden Skalen von Diskrepanzen befreit und so den inzwischen international empfohlenen Übergang geschaffen, der eine widerspruchsfreie Vereinigung der beiden Skalen ermöglicht.

So leistet die PTB nicht nur wesentliche Beiträge bei der Verbesserung des Maßstabs für die Temperatur, die Temperaturskala. Sie beteiligt sich auch mit großen Engagement an einer Neudefinition der Temperatureinheit selbst. Bernd Fellmuth und seine Kollegen berichten darüber ausführlich unter dem Titel „Neudefinition der Basiseinheit Kelvin“. Mit der angestrebten Neudefinition wird auch das Kelvin, wie es zur Zeit bei allen Basiseinheiten des *Internationalen Einheitensystems (SI)* versucht wird, anstatt auf die Eigenschaft eines bestimmten Materials künftig auf eine Naturkonstante zurückgeführt. Dies ist beim Meter durch die Festlegung eines bestimmten Zahlenwertes für die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum schon geschehen. Für das Kelvin wird diese Rolle die Boltzmann-Konstante  $k$  spielen, der Proportionalitätsfaktor zwischen der thermodynamischen Temperatur und der thermischen bzw. inneren Energie eines physikalischen Systems. Damit bei einer im Jahre 2011 vorgesehenen Umstellung der Kelvindefinition die bisherigen Messungen nicht umgerechnet und die Thermometer nicht neu kalibriert werden müssen, muss bis dahin der Wert der Boltzmann-Konstante mit verschiedenen Methoden und einer möglichst kleinen Unsicherheit bestimmt werden. Nach dieser Festlegung ist der Maßstab der Temperatur von derselben zeitlichen Konstanz und räumlichen Universalität wie die Basis der Physik.

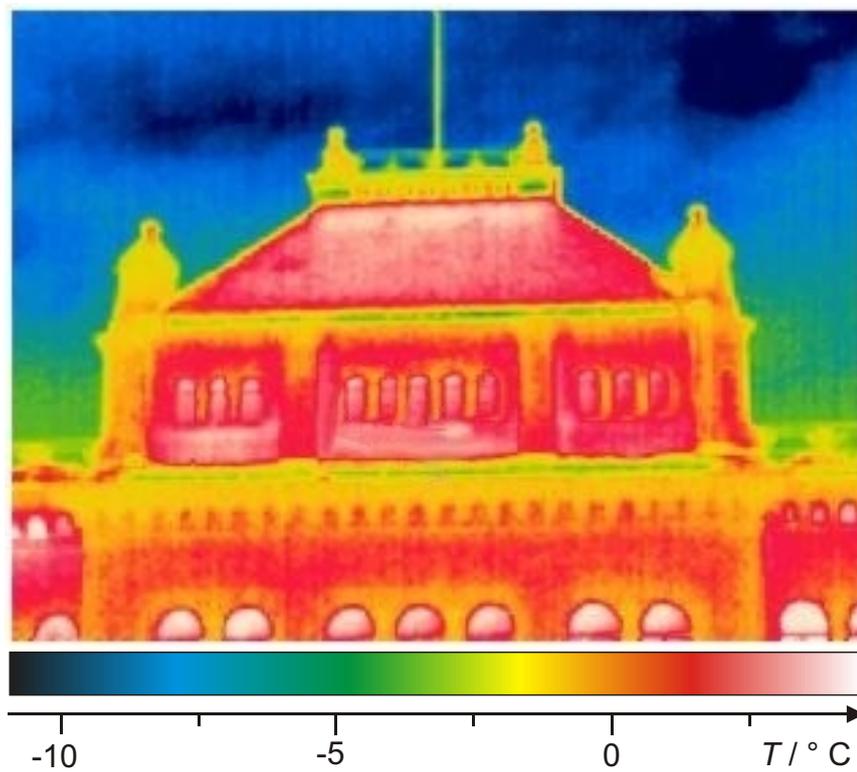
Neben grundsätzlichen Themen der Thermometrie wie neue Temperaturskala und neue Definition des Kelvin beschäftigt sich die PTB aber auch mit Fragen praktischer Thermometrie. Sie entwickelt neue Thermometer für besondere Einsätze, berät ihre Kunden bei besonderen Fragen und transferiert ihre Technologie an die einschlägige Industrie. Künftige Schwerpunkte

werden u.a. Systemlösungen für die praktische Thermometrie und Mikrothermometrie zur Bestimmung von Temperaturverteilungen auf Halbleiterchips sein. Dazu werden schnelle Thermometer kleiner Dimension benötigt.

Auch für die Thermometrie gilt, wie sich in den folgenden Beiträgen zeigen wird, der zentrale gesetzliche Auftrag der PTB, ihre Mission, „Fortschritt und Zuverlässigkeit in der Messtechnik für Gesellschaft, Wirtschaft und Wissenschaft zu gewährleisten“. Sie erfüllt, und auch das sollte an den Beiträgen erkennbar werden, diesen Auftrag mit dem Anspruch, „ein weltweit führendes Kompetenzzentrum für die Metrologie zu sein, als gefragter und geschätzter Partner von Gesellschaft, Wirtschaft und Wissenschaft.“ Ich hoffe, dass ich Ihnen Appetit auf die Lektüre der Beiträge meiner Kollegen machen konnte. Auch wenn es nicht in allen Fällen ohne Formeln abgeht, werden Sie eine Menge Interessantes und Neues aus der Welt des Heißen und des Kalten entdecken.

Den Autoren der Artikel möchte ich für ihre Beiträge danken, denen man das persönliche Engagement für die Sache abspürt. Besonders gefreut hat mich, dass wir Terry Quinn, den emeritierten Direktor des Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), gewinnen konnten, der die Entwicklung der Temperaturskalen wie kein anderer überblickt. Schließlich gebührt Erich Tegeler der besondere Dank dafür, dass er als „Architekt“ das Heft entworfen und zusammengestellt und schließlich alle Kollegen überzeugt hat, ihre Texte rechtzeitig und in der gewünschten Einheitlichkeit abzuliefern.

[1] *David Cahan*: Meister der Messung. VCH-Verlag, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 1992, S. 172 ff



Thermografie-Aufnahme der Kuppel des Siemensbaus des Instituts Berlin der PTB während eines kalten Wintertages.

# Definition der Temperatur und ihre Grenzen

Peter Strehlow<sup>1</sup> und Joachim Seidel<sup>2</sup>

## 1 Einleitung

Der Begriff der Temperatur verdankt seine Entstehung der Existenz des menschlichen Wärmesinns. Wie das Volumen durch das Auge oder der Druck durch den Tastsinn wahrgenommen werden, so ist unseren Sinnesempfindungen unmittelbar ein qualitatives Gefühl für Wärme und Kälte zugänglich, das wir beim Berühren eines Körpers empfinden. Selbst wenn unsere Empfindungen von warm und kalt mit dem tatsächlichen physikalischen Zustand des untersuchten Körpers zusammenhängen, so sind sie doch höchst subjektiv und tragen in sich auch die Merkmale des Beobachters und seines momentanen Zustandes. Dass unsere Wärmeempfindung Täuschungen unterliegen kann, wurde erst nach Erfindung des Thermometers im 17. Jahrhundert erkannt. So schrieb der venezianische Diplomat Gianfrancesco Sagredo 1615 an seinen Lehrer Galileo Galilei über seine Beobachtungen mit Luftthermometern: *„Mit diesen Instrumenten konnte ich ganz klar feststellen, dass unser Brunnenwasser im Winter viel kälter ist als im Sommer, auch wenn unsere Sinne das anders beurteilen.“*

Eine physikalisch präzise Definition und Messvorschrift der Temperatur lässt sich erst aus einer Reihe von Überlegungen ableiten, die experimentell begründet sind und mit den wichtigsten Erkenntnissen übereinstimmen, die wir über den Wärmezustand eines Körpers durch unsere Sinnesempfindungen erlangen. Auf diese Weise wird die Temperatur in der Thermodynamik axiomatisch als Zustandsgröße eingeführt, deren Definition eng mit dem Begriff des thermischen Gleichgewichts verbunden ist: Systeme, die sich miteinander im thermischen Gleichgewicht befinden, haben als gemeinsame intensive (nicht additive) Eigenschaft dieselbe Temperatur.

Das Messverfahren besteht darin, ein System (Thermometer), dessen thermischer Gleichgewichtszustand eindeutig mit einer in der Mechanik oder Elektrodynamik definierten Zustandsvariablen zusammenhängt, mit dem zu messenden System in thermisches Gleichgewicht

zu bringen. Als Zustandsvariable können das Volumen einer Flüssigkeit (Flüssigkeitsthermometer), der Druck eines Gases bei konstantem Volumen (Gasthermometer) oder auch andere Größen verwendet werden, die sich mit dem Wärmezustand ändern. Man nennt die über die speziellen Eigenschaften eines Thermometers weitgehend willkürlich definierte Temperatur  $\theta$  eine empirische Temperatur. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik wird es uns gestatten, dieser Willkür zu entgehen und eine absolute thermodynamische Temperatur zu definieren, so dass das Ergebnis der Temperaturmessung von der Art und Substanz des Thermometers ebenso unabhängig ist, wie die Messung von Volumen oder Druck vom Material des Maßstabes oder des Gewichtes.

In der folgenden Darstellung der Thermodynamik quasistatischer Prozesse nach Carathéodory wird die Existenz von absoluter Temperatur und Entropie als Zustandsgrößen mit einem Minimum an Hypothesen mathematisch bewiesen. Ihre tiefere physikalische Begründung finden Temperatur und Entropie erst in der statistischen Mechanik. Speziell die kinetische Gastheorie ermöglicht eine statistische Interpretation der Temperatur, ihre Definition im Nichtgleichgewicht und die Angabe der Grenzen ihrer Existenz.

Ziel dieses Beitrages ist, eine möglichst umfassende Antwort auf die Frage „Was ist Temperatur?“ zu geben und beim Leser zumindest das Gefühl zu hinterlassen, das Einstein in einem Brief an Carathéodory über dessen axiomatische Begründung der Thermodynamik mit den Worten ausdrückte: *„Lieber Herr Kollege! Ihre Ableitung finde ich wundervoll. Nun verstehe ich alles!“*

## 2 Der Temperaturbegriff

Wir betrachten zwei getrennte Systeme A und B, die sich beide im inneren Gleichgewicht befinden, so dass in ihnen keinerlei Zustandsänderungen auftreten (Bild 1).

Durch Berühren stellen wir fest, dass A wärmer ist als B. Nach Vereinigung beider Systeme durch Kontakt werden in dem nach außen

<sup>1</sup> Prof. Dr. Peter Strehlow, Leiter der Arbeitsgruppe „Materialverhalten und Quantenphänomene“  
E-Mail: peter.strehlow@ptb.de

<sup>2</sup> Dr. Joachim Seidel, Leiter des Fachbereichs „Detektorradio-metrie“  
E-Mail: joachim.seidel@ptb.de

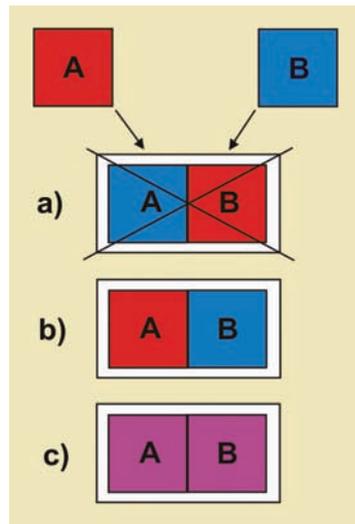


Bild 1:  
Vereinigung eines warmen und eines kalten Körpers zu einem nach außen abgeschlossenen System.

abgeschlossenen System  $A \cup B$  in der Regel Zustandsänderungen stattfinden. Sind diese nach einiger Zeit abgeklungen, so sind die drei in Bild 1 dargestellten Möglichkeiten der Wärmezustände von A und B (a, b oder c) denkbar. Der Fall a), wonach B wärmer ist als A, ist noch nie beobachtet worden. Ob der Fall b) oder c) eintritt, hängt von den Eigenschaften der Kontaktfläche zwischen den Systemen ab. Kontaktflächen, die so beschaffen sind, dass auch nach langer Zeit noch A wärmer ist als B (Fall b), nennt man thermisch isolierende Wände. Dagegen ist eine thermisch leitende oder diatherme Wand dadurch ausgezeichnet, dass, obwohl jeglicher Austausch von Arbeit und Materie zwischen beiden Systemen ausgeschlossen ist, dennoch Zustandsänderungen auftreten, bis A und B gleich warm sind (Fall c). Der Zustand, der sich bei Verwendung diathermer Kontaktflächen zwischen Systemen erfahrungsgemäß stets einstellt, heißt thermisches Gleichgewicht.

Die mit unserem Wärmesinn feststellbaren Eigenschaften des thermischen Gleichgewichts haben die strukturellen Eigenschaften einer Gleichheit im Sinne der Logik<sup>1)</sup>. Daraus ergibt sich, dass die Menge der Wärmezustände von Körpern auf eine Menge von reellen Zahlen abgebildet werden kann. Die durch die reellen Zahlen  $\theta$  repräsentierte Variable heißt dann empirische Temperatur.

<sup>1)</sup> Befindet sich ein System A mit einem System B im thermischen Gleichgewicht, und B mit einem weiteren System C, so sind auch A und C im thermischen Gleichgewicht. Neben dieser Transitivität hat das thermische Gleichgewicht zwei weitere Eigenschaften. Es ist symmetrisch (steht A mit B im thermischen Gleichgewicht, so auch B mit A); und es ist reflexiv (jedes System steht mit sich selbst im thermischen Gleichgewicht). Mathematisch stellt das thermische Gleichgewicht damit eine Äquivalenzrelation dar und teilt alle Systeme, die sich in Kontakt über eine diatherme Wand bringen lassen, in Äquivalenzklassen ein. Mit einem Thermometer kann man jeder Äquivalenzklasse eine bestimmte, aber willkürlich festgelegte Zahl  $\theta$  als „Inventarnummer“ zuordnen.

### 3 Empirische Temperatur

Als phänomenologische Theorie der Materie beschreibt die Thermodynamik den Zustand eines Systems durch die Werte eines Mindestsatzes makroskopischer Observabler. So wird der Zustand eines homogenen Fluids, also einer einfachen Flüssigkeit oder eines Gases, durch das Volumen  $V$  und die empirische Temperatur  $\theta$  bestimmt. Insbesondere versteht man dann unter einem quasistatischen Prozess in einem Fluid die langsame zeitliche Entwicklung der beiden Zustandsvariablen  $V(t)$  und  $\theta(t)$ . Ihre Berechnung ist das primäre Ziel der Thermodynamik quasistatischer Prozesse.

Während das Volumen eine unmittelbar messbare Größe ist, müssen wir für die empirische Temperatur eine Messvorschrift angeben. Das leistet der **Nullte Hauptsatz der Thermodynamik**:

Die empirische Temperatur ist diejenige Größe, die in Systemen, welche sich im Kontakt über eine diatherme Wand im thermischen Gleichgewicht befinden, den gleichen Zahlenwert hat.

Die Grundlage zur Berechnung der beiden Zustandsvariablen  $V(t)$  und  $\theta(t)$  bildet zunächst der **Erste Hauptsatz der Thermodynamik**<sup>2)</sup>:

$$\dot{Q} = \frac{dU}{dt} + p \frac{dV}{dt}, \quad (1)$$

worin  $\dot{Q}$  die Wärmeleistung,  $U$  die innere Energie und  $p$  den Druck bezeichnen. Wenn der Zustand des Fluids durch die beiden Zustandsvariablen  $V$  und  $\theta$  vollständig festgelegt ist, müssen die anderen im ersten Hauptsatz (1) auftretenden Zustandsgrößen Funktionen dieser beiden Variablen sein. Für langsame Prozesse hängen dann der Druck  $p$  sowie die innere Energie  $U$  zur Zeit  $t$  nur von den Werten des Volumens  $V$  und der empirischen Temperatur  $\theta$  zu eben dieser Zeit ab:

$$p = p(V, \theta) \quad , \quad U = U(V, \theta). \quad (2)$$

Die Beziehungen (2) heißen die thermische und die kalorische Zustandsgleichung eines Fluids.

<sup>2)</sup> Im Allgemeinen ist die innere Arbeitsleistung eines

$$\text{Fluids gegeben durch } \dot{A} = \int_V t_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} dV,$$

worin  $t_{ij}$  die Komponenten des Spannungstensors bezeichnen. Vernachlässigt man jedoch Scherspannungen, so dass  $t_{ij} = -p\delta_{ij}$ , und ist der Druck  $p$  im Volumen  $V$  konstant, ergibt sich für langsame Prozesse näherungsweise  $\dot{A} = -pdV/dt$ . Der erste Hauptsatz (1) beschreibt dann reversible (umkehrbare) Prozesse, denn bei Ersetzung von  $t$  durch  $-t$  kehrt sich auch das Vorzeichen der Wärmeleistung  $\dot{Q}$  um.

Einsetzen der Zustandsgleichungen (2) in den ersten Hauptsatz (1) führt auf die lineare (Pfaffsche) Differentialform

$$\dot{Q} = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V \frac{d\theta}{dt} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta + p\right] \frac{dV}{dt} \quad (3)$$

in den vollständigen Differentialen der unabhängigen thermodynamischen Variablen  $V$  und  $\theta$ .

Voraussetzung für eine explizite Berechnung quasistatischer Prozesse in einem Fluid ist die Kenntnis der Zustandsgleichungen (2). Tatsächlich gibt es aber kein reales Fluid, für welches die Zustandsgleichungen im gesamten Zustandsraum  $(V, \theta)$  bekannt sind. Deshalb wäre es nützlich, wenn sich die Allgemeinheit der Zustandsgleichungen durch ein universelles Prinzip einschränken ließe. Es gibt ein solches Prinzip, und dieses Empirikum wird der **Zweite Hauptsatz der Thermodynamik** genannt.

In der Formulierung nach Constantin Carathéodory (1873–1950) lautet der zweite Hauptsatz [1]:

In der Nähe eines beliebigen Anfangszustandes  $(V^A, \theta^A)$  gibt es Zustände, die adiabatisch ( $\dot{Q} = 0$ ) unerreichbar sind.

Mathematisch ist das Carathéodorysche Prinzip der adiabatischen Unerreichbarkeit äquivalent zu der Aussage, dass die Pfaffsche Form (3) für  $\dot{Q}$ , die nach dem ersten Hauptsatz kein vollständiges Differential darstellt, für quasistatische Zustandsänderungen proportional dem vollständigen Differential einer Funktion  $S(V, \theta)$  ist, so dass  $\dot{Q} dt = \Lambda dS$ <sup>3)</sup>. Dann existiert ein Integral von  $\dot{Q} = 0$  in Form einer einparametrischen Schar sich nicht schneidender Adiabaten  $S(V, \theta) = C$  im Zustandsraum (Bild 2), das nur eine willkürliche Konstante  $C$  enthält.

Unter allen möglichen integrierenden Nennern von  $\dot{Q}$  gibt es insbesondere einen,  $\Lambda = T(\theta)$ , der eine universelle Funktion der empirischen Temperatur allein ist,

$$T(\theta) \frac{dS}{dt} = \dot{Q}. \quad (4)$$

Die Wahl der empirischen Temperatur beeinflusst dabei die Form, nicht aber den numerischen Wert der Funktion  $T(\theta)$ . Physikalisch bedeutet die Beziehung (4), dass für quasistatische Prozesse eine Zustandsfunktion  $S$ , die als Entropie bezeichnet wird, und eine von der Thermometersubstanz unabhängige (absolute) thermodynamische Temperatur  $T$  existieren.

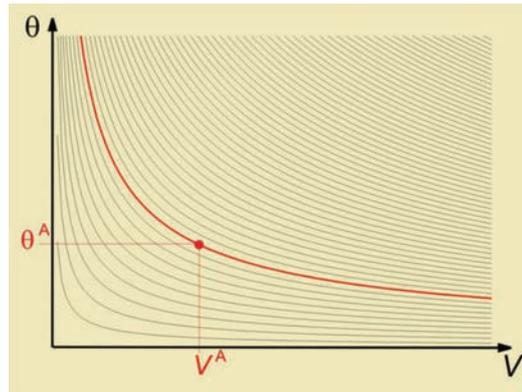


Bild 2: Adiabaten im Zustandsdiagramm eines Gases. Es ist unmöglich, eine Adiabate von einem Anfangszustand  $(V^A, \theta^A)$  ausgehend in einem quasistatischen adiabatischen Prozess zu verlassen. Dann gibt es in der Umgebung jedes Zustandspunktes Zustände, die adiabatisch unerreichbar sind.

#### 4 Thermodynamische Temperatur

Ausgangspunkt bei der Suche nach dem Zusammenhang zwischen absoluter und empirischer Temperatur ist die Definition (4) der Temperatur  $T(\theta)$  als integrierender Nenner zur infinitesimalen Wärmemenge  $\dot{Q} dt$ . Die notwendige Bedingung (Integrabilitätsbedingung) dafür, dass  $\dot{Q} dt/T(\theta)$  ein vollständiges Differential ist, ergibt sich aus (3) und (4) zu

$$\frac{d \ln T(\theta)}{d\theta} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_V}{p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta} \quad (5)$$

Dementsprechend reicht es zur Bestimmung der thermodynamischen Temperatur aus, bei einem beliebig gewählten und fixierten Volumen die Abhängigkeit des Druckes sowie des Verhältnisses  $(\dot{Q} dt/dV)_\theta = p + (\partial U/\partial V)_\theta$  von der empirischen Temperatur zu ermitteln.

Es ist nun sehr einfach,  $T(\theta)$  zu bestimmen, denn  $T(\theta)$  ist doch eine universelle Funktion. Also bestimmen wir  $T(\theta)$  mit Hilfe des einfachsten Fluids, das wir kennen, nämlich des idealen Gases. Als ideales Gas bezeichnet man ein (in der Natur nicht existierendes) Gas, das den Zustandsgleichungen

$$\frac{pV}{N} = \theta, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = 0 \quad (6)$$

genügt. Alle Gase zeigen, wenn sie nur hinreichend verdünnt sind, in sehr guter Näherung das entsprechend (6) gleiche Verhalten. Ideale Gase im thermischen Gleichgewicht weisen nach (6)<sup>1</sup> für den Ausdruck  $pV/N$ , worin  $N$  die Teilchenzahl bezeichnet, den gleichen Wert der Gastemperatur  $\theta$  auf. Diese experimentelle Beobachtung geht auf Robert Boyle (1627–1691), Edme Mariotte (1620–1684) und Amadeo Avogadro (1776–1856) zurück. Der experimentelle

<sup>3)</sup> Die Pfaffsche Form  $G = \sum_{k=1}^r \alpha_k dx_k$  ist holonom, d.h. es gilt  $G = \Lambda d\Psi_\Lambda$ , wenn für  $r > 2$  drei der Funktionen  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_r$  die Identität  $\alpha \cdot \text{rot } \alpha = 0$  mit  $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_r)$  erfüllen. Pfaffsche Formen mit zwei unabhängigen Variablen sind stets holonom.

Nachweis, dass die innere Energie  $U$  eines idealen Gases nach (6)<sup>2</sup> unabhängig vom Volumen ist, wurde von Louis Gay-Lussac (1778–1850) erbracht.

Mit den Beziehungen (6) ergibt sich als Lösung von Gleichung (5)

$$T = \frac{1}{k} \theta, \quad (7)$$

wobei  $k$  eine Konstante ist, die die Skala der Temperatur bestimmt. Durch die Energieform Wärme  $TdS$  ist die absolute Temperatur nur bis auf einen beliebigen Streckungs- oder Skalenfaktor  $k$  festgelegt, denn es ist ja  $TdS = (kT)d(S/k)$ . Vom theoretischen Standpunkt aus wäre es am einfachsten,  $k = 1$  zu setzen und die Temperatur in Einheiten der Energie zu messen. Die Experimentalphysiker haben jedoch von der Willkür in der Festlegung der Temperaturskala in anderer Weise Gebrauch gemacht. Als Konvention wurde die Temperatur des Tripelpunktes von Wasser festgelegt zu

$$T_{\text{TPW}} \stackrel{\text{def}}{=} 273,16 \text{ K} . \quad (8)$$

Die hierdurch definierte Temperaturskala hat die nach Lord Kelvin (vorher William Thomson, 1824–1907) benannte Einheit „Kelvin“ mit dem Einheitensymbol K. Damit ist 1 K der 1/273,16-te Teil der Temperaturspanne zwischen dem absoluten Nullpunkt bei  $T = 0 \text{ K}$  und  $T_{\text{TPW}}$ . Der Zahlenwert 273,16 wurde gewählt, damit das Kelvin möglichst genau mit dem zuvor gebräuchlichen Grad Celsius übereinstimmt, das ein Hunderstel der Temperaturdifferenz zwischen Siede- und Schmelzpunkt des Wassers beim Atmosphärendruck von 101,325 kPa war. Aus der Messung der Gastemperatur  $\theta$  am Tripelpunkt des Wassers ergibt sich aus (7) für den von Max Planck eingeführten und nach Ludwig Boltzmann benannten Skalenfaktor ein derzeit mit einer relativen Unsicherheit von  $2 \cdot 10^{-6}$  bekannter Wert von  $k = 1,380\,6505 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ .

Mit der absoluten Temperatur, die mit der in der Kelvin-Skala gemessenen Gastemperatur übereinstimmt, folgt aus dem ersten (1) und zweiten (4) Hauptsatz die nach Josiah Willard Gibbs (1839–1903) auch als Gibbs-Gleichung bezeichnete Fundamentalgleichung der Thermodynamik quasistatischer Prozesse :

$$TdS = dU + pdV . \quad (9)$$

Aus ihr ergeben sich neben der Definition der absoluten thermodynamischen Temperatur,

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V, \quad (10)$$

auch die gesuchten Einschränkungen für die Zustandsgleichungen  $p(V,T)$  und  $U(V,T)$  eines Fluids. Die Bestimmung der drei Funktionen  $p(V,T)$ ,

$C_V(V,T) = (\partial U / \partial T)_V$  und  $(\partial U / \partial V)_T$  reduziert sich mit Hilfe der aus (9) folgenden Integrabilitätsbedingungen auf die Messung des Druckes  $p(V,T)$  und der Wärmekapazität  $C_V(V_0,T)$  bei einem Wert des Volumens  $V_0$ .

## 5 Entropie

Die Einführung der thermodynamischen Temperatur und der Entropie ergab sich als Folgerung des zweiten Hauptsatzes für quasistatische Prozesse. Der zweite Hauptsatz in der Carathéodory'schen Formulierung gilt jedoch für beliebige adiabatische Prozesse, und aus dieser Tatsache lässt sich eine weitere wichtige Folgerung ziehen. In schnellen adiabatischen Prozessen kann die Entropie nur zunehmen und erreicht im Gleichgewicht ihr Maximum. Diese wichtige Tatsache, sowie ihre Additivität, sind die wesentlichen Eigenschaften, die es uns ermöglichen werden, die Entropie in der kinetischen Gastheorie zu identifizieren.

Durch Integration der Gibbs-Gleichung (9) lässt sich die Gleichgewichtsentropie für ein einatomiges ideales Gas mit den Zustandsgleichungen (6) berechnen zu

$$S(V,T) = Nk \left( \ln V + \ln T^{3/2} \right) + S_0, \quad (11)$$

worin  $C_V = 3/2 Nk$  gesetzt wurde und  $S_0$  eine zunächst unbestimmte Integrationskonstante ist.

Es ist offensichtlich, dass die Entropie (11) und die Zustandsgleichungen eines idealen Gases nicht dem **Dritten Hauptsatz der Thermodynamik** genügen, der von Walther Nernst (1864–1941) zunächst als reiner Erfahrungssatz formuliert wurde. Er lautet: Die Entropie, welche als Funktion der Temperatur und anderer unabhängiger Zustandsvariablen dargestellt sei, strebt für  $T \rightarrow 0$  unabhängig von den Werten der anderen Variablen einer universellen Konstante zu (die wir nach Planck Null setzen). Dennoch können wir die thermische Zustandsgleichung idealer Gase in einem beschränkten Bereich des Zustandsraumes zur Messung der thermodynamischen Temperatur  $T$  benutzen.

## 6 Temperaturmessung

Das vermutlich bekannteste Verfahren zur Bestimmung der thermodynamischen Temperatur nutzt die bereits erwähnte Tatsache, dass alle Gase bei hinreichend niedrigem Druck in sehr guter Näherung der thermischen Zustandsgleichung des idealen Gases (6)<sup>1</sup>,  $pV = NkT$ , genügen. Experimentell ist diese Messung bei konstantem Druck oder bei konstantem Volumen in einem Gasthermometer auf einen beschränkten Temperaturbereich begrenzt. Eine untere Grenze (bei etwa  $T = 1 \text{ K}$ ) ist dadurch gegeben, dass bei ihr alle Gase kondensiert sind und nur noch als Dampf von verschwindend kleiner Dichte über dem Kondensat existieren. Andererseits

müssen die Wände des Gasthermometers aus einem Material bestehen, das bei hohen Temperaturen noch fest ist und dessen eigener Dampfdruck vernachlässigt werden kann. Diese Bedingung begrenzt die Verwendung des Gasthermometers zu hohen Temperaturen (etwa bei  $T = 1000$  K).

Ein sehr präzises Messverfahren der Gasthermometrie, die akustische Thermometrie, basiert auf der Abhängigkeit der adiabatischen Schallgeschwindigkeit  $c_a$  von der Temperatur  $T$ . In einem idealen Gas gilt  $c_a^2 = (c_p/c_v)kT/m$ , wobei  $m$  die Masse eines Gasteilchens und  $c_p/c_v$  das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck bzw. Volumen sind. Für einatomige Gase gilt  $c_p/c_v = 5/3$ .

In einem Dielektrizitätskonstanten-Gasthermometer nutzt man aus, dass die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  eines idealen Gases von geringer Dichte durch  $\epsilon = \epsilon_0 + \alpha_0 N/V$  gegeben ist.  $\alpha_0$  ist dabei die statische Polarisierbarkeit eines Gaselements. Die thermische Zustandsgleichung kann dann zur Bestimmung der thermodynamischen Temperatur in der Form  $p = kT(\epsilon - \epsilon_0)/\alpha_0$  geschrieben werden.

Die Gesetze der Thermodynamik gelten für klassische und Quantensysteme ebenso wie für Materie und Felder, insbesondere auch für das elektromagnetische Strahlungsfeld. Ein Strahlungsfeld, das auf ein gewisses Volumen  $V$  beschränkt ist und sich mit der Umgebung (den isothermen Wänden) im thermischen Gleichgewicht befindet, ist homogen, isotrop, unpolarisiert und wird als Hohlraumstrahlung bezeichnet. Wenden wir die Gibbs-Gleichung (9) auf die Hohlraumstrahlung an, so folgt aus der Tatsache, dass  $dS$  ein vollständiges Differential ist (Integrabilitätsbedingung für die Entropie)

$$T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p. \quad (12)$$

Für den Strahlungsdruck und die innere Energie gilt  $p = w/3$  und  $U = w(T)V$ <sup>4)</sup>. So erhält man durch Integration von Gleichung (12) für die Energiedichte

$$U/V = w(T) = aT^4. \quad (13)$$

Die Energiedichte der Hohlraumstrahlung ist also der vierten Potenz der absoluten Temperatur proportional. Dieses Gesetz wurde 1879 von Josef Stefan (1835–1893) experimentell gefunden

<sup>4)</sup> Aus dem Maxwell'schen Spannungstensor

$$t_{ij} = -\frac{1}{2} \left( \epsilon_0 E^2 + \frac{1}{\mu_0} B^2 \right) \delta_{ij} + \epsilon_0 E_i E_j + \frac{1}{\mu_0} B_i B_j$$

ergibt sich der Strahlungsdruck des elektromagnetischen Feldes zu einem Drittel der Energiedichte:

$$p = -\frac{1}{3} t_{ii} = \frac{1}{6} \left( \epsilon_0 E^2 + \frac{1}{\mu_0} B^2 \right) = \frac{1}{3} \frac{U}{V}$$

und 1884 von Ludwig Boltzmann (1844–1906) in der angegebenen Weise aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik abgeleitet. Die Integrationskonstante  $a$  bleibt thermodynamisch zunächst unbestimmt. Mit Hilfe der Statistik oder experimentell ergibt sich der Wert  $a = (4/c)\sigma$  mit der Lichtgeschwindigkeit  $c$  und der Stefan-Boltzmann-Konstanten  $\sigma = 2\pi^5 k^4 / (15c^2 h^3) = 5,6704 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2} \text{ K}^{-4}$ .

Ein Hohlraumstrahler oder „Schwarzer Körper“ kann zum Beispiel mit elektrisch geheizten Wärmeröhren geeigneter Form in sehr guter Näherung realisiert werden. Das ist die Grundlage der Strahlungsthermometrie mit Pyrometern.

Temperaturänderungen lassen sich in adiabatischen quasistatischen Prozessen auch durch andere als mechanische Arbeitsleistung erreichen. Eine der wichtigsten Methoden dieser Art, die der Erreichung tiefer Temperaturen ( $T < 1$  K) dient und auf einen Vorschlag von Peter Debye (1884–1966) aus dem Jahre 1926 zurückgeht, ist die adiabatische Entmagnetisierung paramagnetischer Systeme. Die nichtmechanische Arbeitsleistung eines paramagnetischen Systems mit dem Volumen  $V$  ist gegeben durch  $\dot{A} = -VM \cdot d\mathbf{B}/dt$ , worin  $M$  die Magnetisierung und  $B$  die magnetische Flussdichte bezeichnen. Zur Bestimmung der empirischen Temperatur  $\theta(\chi)$  können Messungen der magnetischen Suszeptibilität  $\chi$  dienen. Aus dem zweiten Hauptsatz ergibt sich dann in bekannter Weise der Zusammenhang mit der thermodynamischen Temperatur entsprechend

$$\frac{dT}{T} = \frac{V \left( \frac{\partial M}{\partial \theta} \right)_B}{\left( \frac{\partial U}{\partial B} \right)_\theta + VM} d\theta. \quad (14)$$

Da auf der rechten Seite von Gleichung (14) nur Größen auftreten, die durch Messung in der empirischen Temperaturskala bestimmt werden können, ergibt sich ein Zusammenhang zwischen  $d \ln T$  und  $d\theta$ , so dass das Suszeptibilitätsthermometer in der Skala der absoluten Temperatur kalibriert werden kann. Insbesondere folgt für einen idealen Paramagneten mit den Zustandsgleichungen  $M = \chi B / \mu_0$  und  $U = -VM B^2 / \mu_0$ , worin  $\mu_0$  die magnetische Feldkonstante ist, das nach Pierre Curie (1859–1906) benannte Gesetz

$$\chi = \frac{\Lambda}{T}, \quad (15)$$

worin die Curie-Konstante  $\Lambda$  vom Material und der geometrischen Gestalt des Körpers abhängt.

Jede Messung thermodynamischer Temperaturen beruht auf den Hauptsätzen der Thermodynamik. Die Gültigkeit dieser Hauptsätze wird im Rahmen der phänomenologischen Theorie als allgemeine Erfahrung vorausgesetzt, ohne nach ihrer Begründung zu fragen. Demgegenüber

wird in der statistische Mechanik das Verhalten makroskopischer Körper aus den Grundgesetzen der Mechanik (Quantenmechanik) abgeleitet. Es müssen dabei nicht nur die Hauptsätze und allgemeinen Begriffsbildungen ihre tiefere Begründung finden, sondern auch die Zustandsgleichungen aus den mikroskopischen Eigenschaften der Systeme berechnet werden. Diese Aufgabe stellt sich insbesondere die kinetische Gastheorie.

## 7 Kinetische Temperatur

In der kinetischen Gastheorie teilt man das von einem Gas erfüllte Volumen in kleine Raumbereiche  $d^3x = dx dy dz$  auf. Dasselbe geschieht für den Geschwindigkeitsraum,  $d^3c = dc_x dc_y dc_z$ . Der Zustand eines einatomigen Gases wird dann durch die Zahl von Atomen  $f(x, c, t) d^3x d^3c$  in einem sechsdimensionalen Phasenraumelement zur Zeit  $t$  beschrieben. Die Funktion  $f$  heißt Phasendichte und ihre zeitliche Änderung wird durch eine Bilanzgleichung – die Boltzmann-Gleichung – bestimmt:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + c_i \frac{\partial f}{\partial x_i} + (k_i + i_i) \frac{\partial f}{\partial c_i} = P. \quad (16)$$

$k_i$  und  $i_i$  bezeichnen die Komponenten der spezifischen äußeren Volumenkräfte sowie der Inertialbeschleunigungen und  $P$  ist die durch Stöße zwischen den Atomen hervorgerufene Produktionsrate von  $f$ .

Die makroskopischen Observablen der Thermodynamik ergeben sich als Momente der Phasendichte. So gilt für die Dichten von Masse, Impuls und Energie

$$\begin{aligned} \rho &= \int m f d^3c, \\ \rho v_i &= \int m c_i f d^3c, \\ \rho e &= \int \frac{m}{2} c^2 f d^3c = \frac{1}{2} \rho v^2 + \int \frac{m}{2} C^2 f d^3c \end{aligned} \quad (17)$$

Aus (17)<sup>3</sup> folgt die Definition für die Dichte der inneren Energie  $\rho u$  als mittlere kinetische Energie der Relativbewegung.  $C = c - v$  ist die Relativgeschwindigkeit der Atome, bezogen auf die Schwerpunktgeschwindigkeit  $v$  des Gases.

Multiplikation der Boltzmann-Gleichung (16) mit der Masse  $m$ , dem Impuls  $mc$  oder der Energie  $mc^2/2$  eines Atoms und Integration über den Geschwindigkeitsraum führt auf die bekannten Erhaltungssätze der Thermodynamik für Masse, Impuls und Energie (den ersten Hauptsatz der Thermodynamik). Auch die in ihnen auftretenden nichtkonvektiven Flüsse des Impulses und der inneren Energie, der Spannungstensor  $t$  und der Wärmefluss  $q$ ,

$$\begin{aligned} t_{ij} &= -\int m C_i C_j f d^3C, \\ q_i &= \int \frac{m}{2} C^2 C_i f d^3C, \end{aligned} \quad (18)$$

erhalten nun eine anschauliche Interpretation.

Boltzmann konnte zeigen, dass nur Masse, Impuls und Energie Erhaltungsgrößen sind, d.h. ihre Produktion aufgrund von Stößen zwischen den Atomen verschwindet. Außerdem gibt es noch eine weitere makroskopische Observable, deren Stoßproduktion in keinem Fall negativ werden kann:

$$S = -a \int_V f \ln(f/b) d^3c d^3x. \quad (19)$$

Diese Größe ist die Entropie. Sie geht im Gleichgewicht mit  $a = k$  in die Entropie (11) eines einatomigen idealen Gases über. Die Phasendichte im Gleichgewicht,

$$f_E = \frac{\rho}{m} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mC^2}{2kT}\right), \quad (20)$$

wird Maxwell-Verteilung genannt.

Wir sind nun in der Lage, die thermische und kalorische Zustandsgleichung eines einatomigen idealen Gases zu bestimmen. Mit (20) ergibt sich für den Druck  $p = -t_{ii}/3$  aus (18)<sup>1</sup> und für die Dichte der inneren Energie aus (17)<sup>3</sup>

$$p = \frac{2}{3} \rho u = \rho \frac{k}{m} T. \quad (21)$$

Daraus folgt die kinetische Interpretation der thermodynamischen Temperatur als Maß für die mittlere kinetische Energie der Atome:

$$\frac{3}{2} kT = \frac{m}{2} \langle C^2 \rangle = \frac{\int \frac{m}{2} C^2 f d^3C}{\int f d^3C} \quad (22)$$

Dieses Ergebnis lässt sich offenbar auch auf reale Gase, Flüssigkeiten und Festkörper verallgemeinern. Man braucht nur anzunehmen, dass das thermische Gleichgewicht zwischen zwei Körpern dann hergestellt ist, wenn die Moleküle der beiden aneinander grenzenden Körper gleiche mittlere Bewegungsenergie besitzen. In der Tat ist es Boltzmann und Gibbs gelungen, einen allgemeinen Satz abzuleiten, der als Gleichverteilungssatz (Äquipartitionsgesetz) der Energie bezeichnet wird. Hiernach entfällt im Gleichgewicht irgendeines Systems auf jeden Freiheitsgrad im Mittel der gleiche Energiebetrag  $kT/2$ . In Übereinstimmung mit (22) trägt in einem einatomigen idealen Gas jede der drei Geschwindigkeitskomponenten eines Atoms  $kT/2$  zur inneren Energie bei. Die Temperatur ist dann ein Maß für die mittlere Energie jedes am thermischen Gleichgewicht beteiligten mikroskopischen Freiheitsgrades.

Es hat sich aber herausgestellt, dass der Gleichverteilungssatz nicht uneingeschränkt gültig ist, sondern eine unzuverlässige Verallgemeinerung eines jedoch richtigen (statistischen) Prinzips darstellt. Um zu der korrekten Verallgemeinerung zu gelangen, betrachten wir die statistische Definition der Entropie eines idealen

Gases (19). Ihre Interpretation als Mittelwert des Logarithmus von  $f$  ist wenig instruktiv. Es ist jedoch möglich, die Entropie in die bekannte nach Boltzmann benannte Form  $S = k \ln W$  umzuschreiben, worin  $W$  die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten (Mikrozustände) eines makroskopischen Zustandes des Systems bezeichnet. Der Gleichgewichtszustand eines Systems ist dann der Zustand mit den meisten Realisierungsmöglichkeiten. Zwei im übrigen isolierte Körper A und B stehen dann miteinander im thermischen Gleichgewicht, wenn ein Wärmeaustausch zwischen ihnen keine Erhöhung der Zahl der Realisierungsmöglichkeiten mehr hervorbringt. Die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten, dass A die Energie  $U_A$  und zugleich B die Energie  $U_B$  besitzt, ist gegeben durch  $W_A \cdot W_B$ . Die Bedingung für das Maximum dieser Größe lautet dann  $d(W_A \cdot W_B) = 0$  oder auch  $d \ln W_A + d \ln W_B = 0$ . Da sich die Energie des Gesamtsystems nicht ändern kann ( $dU_A = -dU_B$ ) und alle äußeren Parameter konstant sind, folgt als Bedingung für das (statistische) thermische Gleichgewicht  $\partial \ln W_A / \partial U_A = \partial \ln W_B / \partial U_B$ . Dann ist

$$\frac{\partial \ln W}{\partial U} = \frac{1}{kT} \tag{23}$$

ein Maß für die Temperatur. Die Konstante  $k$  hängt nur von der (willkürlichen) Einheit der Temperatur ab. Gleichung (23) ist die allgemeinste Antwort auf die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Energie und Temperatur [2]. Mit der Definition der thermodynamischen Temperatur (10) ergibt sich für die Entropie mit

$$S = k \ln W \tag{24}$$

eine fundamentale Beziehung, die der physikalischen Bedeutung der Entropie eine anschauliche Vorstellung gewährt und auf beliebige thermodynamische Systeme anwendbar ist.

Durch Maximierung der Entropie (24) lassen sich für ideale Gase die Phasendichten  $f_E$  im Gleichgewicht nach der Hypothese berechnen, dass der Gleichgewichtszustand den Zustand eines Systems darstellt, der durch die größte Zahl von Realisierungsmöglichkeiten bestimmt ist. In der Quantenstatistik ergeben sich auf diese Weise Zustandsgleichungen für ununterscheidbare Teilchen, die Bosonen und die Fermionen, die dem dritten Hauptsatz genügen. Klassische Teilchen hingegen, die sich nach den Gesetzen der Newtonschen Mechanik auf wohl definierten Bahnen im Raum bewegen, sind in diesem Sinne unterscheidbar und werden durch die Maxwell-Boltzmann-Statistik mit der Phasendichte (20) beschrieben. Gilt für den Entartungsparameter

$$\frac{N}{V} \left( \frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} = \frac{N}{V} \lambda_{dB}^3 \ll 1, \tag{25}$$

so stellt die Maxwell-Boltzmann-Statistik eine gute Näherung der Quantenstatistik dar. Quanteneffekte können dann vernachlässigt werden, weil die De-Broglie-Wellenlänge eines Teilchens  $\lambda_{dB}$  klein ist gegen den mittleren Teilchenabstand  $(V/N)^{1/3}$  im Gas.

Bei den idealen Quantengasen handelt es sich um Teilchen nichtverschwindender Ruhemasse (Atome oder Elektronen) oder um Quasiteilchen (Photonen oder Phononen). Der Zusammenhang zwischen innerer Energie  $U$  und Temperatur  $T$  für Teilchengase ist in Bild 3 graphisch dargestellt.

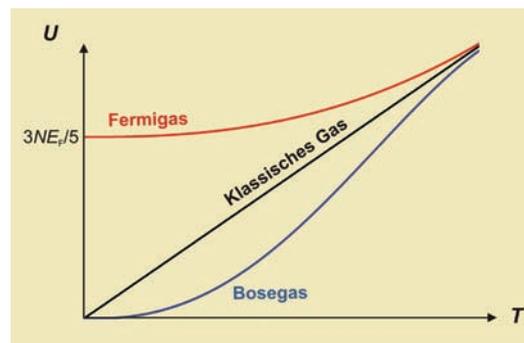


Bild 3: Innere Energie  $U$  einatomiger Gase als Funktion der Temperatur  $T$ . Für  $T \rightarrow 0$  gilt für Fermionen  $U - 3NE_f/5 \propto T^2$  mit der Fermienergie  $E_f$  und für Bosonen  $U \propto T^{5/2}$ .

Nur für hohe Temperaturen und kleine Anzahldichten  $N/V$  verhalten sich entsprechend (25) Gasteilchen mit ganzzahligem Spin (Bosonen) und mit halbzahligem Spin (Fermionen) wie klassische ideale Gase ( $U \propto T$ ).

Schließlich ermöglicht uns die kinetische Gastheorie, den Begriff des thermischen Gleichgewichts zu präzisieren. Mit der Maxwell-Verteilung (20) verschwindet die Produktionsrate  $P$  in der Boltzmann-Gleichung (16) für beliebige Felder von Massendichte, Geschwindigkeit und Temperatur. Aber nicht alle diese Felder genügen (der linken Seite) der Boltzmann-Gleichung. Daraus ergeben sich Einschränkungen für die Felder im Gleichgewicht. So kann sich die Temperatur im Gleichgewicht unter bestimmten Bedingungen zeitlich ändern (z.B. in einer isentropen Expansion), während ihr Gradient in jedem Fall verschwinden muss.

Im Jahre 1866 schickte James C. Maxwell (1831–1879) eine Arbeit [3] an die Royal Society, in welcher er die Temperatur in einer Gleichgewichtsatmosphäre berechnete. Da die Impulsbilanz,  $\partial p / \partial z = -\rho g$ , und die thermische Zustandsgleichung für ein ideales Gas,  $p = \rho k T / m$ , die drei unbekanntenen Größen  $\rho$ ,  $p$  und  $T$  miteinander verknüpfen, leitete Maxwell eine weitere Gleichung für die z-Komponente des Wärmeflusses (18)<sup>2</sup> ab :

$$q_z = \tau \left( \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{m}{\rho} \int C^2 C_z C_z f_E d^3C \right) - \frac{5}{2} \frac{p}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} \right), \quad (26)$$

worin  $\tau$  eine Relaxationszeit bedeutet und  $f_E$  durch (20) gegeben ist. Im Gleichgewicht ist  $q_z = 0$ , und so ergibt sich eine homogene Temperaturverteilung in der Atmosphäre. Maxwell machte jedoch bei der Integration in (26) einen Fehler und erhielt für die Temperaturverteilung im Gleichgewicht eine von der Masse  $m$  der Gasatome abhängige Temperaturschichtung  $T - T_0 = -(2mg/3k)z$ . Obwohl Maxwell seinen Fehler bemerkte und berichtete [4], war der bis heute anhaltende Disput über eine inhomogene Temperaturverteilung der Gleichgewichtsatmosphäre und der sich daraus ergebenden phantastischen Möglichkeiten nicht mehr aufzuhalten. So war Josef Loschmidt (1821–1895) von der Idee fasziniert, in einer inhomogenen Gleichgewichtsatmosphäre durch Umsetzung von Wärme in Arbeit eine unerschöpfliche Energiequelle zur Verfügung zu haben [5]. Da dies aber eine Verletzung des zweiten Hauptsatzes impliziert, hoffte er, den zweiten Hauptsatz widerlegen zu können. Die relativistische Thermodynamik erzwingt zwar eine inhomogene Temperaturverteilung in der Atmosphäre [6], die auch als Sama-Zustand (Esperanto: „derselbe“) bezeichnet wird. Jedoch ist die Temperaturverteilung der Atmosphäre in einem zentralsymmetrischen Gravitationsfeld universell (also für jeden Stoff gleich), und der zweite Hauptsatz wird auch in diesem Fall nicht verletzt.

## 8 Temperatur im Nichtgleichgewicht

Bei der Beschreibung von Wärmetransportprozessen ist die Temperatur  $T(x,t)$  eine Feldgröße, d.h. sie ist orts- und zeitabhängig. Das System ist dann nicht mehr im Gleichgewicht. Nachdem wir die Temperatur zunächst nur für thermische Gleichgewichtszustände definiert haben, stellt sich allerdings die Frage, was wir im Nichtgleichgewicht unter Temperatur verstehen. Dazu betrachtet man kleine Raumbereiche, in denen sich relativ schnell ein lokales Gleichgewicht gegenüber Wärmeaustausch einstellt. Die Raumbereiche müssen so viele Teilchen enthalten, dass die statistische Temperaturdefinition (23) angewendet werden kann. Die so definierte Temperatur kann dann orts- und zeitabhängig sein, wenn die lokalen Bereiche eine Folge von Gleichgewichtszuständen (quasistatisch) durchlaufen. Im lokalen Gleichgewicht gilt für den Zusammenhang zwischen Entropiefluss  $\varphi$  und Wärmefluss  $q$

$$\varphi = q / T. \quad (27)$$

An einer idealen diathermen Wand sind die Normalkomponenten von Wärmefluss und Entropiefluss stetig, d.h. sie haben auf beiden

Seiten der Wand gleiche Werte. Dann ist mit (27) auch die thermodynamische Temperatur  $T$  an diesen Wänden definiert und stetig.

In der kinetischen Gastheorie ergibt sich für den Zusammenhang zwischen Entropiefluss und Wärmefluss in Gleichgewichtsnähe

$$\varphi_i = \frac{1}{T} \left( \delta_{ij} + \frac{2}{5} \frac{t_{<ij>}}{p} \right) q_j, \quad (28)$$

worin die  $t_{<ij>} = t_{ij} - t_{kk} \delta_{ij} / 3$  die Komponenten des spurfreien Teils (Deviator) des Spannungstensors (18)<sup>1</sup> bezeichnen. Der Entropiefluss hängt hier in materialabhängiger Weise vom Wärmefluss ab.

Entsprechend (28) ist die Temperatur an einer idealen diathermen Wand nicht mehr stetig. Ein Thermometer in thermischem Kontakt mit einem Körper zeigt dann im allgemeinen nicht mehr die Temperatur des Körpers an, und die erforderliche Korrektur nach (28) erfordert erheblichen Aufwand. Für größere Abweichungen vom Gleichgewicht ist der Zusammenhang zwischen Entropiefluss und Wärmefluss nicht mehr linear, und die Temperatur verliert als Zustandsgröße, die an einer diathermen Wand stetig und damit messbar ist, ihren Sinn.

## 9 Grenzen des Temperaturbegriffs

Die Definitionen von Temperatur und Entropie setzen ein Vielteilchensystem im (zumindest lokalen) Gleichgewicht voraus. Nur der Gleichgewichtszustand ist mit der Anzahl der zugänglichen Mikrozustände über das Postulat der gleichen A-priori-Wahrscheinlichkeiten verknüpft. Die über  $W$  definierten Größen, die Temperatur (23) und die Entropie (24), haben damit nur für diesen Gleichgewichtszustand eine physikalische Bedeutung.

Die Gültigkeit der Thermodynamik hat insofern eine untere Grenze, als sie nicht mehr für Systeme anwendbar ist, deren Abmessungen mit denen der Atome vergleichbar sind (Mikrosysteme). Für Mikrosysteme unterscheiden sich die Begriffe Wärme und Arbeit als mikroskopische bzw. makroskopische Formen der Energie nicht mehr. Daraus folgt, dass die Zustandsgrößen Entropie und Temperatur für Mikrosysteme sinnlos sind.

Die makroskopischen Observablen der Thermodynamik sind Mittelwerte von fluktuierenden Zustandsgrößen. Für die relativen Temperaturschwankungen gilt  $\Delta T/T = (k/C_V)^{1/2}$ . Zunächst ergibt sich mit  $C_V = 3Nk/2$  für ein einatomiges ideales Gas, dass die relativen Temperaturschwankungen selbst für geringste Gas-mengen verschwindend klein sind ( $\Delta T/T \propto N^{-1/2}$ ), und damit die Temperatur für ein Vielteilchensystem unter normalen Bedingungen präzise definiert ist. Das muss aber bei tiefen Temperaturen nicht mehr gelten. Da die Wärmekapazität

$C_V(T)$  nach dem dritten Hauptsatz für  $T \rightarrow 0$  verschwindet, ergibt sich eine untere Grenze  $T_0$  bei  $C_V(T_0) \approx k$ , unterhalb der die Temperatur nicht mehr sinnvoll definiert ist ( $\Delta T > T$ ).

Der heute für die Untersuchung der kondensierten Materie zugängliche Temperaturbereich hat sich bis zu Minimaltemperaturen von nahezu  $0,000\,001\text{ K} = 1\ \mu\text{K}$  erweitert. Bei der kernmagnetischen Kühlung werden dabei die in einem starken Magnetfeld polarisierten magnetischen Kernmomente eines Metalls (z.B. Kupfer) adiabatisch entmagnetisiert, wodurch sich über die Wechselwirkung mit den Elektronen deren Temperatur und damit die des Metalls verringert. Während des Prozesses der Entmagnetisierung sind die Systeme der Kernspins, der Elektronen und der Gitterschwingungen (Phononen) nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Messung thermodynamischer Temperaturen erfordert dann die Lösung von speziellen Anfangs- und Randwertproblemen der Nichtgleichgewichtsthermodynamik.

Bemerkenswerterweise treten im Bereich sehr hoher Temperaturen ähnliche Probleme auf. Bei Temperaturen von mehreren Tausend Kelvin bis hin zu Millionen Kelvin in Kernfusionsplasmen, wo keine festen Wände mehr existieren, verlieren Plasmen unvermeidlich durch Strahlung Energie an die kältere Umgebung. Das Planck'sche Strahlungsgesetz gilt dann allenfalls noch in beschränkten Bereichen des Strahlungsspektrums, und das Strahlungsfeld (die Photonen) befindet sich im allgemeinen nicht im thermischen Gleichgewicht mit den materiellen Teilchen (Elektronen, Atome und Ionen). In Niederdruckplasmen bildet sich zudem häufig ein heißes Elektronengas in einem sehr viel kühleren

Schwerteilchengas, und zur Bestimmung der unterschiedlichen Partialtemperaturen müssen spezielle, meist optisch-spektroskopische Methoden eingesetzt werden [7].

Bei der grundsätzlichen Erörterung des Begriffs der Temperatur mussten wir uns zwangsläufig beschränken. Deshalb sind Themen wie negative Temperaturen, Laserkühlung von Atomen, ultrakalte Kernspinsysteme oder die Temperatur Schwarzer Löcher hier nicht behandelt. Alle diese Systeme befinden sich in einem Nichtgleichgewichtszustand, in dem die thermodynamische Temperatur als (über thermischen Kontakt) messbare Zustandsgröße nicht mehr definiert ist.

### Literatur

- [1] C. Caratheodory: Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik. Math. Annalen **67**, 355, 1909
- [2] M. Planck: Energie und Temperatur. Vorträge und Reden, Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1958
- [3] J. C. Maxwell: On the dynamical theory of gases. *Philosophical Transactions* **CLVII** (1866)
- [4] J. C. Maxwell: Final equilibrium of temperature. **Zusatz vom 17. Dez. 1866 zu [3]**
- [5] J. Loschmidt: Über den Zustand des Wärme-gleichgewichts eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf die Schwerkraft I. Wien. Sitzungsber. **II, 73**, 128(1876)
- [6] C. Toolman and P. Ehrenfest: Temperature equilibrium in a static gravitational field. *Phys. Rev.* **36**, 1791(1930)
- [7] J. Seidel und A. Steiger: Plasmen – Materie und Strahlung bei sehr hohen Temperaturen. PTB-Mitteilungen, dieses Heft

# Die Internationalen Temperaturskalen: ITS-90 und PLTS-2000

Joachim Seidel<sup>1</sup>, Jost Engert<sup>2</sup>, Bernd Fellmuth<sup>3</sup>,  
Joachim Fischer<sup>4</sup>, Jürgen Hartmann<sup>5</sup>, Jörg Hollandt<sup>6</sup>,  
Erich Tegeler<sup>7</sup>

## 1 Thermodynamische Temperatur und „praktische“ Internationale Temperaturskalen

Die Temperatur  $T$  ist nicht nur die thermodynamische Zustandsgröße schlechthin [1], sie ist auch für viele industrielle Verfahren, beispielsweise in der chemischen oder der Lebensmittelindustrie, einer der wesentlichen Prozessparameter. Darüber hinaus spielt die Temperatur bei zahlreichen anderen Messungen eine Rolle: Da praktisch alle anderen makroskopischen physikalischen Größen, die in Industrie und Forschung von Interesse sind, mehr oder weniger stark von der Temperatur als Einflussgröße abhängen, sind sie ohne Weiteres nur vergleichbar, wenn sie bei derselben Temperatur bestimmt werden. Deshalb gehört die Temperatur zu den meistgemessenen physikalischen Größen und es werden jedes Jahr weltweit mehrere Millionen Temperaturfühler und -messgeräte neu installiert. Für diese Messungen ist die thermodynamische Temperaturskala wenig geeignet, weil zu ihrer Realisierung Primärthermometer wie z. B. das Gasthermometer erforderlich sind [1, 2]

Mit solchen Primärthermometern, die nicht kalibriert werden müssen, lassen sich thermodynamische Temperaturen zwar mit Standardunsicherheiten messen, die etwa 10  $\mu\text{K}$  bei 1 mK, 0,3 mK bei 4 K und 50 mK bei 1000 K betragen und für fast alle praktischen Anwendungen völlig ausreichend wären. Mit Ausnahme [3] allenfalls der absolutradiometrischen Bestimmung hoher Temperaturen [2] sind Messungen mit Primärthermometern jedoch so schwierig, aufwendig und häufig langwierig, dass sie für praktische Zwecke, etwa zur Überwachung und Steuerung industrieller Produktionsprozesse, nicht in Frage kommen. Deshalb hat man die thermodynamische Temperaturskala schon seit dem Ende des 19. Jahrhunderts in einem möglichst großen Bereich durch eine ständig weiter entwickelte und verbesserte Internationale Temperaturskala angenähert, die ein System von Messgeräten und -verfahren vorschreibt, das sich praktisch leichter handhaben lässt als die

Primärthermometer und weltweit einheitliche Temperaturmessungen gewährleistet, die zugleich eine möglichst genaue Annäherung an die thermodynamische Temperatur darstellen [3].

## 2 Die Internationale Temperaturskala von 1990 (ITS-90)

Die derzeit gültige ITS-90 [4, 5], die 1989 vom Internationalen Komitee für Maß und Gewicht (CIPM) verabschiedet wurde, löste am 1. Januar 1990 die vorherige IPTS-68 und deren Ergänzung für tiefe Temperaturen, die EPT-76, ab. Temperaturen, die nach den Vorschriften der ITS-90 gemessen sind, werden durch den Index „90“ gekennzeichnet, also mit  $T_{90}$  oder  $t_{90}$  bezeichnet. (Entsprechende Indizes kennzeichnen die gemäß älterer Skalen gemessenen Temperaturen, z. B.  $T_{68}$ .)

Die ITS-90 erstreckt sich von 0,65 K bis zu den höchsten Temperaturen, die praktisch mit Hilfe des Planck'schen Strahlungsgesetzes messbar sind. Sie basiert auf 17 gut reproduzierbaren thermodynamischen Gleichgewichtszuständen, den definierenden Fixpunkten, denen bestimmte Temperaturwerte zugeschrieben sind (Tabelle 1). Diese sind Mittelwerte der in verschiedenen metrologischen Staatsinstituten bestimmten thermodynamischen Temperaturen, die zum Zeitpunkt ihrer Festlegung als beste verfügbare Werte angesehen wurden.

### 2.1 Fixpunkte der ITS-90

Die definierenden Fixpunkte sind thermodynamische Gleichgewichtszustände zwischen den Phasen reiner Substanzen. Beim Schmelzpunkt des Galliums und den Metall-Erstarrungspunkten gelten die angegebenen Temperaturwerte für den normalen Atmosphärendruck  $p_{\text{atm}} = 101,325 \text{ kPa}$ ; sie hängen aber nur schwach vom Druck ab ( $|dT/dp| < 1 \mu\text{K/Pa}$ ). Bild 1 zeigt schematisch das Druck-Temperatur-Diagramm eines reinen Stoffes mit den Zustandsgebieten des Festkörpers, der Flüssigkeit und des Gases. Sie sind durch die Schmelzdruckkurve, die Dampfdruckkurve und die Sublimationsdruckkurve getrennt. Die drei Kurven treffen sich im Tripel-

<sup>1</sup> Dr. Joachim Seidel,  
Leiter des Fachbereichs „Detektorradiometrie“  
E-Mail:  
joachim.seidel@ptb.de

<sup>2</sup> Dr. Jost Engert,  
Leiter der Arbeitsgruppe „Tiefemperaturskala“  
E-Mail:  
jost.engert@ptb.de

<sup>3</sup> Dr. Bernd Fellmuth,  
Leiter der Arbeitsgruppe „Grundlagen der Thermometrie“  
E-Mail:  
bernd.fellmuth@ptb.de

<sup>4</sup> Dr. Joachim Fischer,  
Leiter des Fachbereichs „Temperatur“  
E-Mail:  
joachim.fischer@ptb.de

<sup>5</sup> Dr. Jürgen Hartmann,  
Leiter der Arbeitsgruppe „Hochtemperaturskala“  
E-Mail:  
juergen.hartmann@ptb.de

<sup>6</sup> Dr. Jörg Hollandt,  
Leiter des Fachbereichs „Hochtemperatur- und Vakuumphysik“  
E-Mail:  
joerg.hollandt@ptb.de

<sup>7</sup> Dr. Erich Tegeler,  
Leiter der Arbeitsgruppe „Angewandte Thermometrie“  
E-Mail:  
erich.tegeler@ptb.de

**Tabelle 1:** Definierende Fixpunkte der ITS-90

| Gleichgewichtszustand bzw. -größe          | $T_{90}$ in K                         | $t_{90}$ in °C                                | Standardmessunsicherheit $u(T)$ der thermodynamischen Temperatur $T$ in mK | Bestreichbare Standardunsicherheit der Fixpunktrealisierung der PTB in mK |
|--|---------------------------------------|---|--|---|
| Dampfdruck des Heliums                     | 3 bis 5                               | -270,15 bis -268,15                           | 0,3  | 0,2   |
| Tripelpunkt des Gleichgewichtswasserstoffs | 13,8033                               | -259,3467                                     | 0,4  | 0,1   |
| Dampfdruck des Gleichgewichtswasserstoffs  | 17,025 bis 17,045 und 20,26 bis 20,28 | -256,125 bis -256,105 und -252,89 bis -252,87 | 0,5  | 0,3   |
| Tripelpunkt des Neons                      | 24,5561                               | -248,5939                                     | 0,5  | 0,15  |
| Tripelpunkt des Sauerstoffs                | 54,3584                               | -218,7916                                     | 1  | 0,1   |
| Tripelpunkt des Argons                     | 83,8058                               | -189,3442                                     | 2  | 0,1   |
| Tripelpunkt des Quecksilbers               | 234,3156                              | -38,8344                                      | 2  | 0,13  |
| <b>Tripelpunkt des Wassers (TPW)</b>       | <b>273,16</b>                         | <b>0,01</b>                                   | <b>0 (Definition des Kelvin)</b>   | <b>0,06</b>   |
| Schmelzpunkt des Galliums                  | 302,9146                              | 29,7646                                       | 1  | 0,12  |
| Erstarrungspunkt des Indiums               | 429,7485                              | 156,5985                                      | 3  | 0,4   |
| Erstarrungspunkt des Zinns                 | 505,078                               | 231,928                                       | 5  | 0,4   |
| Erstarrungspunkt des Zinks                 | 692,677                               | 419,527                                       | 13   | 0,65  |
| Erstarrungspunkt des Aluminiums            | 933,473                               | 660,323                                       | 25   | 1,0   |
| Erstarrungspunkt des Silbers               | 1234,93                               | 961,78  | 40   | 1,5   |
| Erstarrungspunkt des Goldes                | 1337,33                               | 1064,18                                       | 50   | 10  |
| Erstarrungspunkt des Kupfers               | 1357,77                               | 1084,62                                       | 60   | 15  |

punkt. Er entspricht dem einzigen Zustand, bei dem die drei Phasen Gas, Flüssigkeit und Festkörper im thermodynamischen Gleichgewicht stehen. Die Dampfdruckkurve endet im kritischen Punkt; für höhere Drücke bzw. Temperaturen gibt es keine wohl definierte Grenze zwischen Gas- und flüssiger Phase mehr, und beide werden unter der Bezeichnung Fluidphase zusammengefasst.

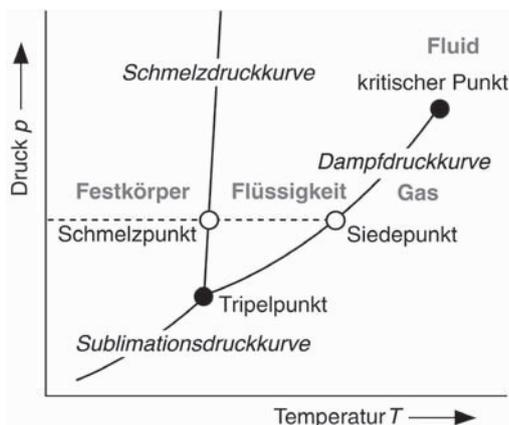


Bild 1: Schematisches  $(p, T)$ -Diagramm eines reinen Stoffes

## 2.2 Interpolation zwischen den Fixpunkten

In der ITS-90 sind für mehrere Temperaturbereiche und -unterbereiche verschiedene Interpolationsverfahren vorgeschrieben, um dem Anwender soviel Freiheit bei der Realisierung der Skala zu lassen, wie mit den Anforderungen an eine Skala hoher Reproduzierbarkeit zu vereinigen ist. So ist  $T_{90}$  in allen Unterbereichen mit einer Ausnahme so definiert, dass keine Kalibrierungen der interpolierenden Normalthermometer an außerhalb liegenden Fixpunkten erforderlich sind. (Als Ausnahme müssen Platin-Widerstandsthermometer, die oberhalb des Neon-Tripelpunkts bei 24,5 K eingesetzt werden sollen, auch am Wasserstoff-Tripelpunkt bei 13,8 K kalibriert werden.) Die Unterbereiche sind allerdings nicht beliebig wählbar; z. B. muss auch ein Hochtemperatur-Widerstandsthermometer, das nur zwischen 933 K und 1235 K eingesetzt werden soll, im gesamten Bereich von 273,16 K bis 1235 K kalibriert werden. Bild 2 gibt einen schematischen Überblick über die Temperaturbereiche und -unterbereiche und die jeweiligen Interpolationsinstrumente der ITS-90.

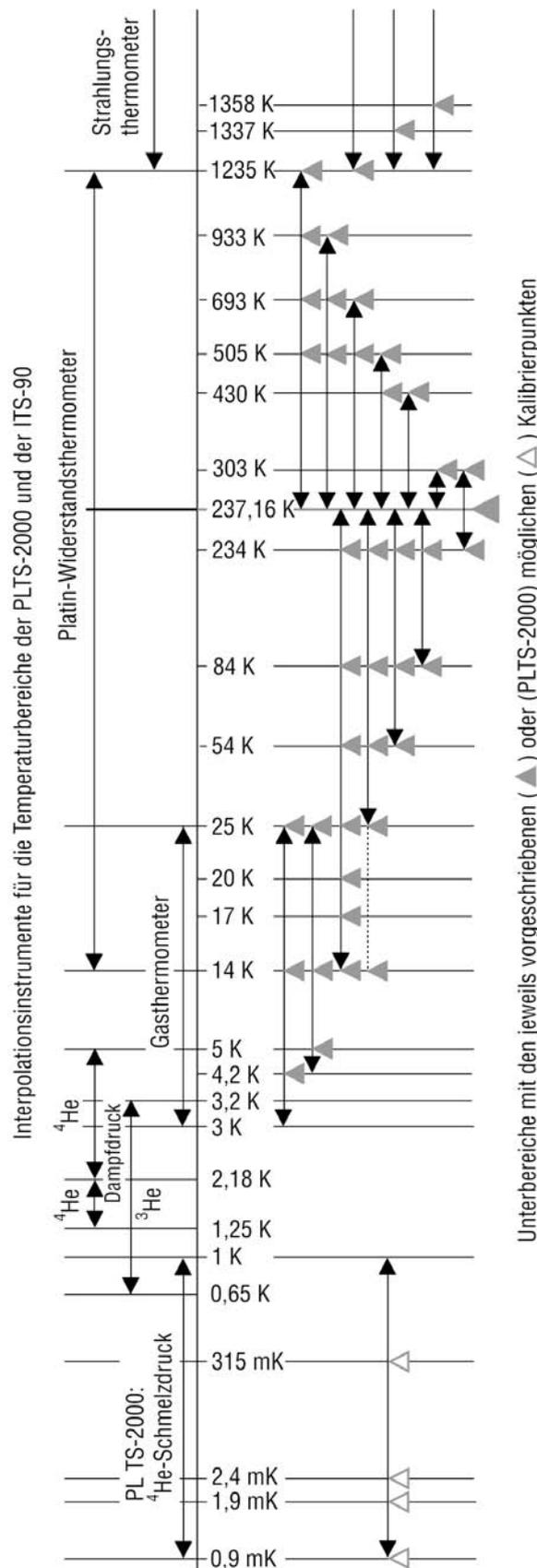


Bild 2: Temperaturbereiche und Interpolationsinstrumente der ITS-90 und der PLTS-2000. Schematisch dargestellt sind links die Temperaturbereiche mit ihren Interpolationsinstrumenten. Rechts sind für die zahlreichen Unterbereiche der Temperatur die jeweiligen Kalibrierpunkte eingetragen. Die meisten Temperaturangaben sind gerundet.

Der Preis für diese Flexibilität ist ein gewisses Maß an Mehrdeutigkeit ("non-uniqueness"): Einerseits sind in bestimmten Temperaturbereichen unterschiedliche Interpolationsverfahren oder -instrumente verwendbar, oder verschiedene Exemplare eines vorgeschriebenen Interpolationsinstrumentes (beispielsweise Platin-Widerstandsthermometer) können unterschiedliche Eigenschaften aufweisen, die durch das vorgeschriebene Kalibrierverfahren nicht erfasst werden. Andererseits können auch mit ein und demselben Normalthermometer unterschiedliche Werte derselben Temperatur bestimmt werden, je nachdem, ob es für die Verwendung in einem engeren oder ausgedehnteren Unterbereich an wenigen oder vielen Fixpunkten kalibriert wurde. Die entsprechenden Messunsicherheiten werden in Kauf genommen, denn typische Werte liegen für Platin-Widerstandsthermometer höchstens bei etwa 0,5 mK und sind damit kleiner als die Unsicherheit der Darstellung der ITS-90, die durch die Messbeständigkeit der Interpolationsinstrumente und durch die Reproduzierbarkeit der Realisierung der definierenden Fixpunkte bestimmt wird. Typische Werte dafür sind im Temperaturbereich des Widerstandsthermometers etwa 0,5 mK bei 13,8 K, 5 mK bei 933 K (660 °C) und 10 mK bei 1235 K (962 °C) und für Messungen mit dem Spektralpyrometer rund 0,04 K bei 1235 K, 0,5 K bei 2500 K und 0,7 K bei 3200 K.

### 2.2.1 Temperaturbereich von 0,65 K bis 24,5561 K

Zwischen 0,65 K und 5 K wird  $T_{90}$  mit Hilfe eines Dampfdruckthermometers aus dem Dampfdruck des  $^3\text{He}$  (0,65 K bis 3,2 K) oder  $^4\text{He}$  (1,25 K bis 5 K) bestimmt. Die Temperaturen berechnen sich aus drei in der ITS-90 vorgeschriebenen Dampfdruckgleichungen, deren Koeffizienten je nach Gas und Temperaturbereich festgelegt sind.

Im Temperaturbereich von 3,0 K bis 24,5561 K dient ein spezielles Gasthermometer mit  $^3\text{He}$  oder  $^4\text{He}$  zur Interpolation. Die Temperaturen berechnen sich aus vorgeschriebenen Gleichungen, deren Konstanten durch Kalibrierung bei drei Fixpunkttemperaturen bestimmt werden (Wasserstoff- und Neontripelpunkt sowie eine Temperatur zwischen 3 K und 5 K, die aus dem Dampfdruck des Heliums ermittelt wird).

Oberhalb von 13,8033 K kann auch das Platin-Widerstandsthermometer eingesetzt werden.

### 2.2.2 Temperaturbereich von 13,8 K bis 1234,93 K (961,78 °C)

In diesem Temperaturbereich dienen Platin-Widerstandsthermometer besonderer Bauart als Interpolationsinstrumente. Die Temperatur wird aus dem Widerstandsverhältnis

$$W(T_{90}) = R(T_{90})/R(273,16 \text{ K})$$

berechnet, wobei  $R(T_{90})$  und  $R(273,16\text{ K})$  die gemessenen elektrischen Widerstände bei der Temperatur  $T_{90}$  bzw. am Wassertripelpunkt sind. Für die Realisierung der ITS-90 sind nur Thermometer mit einem Messwiderstand aus sehr reinem Platin geeignet, das frei von mechanischen Spannungen ist. Es gibt keine Platin-Widerstandsthermometer, die für den gesamten Temperaturbereich von 13 K bis 1235 K geeignet sind. Heute sind drei unterschiedliche Bauarten in Gebrauch:

- Kapsel-Thermometer mit einem nur etwa 60 mm langen Schutzrohr aus Platin, Edelstahl oder Glas werden vor allem bei tiefen Temperaturen verwendet, da sie sich gut in Kryostaten einbauen lassen. Sie sind aufgrund der notwendigen Metall-Glas-Durchführung bis etwa 200 °C verwendbar; ihr Widerstand am Wassertripelpunkt beträgt i. Allg. rund 25 Ω.
- Thermometer für den Temperaturbereich von 83 K bis 800 K haben ein Schutzrohr aus Quarzglas oder Inconel mit einer Länge von etwa 600 mm und einem Durchmesser von etwa 7 mm. Der Messwiderstand ist üblicherweise wie beim Kapsel-Thermometer aufgebaut, der Widerstand am Wassertripelpunkt beträgt ebenfalls 25 Ω. Diese Thermometer lassen sich leicht in Bäder einbauen, ohne dass der Thermometerkopf mit dem Anschluss der Zuleitungen erwärmt wird.
- Thermometer für hohe Temperaturen wurden speziell für den Temperaturbereich 500 °C bis 962 °C entwickelt. Die Schutzrohre bestehen heute ausschließlich aus Quarzglas. Für den Messwiderstand wird erheblich dickerer Draht als bei den beiden anderen Thermometertypen verwendet, um größere Stabilität bei hohen Temperaturen zu erreichen. Dadurch ergibt sich ein vergleichsweise geringer Widerstand (meist etwa 0,25 Ω) am Wassertripelpunkt.

Aus den gemessenen Widerstandsverhältnissen  $W(T_{90})$  wird die Temperatur nach folgendem Verfahren bestimmt: Für die Temperaturbereiche 13,8033 K bis 273,15 K und 0 °C bis 961,78 °C ist je eine Referenzfunktion definiert, die die Temperaturabhängigkeit des Widerstandsverhältnisses  $W_r(T_{90})$  eines bestimmten Platin-Widerstandsthermometers beschreibt, das als Referenzthermometer ausgewählt wurde. Für jedes Thermometer muss durch Kalibrierung eine Abweichungsfunktion  $W(T_{90}) - W_r(T_{90})$  bestimmt werden. Je nach Temperaturbereich gelten drei verschiedene Abweichungsfunktionen, deren Koeffizienten aus den Messwerten des Widerstandes an den definierten Fixpunkten bestimmt werden. Temperaturen zwischen den Fixpunkten lassen sich mit Hilfe der Abweichungsfunktion und der Referenzfunktion leicht berechnen,

wobei je nach den individuellen Eigenschaften der Thermometer in gewissen Grenzen unterschiedliche Werte resultieren (so genannter Typ 3 der "non-uniqueness").

### 2.2.3 Temperaturbereich oberhalb des Silbererstarrungspunktes 961,78 °C

Temperaturen oberhalb des Silbererstarrungspunktes werden mit dem Spektralpyrometer gemessen, indem – idealerweise bei einer (Vakuum-)Wellenlänge  $\lambda$  – die spektralen Strahldichten  $L_\lambda(\lambda, T_{90})$  und  $L_\lambda(\lambda, T_{90,\text{ref}})$  eines Hohlraumstrahlers der Temperatur  $T_{90}$  und eines Fixpunkt-Hohlraumstrahlers mit der bekannten, festgelegten Temperatur  $T_{90,\text{ref}}$  verglichen werden und  $T_{90}$  aus dem gemessenen Strahldichteverhältnis gemäß

$$\frac{L_\lambda(\lambda, T_{90})}{L_\lambda(\lambda, T_{90,\text{ref}})} = \frac{\exp\left(\frac{c_2}{n\lambda T_{90,\text{ref}}}\right) - 1}{\exp\left(\frac{c_2}{n\lambda T_{90}}\right) - 1}$$

berechnet wird. Für die 2. Planck'sche Strahlungskonstante  $c_2 = hc/k$  wird dabei der Wert 0,014 388 m · K benutzt.

Der Fixpunkt-Hohlraumstrahler kann wahlweise bei der Temperatur des Silber- ( $T_{90,\text{ref}} = 1234,93\text{ K}$ ), Gold- ( $T_{90,\text{ref}} = 1337,33\text{ K}$ ) oder Kupfererstarrungspunktes ( $T_{90,\text{ref}} = 1357,77\text{ K}$ ) betrieben werden.

## 3 Weitergabe der ITS-90

Die Interpolationsinstrumente der ITS-90 sind zwar erheblich einfacher zu verwenden als Primärthermometer zur Bestimmung thermodynamischer Temperaturen, aber auch sie sind nur begrenzt für die Praxis, etwa den industriellen Einsatz tauglich. Immerhin kann im Temperaturbereich von 13,8 K (Wasserstoff-Tripelpunkt) bis 933 K (660 °C, Aluminium-Erstarrungspunkt) die ITS-90 mit Platin-Widerstandsthermometern weitergegeben werden, die an Fixpunkten kalibriert sind. Die anderen in der ITS-90 definierten Normalthermometer wie das Helium-Dampfdruckthermometer, das interpolierende Gasthermometer und auch das Platin-Widerstandsthermometer für hohe Temperaturen sind nicht als praktische Messinstrumente geeignet. Deshalb müssen in den entsprechenden Messbereichen Sekundärthermometer kalibriert werden [6].

Im Temperaturbereich von 0,65 K bis etwa 30 K sind das vielfach Rhodium-Eisen-Widerstandsthermometer, die dort zu den besten Präzisionsmessgeräten gehören. Bei etwas geringeren Anforderungen an die Messunsicherheit eignen sich auch Widerstandsthermometer mit Sensorelementen aus Materialien mit negativem Temperaturkoeffizienten (Germanium, Cernox u.a.) oder Halbleiterdioden.

Im Temperaturbereich von 600 °C bis 1560 °C verwendet man trotz der verhältnismäßig großen Messunsicherheit von 0,3 K bis 1,0 K das Pla-

tin-Rhodium/Platin-Thermoelement. In den letzten Jahren ist im Zusammenhang mit der Weiterentwicklung der Spannungsmesstechnik mit dem Platin/Palladium-Thermoelement ein neues Thermoelement entwickelt worden, das hervorragend bis 1200 °C verwendbar ist (Standardmessunsicherheit geringer als 0,2 K). Nach heutigem Kenntnisstand ist es gut für die Weitergabe der Temperaturskala geeignet.

Untersuchungen an so genannten industriellen Widerstandsthermometern haben gezeigt, dass mehrere Bauarten bis 800 °C sehr reproduzierbare Ergebnisse liefern und daher für die Weitergabe der Skala geeignet sind, wenn keine zu kleine Unsicherheit gefordert wird.

Für Temperaturen über 962 °C wird die ITS-90 mittels kalibrierter Wolfram-Bandlampen und Spektralpyrometer weitergegeben.

#### 4 Die Vorläufige Tieftemperaturskala PLTS-2000 von 0,9 mK bis 1 K

Ähnlich wie die IPTS-68, die Vorgängerin der ITS-90, durch die vorläufige Temperaturskala EPT-76 zu tiefen Temperaturen hin ergänzt wurde, hat das Internationale Komitee für Maß und Gewicht im Oktober 2000 mit der *Provisional Low Temperature Scale from 0.9 mK to 1 K, PLTS-2000*, eine solche Ergänzung auch für die ITS-90 beschlossen [7]. Die neue Skala, die vor allem in der Tieftemperatur-Grundlagenforschung und bei den Herstellern von Tieftemperaturkryostaten Anwendung findet und an deren Entstehung die PTB wesentlichen Anteil hatte, überlappt mit dem unteren Teil der ITS-90, die bis zu 0,65 K herunter reicht.

Die PLTS-2000 befolgt wie die ITS das Prinzip, die aufwendigen Messungen thermodynamischer Temperaturen auf Phasenübergänge reiner Substanzen abzubilden, die im Labor einfacher zu realisieren sind. Die neue Skala beruht auf der Realisierung des Phasengleichgewichts zwischen der flüssigen und festen Phase einer Probe des leichteren Heliumisotops  $^3\text{He}$ . Die international vereinbarte Beziehung  $p(T_{2000})$  zwischen der Temperatur  $T_{2000}$  und dem  $^3\text{He}$ -Schmelzdruck  $p$  ist durch ein Polynom mit 13 Koeffizienten festgelegt, um im gesamten, sich über drei Dekaden in der Temperatur erstreckenden Bereich den Schmelzdruck hinreichend genau zu beschreiben. Die relative Standardunsicherheit der PLTS-2000 bezüglich der thermodynamischen Temperatur beträgt 0,05% bei 1 K, steigt mit fallender Temperatur auf 0,2% bei 0,1 K und 0,3% bei 0,025 K an, und erreicht dann 2% bei der tiefsten Temperatur von 0,0009 K. Der Schmelzdruck hat bei  $T_{2000} = 315,24$  mK ein Minimum  $p_{\text{min}} = 2,93113$  MPa sowie im Bereich um 1 mK noch drei weitere Fixpunkte für Druck und Temperatur, die ebenfalls per Definition [7] festgelegt sind (Tabelle 2): den Übergang von

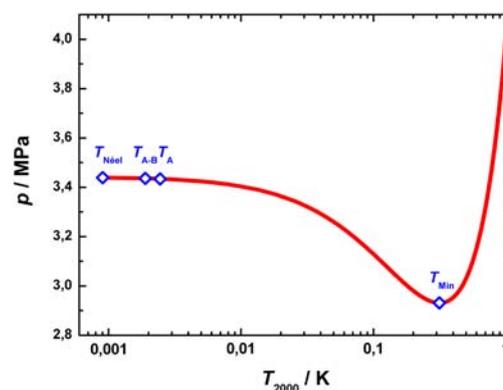


Bild 3: Der Schmelzdruck  $p$  von  $^3\text{He}$  als Funktion der Temperatur  $T_{2000}$  entsprechend der Definition der PLTS-2000. Die blauen Rauten markieren die Fixpunkte der PLTS-2000 (siehe Tabelle 2).

der normalflüssigen zur supraflüssigen „A“-Phase bei der Temperatur  $T_A$ , den „A–B“-Übergang in der Supraflüssigkeit bei  $T_{A-B}$  und den Néel-Übergang in der festen Phase bei  $T_{\text{Néel}}$ . Bild 3 zeigt den Verlauf des  $^3\text{He}$ -Schmelzdrucks mit der Temperatur sowie die Lage der Fixpunkte über der logarithmischen Temperaturachse. Obwohl die Empfindlichkeit des Schmelzdrucks mit Annäherung an das Minimum gegen Null strebt, und in dessen direkter Umgebung keine Schmelzdruckthermometrie möglich ist, hat das Minimum den großen Vorteil, bei einer vergleichsweise hohen Temperatur einen „eingebauten“ Fixpunkt für die Druckkalibrierung bereitzustellen.

So lässt sich die PLTS-2000 mit einem  $^3\text{He}$ -Schmelzdruckthermometer in jedem Labor realisieren, das die entsprechenden tiefen Temperaturen erzeugen kann. Kernstück eines jeden Schmelzdruckthermometers ist der Schmelzdrucksensor, in dem die Druckmessung kapazitiv über die Auslenkung einer Sensormembran erfolgt. Zur In-situ-Druckkalibrierung des Schmelzdrucksensors können die Fixpunkte der PLTS-2000 genutzt werden. Aufgrund mecha-

Tabelle 2: Fixpunkte der PLTS-2000

| Fixpunkt  | $p$ in MPa | $T_{2000}$ in mK |
|---|------------|------------------|
| Minimum der $^3\text{He}$ -Schmelzdruckkurve                | 2,931 13   | 315,24           |
| Übergang von der normalflüssigen zur supraflüssigen A-Phase | 3,434 07   | 2,444            |
| Übergang zwischen den supraflüssigen A- und B-Phasen        | 3,436 09   | 1,896            |
| Néel-Übergang im festen $^3\text{He}$                       | 3,439 34   | 0,902            |

nischer Nichtlinearitäten des Drucksensors ist i. Allg. die Verwendung von mindestens zwei Fixpunkten zur Druckkalibrierung erforderlich. Für Tieftemperaturanlagen, mit denen nur das Minimum und nicht die drei Fixpunkte unterhalb von 0,0025 K erreichbar sind, kommt dann eine direkte Kalibrierung gegen ein Drucknormal in Frage, die aber sehr aufwendig und teuer ist. Eine effektive und kostengünstige Alternative stellt die Kalibrierung des Schmelzdrucksensors mit Hilfe kalibrierter supraleitender Referenzpunktproben dar, die aber letztlich zu einer moderat erhöhten Unsicherheit führt. Weitere detaillierte Informationen zum Aufbau eines  $^3\text{He}$ -Schmelzdruckthermometers und zur Realisierung der PLTS-2000 sind in [8] zu finden.

Das für  $p(T_{2000})$  festgelegte Polynom berücksichtigt Messungen des NIST, der University of Florida und der PTB. Wegen noch vorhandener Abweichungen zwischen den Messergebnissen insbesondere bei den niedrigsten Temperaturen wurde dort ein Mittelungsprozess vorgenommen. Deshalb hat das CIPM die Skala zunächst als „vorläufig“ bezeichnet und zu weiteren Messungen zur Vorbereitung einer endgültigen Festlegung aufgefordert. Die PTB ist gegenwärtig das einzige metrologische Staatsinstitut weltweit, das die PLTS-2000 im gesamten Definitionsbereich realisiert und über Kalibrierungen an Kunden weitergibt. Die Weitergabe erfolgt durch die Kalibrierung von Widerstandsthermometern (Germanium, Cernox, Rutheniumoxid u.a.) und von supraleitenden Referenzpunktproben (W, Be, Ir,  $\text{Ir}_{1-x}\text{Rh}_x$ , Ir,  $\text{AuAl}_2$ ,  $\text{AuIn}_2$ , Cd, Zn, Mo), wobei letztere die geringsten Kalibrierunsicherheiten ermöglichen.

## 5 Weiterentwicklung der ITS

Auch wenn die ITS-90 eine sehr gute Annäherung an die thermodynamische Temperaturskala darstellt und auf absehbare Zeit die weltweite Vergleichbarkeit von Temperaturmessungen ausreichend gewährleisten dürfte, wird an vielen Stellen, vor allem in nationalen Metrologieinstituten, an Verbesserungen der ITS selbst, an der zuverlässigen Erfassung, Untersuchung und Minimierung von Unsicherheitsbeiträgen sowie vor allem auch an der Verbesserung und Vereinfachung der Weitergabe gearbeitet. Als Beispiele seien hier stichwortartig die Themen einiger aktueller PTB-Arbeiten aufgeführt:

- Genauere Messung der Temperaturabhängigkeit des  $^3\text{He}$ -Dampfdrucks bei Temperaturen um 1 K und darunter, damit Abweichungen der ITS-90 von der thermodynamischen Temperaturskala und von der PLTS-2000 in diesem Temperaturbereich analysiert werden können. Als Resultat dieser Untersuchungen wurde kürzlich die neue  $^3\text{He}$ -Dampfdruckskala PTB-2006 [9] für den Temperaturbereich

von 0,65 K bis 3,2 K aufgestellt, die die Probleme der ITS-90 an ihrem unteren Ende beseitigt und konsistent mit der PLTS-2000 ist.

- Entwicklung einer einfach handhabbaren Fixpunktzelle, um am Lambdapunkt des  $^4\text{He}$  bei  $T_\lambda = 2,1768$  K (Übergang vom supraflüssigen in den normalflüssigen Zustand) eine vereinfachte Stabilitätskontrolle von Thermometern für den Bereich der Flüssig-Helium-Temperaturen zu ermöglichen.
- Untersuchung des Einflusses von Verunreinigungen und der Isotopenzusammensetzung auf Fixpunkttemperaturen, insbesondere der Notwendigkeit der Präzisierung der Definition des Wasserstoff-Tripelpunkts in der ITS-90 bezüglich der Isotopenzusammensetzung (Deuteriumanteil) [10], und Untersuchung der Metallerstarrungspunkte der ITS-90 bezüglich Verunreinigungen [11].
- Radiometrische Bestimmung immer niedrigerer thermodynamischer Temperaturen mit geringen Unsicherheiten (derzeit z.B. 15 mK bei 460 °C) [12].
- Kalibrierung von Strahlungsthermometern und Thermographiekameras für Temperaturen bis hinab zu  $-60$  °C (und künftig sogar bis  $-150$  °C), u.a. für die Rückführung satellitengestützter Messungen auf das SI-Einheitensystem [12].
- Untersuchung und Charakterisierung von Hochtemperatur-Thermoelementen.
- Anwendung der Rauschthermometrie zur Bestimmung immer höherer thermodynamischer Temperaturen (Kupfer-Erstarrungspunkt bei 1085 °C, Palladium-Schmelzpunkt bei 1554 °C).
- Bestimmung der thermodynamischen Temperaturen neuartiger Hochtemperatur-Fixpunkte oberhalb von 1100 °C (Schmelz- und Erstarrungspunkte von Metall- oder Metallcarbid-Kohlenstoff-Eutektika) mit Unsicherheiten von derzeit z.B. 200 mK für den Ru-C-Fixpunkt bei etwa 1950 °C [13].

## 6 Neudefinition des Kelvin

Die derzeitige Definition der Temperatureinheit leitet das Kelvin aus einer eher „zufälligen“ Materialeigenschaft ab, dem Tripelpunkt des Wassers. Wie bei anderen Einheiten gibt es umfangreiche Forschungsvorhaben, die Temperatureinheit stattdessen mit einer fundamentalen Naturkonstante zu verknüpfen und deren Wert festzulegen. Im Falle des Kelvin ist dies die **Boltzmann-Konstante**  $k$ , denn die Temperatur tritt in allen fundamentalen physikalischen Gesetzen stets in der Kombination  $kT$  als „thermische Energie“ auf. Der gegenwärtige Wert von  $k$  ist mit akustischer Thermometrie bestimmt worden. Derzeit liegt ihre relative Unsicherheit bei rund  $2 \cdot 10^{-6}$ . Vor einer Neudefinition des

Kelvin durch Festlegung der Boltzmann-Konstante muss ihr Wert mit einer Reihe von verschiedenen, unabhängigen Verfahren mit vergleichbarer Unsicherheit bestätigt werden [2].

Im Rahmen des derzeitigen SI-Einheiten-systems ist eine Bestimmung der Boltzmann-Konstante im Prinzip mit jedem der in [1, 2] skizzierten Primärthermometer möglich, indem bei bekannter Temperatur – idealerweise am Wasser-Tripelpunkt, dessen Temperatur ja exakt bekannt ist – das Produkt  $kT$  bestimmt und daraus die Boltzmann-Konstante berechnet wird. Eine besonders erfolgversprechende Methode ist die Dielektrizitätskonstanten-Gasthermometrie mit Helium, weil die benötigte statische Dipolpolarisierbarkeit  $\alpha_0$  des Heliumatoms mittlerweile quantenmechanisch so genau berechnet werden kann, dass sie keinen dominierenden Unsicherheitsbeitrag mehr liefert. Die PTB hat sich daher zum Ziel gesetzt, ihre Dielektrizitätskonstanten-Gasthermometrie so zu verbessern, dass die heute damit erreichbare relative Standardunsicherheit bei der Bestimmung der Boltzmann-Konstanten von  $15 \cdot 10^{-6}$  auf  $2 \cdot 10^{-6}$  reduziert wird [14].

Primärthermometer bieten heutzutage, besonders bei niedrigen Temperaturen unterhalb von 20 K und im Bereich der Strahlungsthermometrie oberhalb von ca. 1000 °C, vergleichbare oder sogar kleinere Unsicherheiten wie die Methoden der ITS-90. Daher stellt das BIPM als Leitfaden zur praktischen Temperaturmessung neuerdings die *Mise en pratique for the definition of the kelvin* zur Verfügung [15]. Darin werden neben den erläuterten Texten zur ITS-90 und PLTS-2000 erstmals auch Beschreibungen der Primärthermometer zur direkten Messung thermodynamischer Temperaturen enthalten sein. Mit Hilfe der ebenfalls verzeichneten Unsicherheiten der unterschiedlichen Methoden wird sich der Nutzer das für ihn am besten zuge-schnittene Verfahren selbst auswählen können.

## Literatur

- [1] Strehlow, P.; Seidel, J.: Definition der Temperatur und ihre Grenzen. PTB-Mitt., dieses Heft
- [2] Fellmuth, B.; Buck, W.; Fischer, J.; Gaiser, Ch.; Seidel, J.: Neudefinition der Basiseinheit Kelvin. PTB-Mitt., dieses Heft
- [3] Quinn, T.: A short history of temperature scales. PTB-Mitt., dieses Heft
- [4] Preston-Thomas, H.: The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90). *Metrologia* 27 (1990), S. 3–107.  
Ein Nachdruck des Artikels findet sich als Appendix I in [5].  
Der offizielle französische Text der ITS-90 ist veröffentlicht in BIPM Proc.-Verb. Com. Int. Poids et Mesures 57 (1989), T1-21 (zu beziehen vom Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), Pavillon de Breteuil, 92310 Sèvres Cedex, France, Email info@bipm.org, bzw. über <http://www.bipm.org/en/publications/its-90.html>).
- [5] Supplementary Information for the International Temperature Scale of 1990. BIPM 1997 (Nachdruck der ersten Ausgabe 1990), ISBN 92-822-2111-3. Bezugsquelle: BIPM, s. [4].
- [6] Techniques for Approximating the International Temperature Scale of 1990. BIPM 1997 (Nachdruck der ersten Ausgabe 1990), ISBN 92-822-2110-5. Bezugsquelle: BIPM, s. [4].
- [7] BIPM Proc.-Verb. Com. Int. Poids et Mesures (89e session 2000) 68 (2001), S. 62–64 (offizieller französischer Text) bzw. S. 128–130 (englische Übersetzung). Bezugsquelle BIPM, s. [4]. Das Dokument ist auch über das WWW im Internet verfügbar: [http://www.bipm.org/en/committees/cipm/publications\\_cc.html](http://www.bipm.org/en/committees/cipm/publications_cc.html)
- [8] Supplementary Information for the Realization of the PLTS 2000. BIPM 2007. Bezugsquelle: BIPM, s. [4]. Das Dokument ist auch über das WWW im Internet verfügbar: [http://www.bipm.org/en/committees/cc/cct/publications\\_cc.html](http://www.bipm.org/en/committees/cc/cct/publications_cc.html)
- [9] Engert, J.; Fellmuth, B.; Jousten, K.: A new <sup>3</sup>He vapour-pressure based temperature scale from 0.65 K to 3.2 K consistent with the PLTS-2000. *Metrologia* 44 (2007), S. 40–52
- [10] Fellmuth, B.; Wolber, L.; Hermier, Y.; Pavese, F.; Steur, P.P.M.; Peroni, I.; Szymirka-Grzebyk, A.; Lipinski, L.; Tew, W.L.; Nakano, T.; Sakurai, H.; Tamura, O.; Head, D.; Hill, K.D.; Steele, A.D.: Isotopic and other influences on the realization of the triple point of hydrogen. *Metrologia* 42 (2005), S. 171–193
- [11] Rudtsch, S.; Fahr, M.; Fischer, J.; Gusarova, T.; Kipphardt, H.; Matschat, R.: High Purity Fixed Points of the ITS-90 with Traceable Analysis of Impurity Contents. Proceedings of TEMPMEKO 2007, 10<sup>th</sup> Int. Symp. on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (Lake Louise, 2007), to be published in Int. J. Thermophys.
- [12] Hollandt, J.; Friedrich, R.; Gutschwager, B.; Taubert, D.R.; Hartmann, J.: High-accuracy radiation thermometry at the National Metrology Institute of Germany, the PTB. High Temperatures – High Pressures 35/36 (2005), S. 379–415
- [13] Anhalt, K.; Hartmann, J.; Lowe, D.; Machin, G.; Sadli, M.; Yamada, Y.: Thermodynamic temperature determinations of Co-C, Pd-C Pt-C and Ru-C eutectic fixed-points cells. *Metrologia* 43 (2006), S. S78–S83
- [14] Fellmuth, B.; Gaiser, Ch.; Fischer, J.: Determination of the Boltzmann Constant – status and prospects. *Meas. Sci. Technol.* 17 (2006), S. R145–R159
- [15] *Mise en pratique for the definition of the kelvin*. Bezugsquelle: BIPM, s. [4]. Das Dokument ist über das WWW im Internet verfügbar: [http://www.bipm.org/utis/en/pdf/MeP\\_K.pdf](http://www.bipm.org/utis/en/pdf/MeP_K.pdf)

# A short history of temperature scales

Terry Quinn\*

## 1 Introduction

These days when climate change and global warming are much in our minds, it is interesting to remember that the very first objective temperature scale, devised by Robert Hooke in the 1660s, was used to calibrate thermometers that were then used to make daily meteorological measurements of temperature in London. As I shall recount in this short article, temperature was a quantity whose physical basis was not really understood until the development of thermodynamics in the 19<sup>th</sup> century and the first international temperature scale appeared only when it became necessary to specify the means of correcting the length of the international prototype of the metre to its reference temperature, namely the temperature of melting ice. Since then we have seen great developments in temperature scales and in the methods and accuracies of measuring temperature. Today, the limiting factor in the measurement of temperature is rarely the definition of the temperature scale but instead is in the understanding of the behaviour of the thermometer and its thermal links with its surroundings.

It is a fundamental principle of good metrology that the only way to have reliable measurements of small long-term changes over thirty to fifty year periods in any parameter is to make sure that the measurements at the beginning as well as those at the end are accurate and linked to the same unchanging standards of nature. Our temperature scale of today, ITS-90, is perfectly adapted to such a requirement, but much work still needs to be done to ensure that the measurements themselves are properly linked to ITS-90. For global climate studies it is in the measurement of the temperature of the atmosphere and the oceans that the most critical applications are found. It is a non-trivial problem to obtain accurate measurements of ocean temperatures at great depths and the same applies to obtaining accurate measurements of the temperature of the atmosphere from ground level to the upper atmosphere. This applies equally to all those optical and thermal measurements of the Earth's radiation budget made from Space. Thus while we might think that we have solved the problem

of temperature scales, we are still far from having solved the problems of using it to make the accurate measurements needed for global climate studies. This is a situation that Robert Hooke would have well understood!

## 2 Early ideas on thermometry

Throughout the whole of recorded history, there exist descriptions of standards of mass, length and time. These are the quantities that are immediately accessible to human evaluation and for which it is easy to make either artefact standards or, in the case of time, to use the natural existing astronomical standards. For the other base quantities of today's SI, namely, temperature, electric current, amount of substance and luminous intensity, standards had to wait until the beginnings of modern science. For electric current and amount of substance, the quantities themselves were unknown while for temperature and luminous intensity, the quantities were readily accessible to human appreciation but any sort of quantitative evaluation was impossible.

At the beginning of the 17<sup>th</sup> century, very little was known about heat and temperature, most opinions at that time being based upon the writings of the Greek physician Galen (AD 129 – 200). His clinical thermometry was founded on the ideas of Aristotle and he assumed that people differed in their proportions of heat, cold, moisture and dryness. More than a thousand years later in 1578, Hasler of Bern, another physician, followed Galen in ascribing various degrees of heat and cold to mixtures of drugs. To assist in their prescription, he set up a temperature scale in which there were Galen's four degrees of heat and four degrees of cold with a zero in the middle. Against this he set a scale of latitude, postulating that inhabitants of the equatorial regions have the fourth degree of heat and those of the polar regions the corresponding fourth degree of cold. Using these scales the appropriate mixtures of drugs could then be calculated depending upon where the patient lived. At this time, there was no instrument that could be called a thermometer. Admittedly, Philo of Byzantium had made an instrument that demonstrated the expansion of air on heating but it had not been used to give an indication of temperature.

\* Terry Quinn, Director emeritus des Internationalen Büros für Maß und Gewicht (BIPM), Paris

## 2.1 The first thermometers

The first recorded description of an instrument that could be called a thermometer was that published in 1612 by Santorio of Padua, another physician, in his *Commentaries on Galen*. The credit for the invention of the thermometer is, however, usually given to Galileo who is thought to have invented the air thermometer in about 1592.

The next major advance, that of using a liquid rather than air as the thermometric fluid, was made in 1632 by yet another physician, Jean Rey of Lyon, who used an open-ended water-in-glass thermometer. This was not a very practical device and it was Ferdinand II, Grand Duke of Tuscany, who is credited with the invention in 1641 of what we would recognize as the first real thermometer – an alcohol-in-glass thermometer. The stems of his thermometers, made by his remarkable artisan Mariani, were marked in equal fractions of the volume of the bulb. By 1654 a number of such thermometers, having 50 “degree” markings had been sent to various observers in Parma, Milan and Bologna. Soon, such Florentine thermometers began to be made with very long coiled stems and were sensitive enough to respond to a warm breath. In 1657, according to the records of the *Accademia del Cimento*, experiments were made with mercury-in-glass thermometers but the conclusion was that mercury was less suitable than alcohol as a thermometric fluid. This was a pity, because with their skill in glass blowing the Florentine artisans could have developed the precision thermometer some sixty years before its eventual appearance at the hands of Fahrenheit in about 1713.

## 2.2 The first temperature scale

Thus, by the middle of the 17<sup>th</sup> century, sensitive thermometers had been fabricated but no serious attempt had been made to produce a universal scale. In 1661, however, a Florentine thermometer came into the hands of Robert Hooke, at that time curator of experiments of the newly created Royal Society of London for Improving Natural Knowledge – now known as the Royal Society. In 1662 the Society was permitted by Royal Charter to publish and one of the first books it published was Robert Hooke’s *Micrographia*. Among many other things, *Micrographia* contained a description of Hooke’s thermometric scale. This was based upon marking the column of the thermometer with equal increments of volume starting at the freezing point of water. In his scale, each degree represented 1/500<sup>th</sup> part of the volume of his thermometric liquid. It extended from – 7 degrees at extreme cold to + 13 degrees for the greatest summer heat. This scale was disseminated by various thermome-

ters calibrated against an original held by the Royal Society which in turn had been calibrated by Hooke’s method. This original, described by Hooke to a meeting of the Royal Society in January 1665, became known as the standard of Gresham College (where the first meetings of the Royal Society took place) and was used until 1709. It was this scale that was used in the first systematic meteorological records during the latter part of the seventeenth century. In modern parlance, these meteorological data were traceable to the standard of Gresham College! Examination of some of these records show that a remarkable consistency was obtained, temperatures measured by different people at the same time were on average within the equivalent of 1 ½ °C and were never more than 4 °C apart. This was before the births of Fahrenheit, Réaumur and Celsius and only some ten years after the first of the Florentine spirit thermometers had been brought to England!

## 2.3 Fahrenheit and Amontons

Fahrenheit and Amontons were the next people to make significant advances in thermometry. Fahrenheit seems to have been the first person to have learnt how to make reliable mercury-in-glass thermometers. In addition, he developed between 1708 and 1724, after discussions with the Danish astronomer Römer, the method of making a scale by taking two fixed points and dividing the interval between them into a convenient number of degrees. His scale was based on the temperature of the human body, to which he assigned a value of 96 degrees, and the freezing point of water at 32 degrees. Using this scale, published in 1724, he made measurements of the boiling points of fluids up to 600 degrees. At about the same time, the French scientist Amontons developed the constant volume gas thermometer. He used air as the thermometric fluid and found that the ratio of the greatest summer heat to greatest winter cold in Paris was approximately six to five. He then concluded that the lowest temperature possible would be that corresponding to a zero gas pressure. He suggested that a temperature scale could be established on the basis of just one fixed point and that temperatures would be simply proportional to gas pressure.

## 2.4 The two types of thermometry, primary and secondary

Thus, by the mid eighteenth century the two aspects, of thermometry that we know today had been established. On the one hand we had the development of ever more refined practical scales based on arbitrary fixed points (Fahrenheit, Celsius, Réaumur and in due course the IPTS’s of the 20<sup>th</sup> century) and on the other, the parallel development of gas thermometry (Gay-Lussac,

Regnault and Chappuis) and, more generally, primary thermometry upon which the practical scales came to be based.

The need today for a practical scale remains the same as it was at the time of Fahrenheit and Amontons, namely, that gas thermometry (and other primary thermometers) are complex and time-consuming as well as being less precise than the practical thermometers used in everyday life, despite their measurements being more fundamental. The day that a primary thermometer is developed that is as precise as a platinum resistance thermometer and as easy to operate, there will be no further need for an International Temperature Scale. It is interesting to note that the first temperature range in which this is close to happening is the very high temperature range where absolute radiometry can match both the precision and, nearly, the ease of operation of the ITS-90 optical pyrometers.

### 3 Early international temperature scales

#### 3.1 The first internationally agreed temperature scale: the normal hydrogen scale of 1887

The first task of the Bureau International des Poids et Mesures (BIPM), created by the Metre Convention in 1875, was to acquire new international prototypes of the metre and the kilogram and a set of national prototypes of the same for distribution to Member States of the Convention. It had already been decided by the International Commission on the Metre in 1872 (the body that recommended the establishment of the BIPM) that each national prototype of the metre would be accompanied by a calibrated thermometer so that the length and temperature coefficient of the prototype metre bars could be specified and that this thermometer should be calibrated against a gas thermometer using air as the thermometric fluid. In the years following the opening of the laboratories of the BIPM in 1884, Pierre Chappuis constructed a constant volume gas thermometer using a bulb made of Pt-Ir and studied its behaviour with nitrogen, carbon dioxide and hydrogen (but not air). He also acquired a number of high-precision mercury-in-glass thermometers. The best of these were made by Tonnelot in Paris and could be read to a few thousandths of a degree. The hydrogen gas thermometer scale that resulted from Chappuis' work was adopted by the Comité International des Poids et Mesures (CIPM) on 15 October 1887. It was intended not only for calibrating the thermometers accompanying prototype metres but was proclaimed as the thermometric scale for general use by the "International Service of Weights and Measures". The formal definition of the scale was:

*"The CIPM adopts as the standard thermometric scale for the International Service of Weights and Measures the centigrade hydrogen scale having as fixed points the temperature of pure melting ice (0 °C) and that of the vapour of distilled water (100 °C) under a standard atmospheric pressure the hydrogen being taken at an initial pressure of 1 metre, i. e., at  $1000/760 = 1.3156$  of the standard atmospheric pressure."*

The standard atmospheric pressure was then defined as that represented by the weight of a column of mercury of height 760 mm having a density of 13.595 93 and under a standard acceleration due to gravity itself defined as the acceleration due to gravity at the Pavillon de Breteuil divided by 1.000 3322 such as to make it equivalent to the acceleration due to gravity at a latitude of 45° at sea level.

In this way, the CIPM defined all the essential parameters necessary to realize the normal hydrogen scale to a few thousandths of a degree. It is interesting to note that the corrections to the readings of the best Tonnelot thermometers amounted to only about 0.11 degrees at 50 °C. The scale was valid between – 25 °C and 100 °C.

At the end of this session of the CIPM, a special allowance was voted to the senior scientific staff of the BIPM for the excellent work that had been carried out! Chappuis was encouraged to continue his gas thermometry to improve certain aspects of the work.

#### 3.2 Callendar's British Association Scale

After the adoption by the CIPM in 1887 of the normal hydrogen scale, there followed a period of forty years (interrupted by the First World War for nearly ten years) during which various proposals were discussed for an internationally agreed scale for general scientific and industrial use covering a much wider range. It was well understood by the CIPM in 1887 that the normal hydrogen scale was not the thermodynamic scale but it was considered to be the closest practical approach. It was always intended that ultimately what was required would be the thermodynamic scale.

Only twelve years later, Callendar made a proposal to the British Association for the Advancement of Science at its meeting in Liverpool in 1889 for an international temperature scale extending up to the freezing point of aluminium, which he gave as 645.5 °C (cf. the modern value of 660.32 °C). Callendar's scale was based on the use of a platinum resistance thermometer calibrated at the freezing point of water and the boiling points of water and sulphur which he gave as 444.5 °C (cf. 444.64 °C today). He also proposed that a particular batch of platinum wire be selected from which the thermometers maintaining the scale would be made. His proposal was that this scale be called the British Association Scale.

It was based on the quadratic difference formula between so-called platinum temperatures and gas thermometer temperatures previously obtained at the BIPM by Chappuis and Harker (the latter from the Kew Observatory). Callendar also presented a list of secondary fixed points, the values of which mostly differed by only a few tenths of a degree from the present day values on ITS-90. It is not clear why his proposal was not taken up. Maybe because at the time the NPL had not yet been founded and the Kew observatory was busy with other things. In any event, it was not until 1911 that the next move was made.

### 3.3 The origins of ITS-27

In 1911 the President of the Physikalisch-Technische Reichsanstalt (founded in 1887) addressed a circular letter to the Directors of the BIPM, the NPL (founded in 1901) and the Bureau of Standards (founded in 1900) suggesting that the thermodynamic scale be adopted as the international temperature scale and that its practical realization be the 1899 proposal of Callendar. Both the NPL and the NBS agreed with this proposal and went further, specifying the constants of the platinum to be used and further proposing that above the upper limit of the platinum resistance thermometer a scale be set using the optical pyrometer. At the 5<sup>th</sup> Conférence Générale des Poids et Mesures (CGPM) held in Paris in 1913, this initiative was strongly encouraged. The CIPM was asked to organize a meeting at the BIPM of the Directors of the national laboratories interested in this proposal to formulate a plan of work. A meeting was subsequently arranged to take place at the BIPM in November 1914 but this was not a time when such meetings could take place. It was not until 1921 at the first meeting of the CIPM to be held after the War, that the matter was taken up again. At that time Stratton, Director of the Bureau of Standards, asked the Director of the BIPM to take up the matter without delay and once again organize a meeting of interested Directors. This was agreed but the Director of the BIPM said that for the time being the BIPM would be unable to participate in future experimental work owing to the death in 1915 of Pierre Chappuis who had previously retired from the BIPM but that the BIPM would use its good offices to advance the international programme in thermometry. Unfortunately, it appears that the Director of the BIPM became too busy with other things to carry out the wishes of the CIPM and no meeting was ever organized despite further requests by the CIPM and at subsequent CGPMs. By 1923, when further discussions took place between the three major laboratories, they had each put into operation a scale from  $-38\text{ °C}$  to  $+444.5\text{ °C}$ . During these 1923 discussions the form of the future

scale was agreed. It would comprise the platinum resistance thermometer from  $-38.81\text{ °C}$  up to the freezing point of aluminium at  $650\text{ °C}$  and from this temperature up to  $1100\text{ °C}$  a Pt-Rh thermocouple would be used and above  $1063\text{ °C}$ , the freezing point of gold, an optical pyrometer using the Wien equation for extrapolation. The introduction of the thermocouple was at the request of the NBS where it was felt that the upper limit of the platinum resistance thermometer should not exceed  $650\text{ °C}$ . This was resisted at first by the NPL which preferred the original proposal of Callendar. The decision to use the thermocouple was finally overturned only some seventy years later!

The informal agreement between the three major laboratories was followed by wider discussions bringing in the BIPM and the University of Leiden, at that time the leading laboratory in low-temperature thermometry. A new draft was put to the CIPM in 1927 (still accompanied by a request for a Conference on thermometry!). This draft extended the range down to  $-193\text{ °C}$ .

The proposal put to the 7<sup>th</sup> CGPM in 1927 was essentially that agreed by the CIPM just before but it was accompanied by a clear statement that the new scale was considered to be provisional and that a Conference on thermometry should be held without delay. In fact it was planned to hold the Conference in 1928 but it did not in fact take place.

### 3.4 The Conference on thermometry and the creation of the CCT

Finally, it appears that the idea of a Conference on thermometry, originating in 1913 and current throughout the 1920s, was replaced towards the end of the 1930s by the idea of creating a permanent Consultative Committee for thermometry. In 1933, however, the 8<sup>th</sup> CGPM still requested that such a Conference take place by a formal Resolution (Resolution 7). The purpose of the Conference, that would be held under the auspices of the CGPM, was to ratify and make definitive the provisional ITS-27. The success of the first Consultative Committees, those for Electricity (1927) and Photometry (1933) probably led people to think that such a permanent body would be better suited to address the continuing problems of thermometry rather than a single Conference. The CIPM, in creating the CCT in 1937, gave as its mission simply the task of advising the CIPM on matters related to precision thermometry. This is of course the basic mission of every Consultative Committee in its own field.

The ITS-27 was slightly modified at the 8<sup>th</sup> CGPM in 1933, but since the modifications were considered editorial it remained the ITS-27. The next significant change did not take place until 1948.

### 3.5 The IPTS-48

The first revision of the ITS-27 took place in 1948. In this revision the only change below 0 °C was the disappearance of the extrapolation below the oxygen point to –190 °C as it had been found to be unreliable. The much more significant changes in this range did not take place until the next revision in 1968. The lower limit of the IPTS-48 was thus set at –182.97 °C. At higher temperatures, the junction between the resistance thermometer and the thermocouple was changed from 660 °C to the freezing point of antimony, 630.5 °C. This was done to rectify the strange situation in which the freezing point of aluminium had become inaccessible on ITS-27! This had arisen due to the lower calibration point of the thermocouple, the freezing point of antimony at 630.5 °C being below the lower limit of the range defined by the thermocouple. It so happened that a temperature measured with a thermocouple and found to be just below 660 °C and thus not in the thermocouple range was, when measured with a platinum resistance thermometer calibrated at 0 °C, 100 °C and 444.5 °C, found to be just above 660 °C and therefore not in the platinum resistance thermometer range either! Improvements in the manufacturing of aluminium had resulted in a small change in melting point that had shifted it into this small inaccessible range of temperature. Another change that took place in 1948 was a small increase in the temperature assigned to the silver point designed to reduce the discontinuity between the resistance thermometer and the thermocouple. In the optical pyrometer range Wien's equation was replaced by the Planck equation and the value of the second radiation constant  $c_2$  was increased to 1.438 cm K. It was also decided to drop the name "degree centigrade" and replace it by "degree Celsius" so that all common temperature scales would have their units named after someone closely associated with them, namely Kelvin, Celsius, Fahrenheit, Réaumur and Rankine.

The IPTS-48 became very widely used in science and industry all over the world and indeed even after it was replaced by the IPTS-68 twenty years later it took many more years before references to IPTS-48 disappeared from various texts and manuals. In some areas this was perhaps no bad thing because as we now know, in some temperature ranges IPTS-48 was a better representation of thermodynamic temperature than was IPTS-68!

## 4 The definition of the unit of thermodynamic temperature: the kelvin

In the twenty years following the adoption of IPTS-48, a great deal of new work in thermometry was carried out, reflecting the growth

of science in general in this period. Much of it was concentrated in the low-temperature range, stimulated by the flourishing of low-temperature physics. In the high-temperature range, up to the gold point, new gas thermometry was carried out and all of this led to the need to change IPTS-48. Before this happened, however, an important change was made in 1960 to the definition of the unit of thermodynamic temperature. The 1854 proposal of Kelvin, following upon that of Amon-ton, was finally adopted, namely, that the unit of thermodynamic temperature should be defined in terms of the interval between the absolute zero and one fixed point. The single point chosen was the triple point of water which was assigned the temperature of exactly 0.01 degrees Kelvin above the freezing point of water, which in turn was fixed at 273.15 degrees Kelvin. This proposal had already been made in 1948 but at that time there were differences of opinion as to the temperature to be assigned to the absolute zero, whether it should be –273.15 °C or –273.16 °C. Remember that the temperature of the absolute zero had been deduced from gas thermometry mostly carried out in the 1930s based upon an interval of exactly 100 °C between the freezing and boiling points of water.

This led to the interesting situation that the degree Kelvin, unit of thermodynamic temperature, would only be identical to the International Practical Kelvin, unit of International Practical Kelvin Temperature defined by IPTS-48, if the gas thermometry had been exactly right in assigning a temperature of –273.15 °C to the absolute zero. Since, formally, this could not be the case it was recognised that the definition of the unit of International Practical Temperature needed also to be changed. This took place in 1968 with the IPTS-68 in which the units of practical and thermodynamic temperatures were defined to be identical and equal to 1/273.16 of the thermodynamic temperature of the triple point of water. The unit itself was re-named "the kelvin" in place of degree Kelvin and the symbol was given as K rather than °K.

There is sometimes confusion as to how thermodynamic temperatures can have the same unit as International Practical Temperatures when we know that the two temperatures cannot be identical. This is, however, perfectly consistent with quantity calculus in which we define a quantity as a number multiplied by a unit. In the case of thermodynamic temperature the quantity is thermodynamic temperature, symbol  $T$ , which is different from International Practical Temperature, symbol  $T_{90}$ , but both have the same unit. In this way we can write, for example:  $T - T_{90} = 5 \text{ mK}$ . If  $T$  and  $T_{90}$  had different units such a relation could not be written as it would be like trying to find the difference between the

distance between two points when one distance is measured in metres and the other in feet. In defining the International Temperature Scale of 1990, what we are really doing is giving the definition of a new quantity  $T_{90}$  that can be used for all practical purposes and is a close representation of thermodynamic temperature.

## 5 The IPTS-68 and EPT-76

The IPTS-68 was originally conceived as a modification to IPTS-48 that would deal with the problem of the units and extend the range of the scale down to the boiling point of hydrogen, near 20 K. On the basis of gas thermometry, the CCT in 1964 published a "Provisional Reference Table CCT-64 of  $W$  against  $T$  for platinum resistance thermometers in the range 12 K to 273.15 K", known as CCT-64 for short. However, once discussions began in earnest it became clear that modifications were needed in the higher temperature ranges as well and in the end the whole scale was replaced. The new scale was in four parts: from 13.81 K, the triple point of hydrogen, to 273.15 K; from 0 °C to 630.74 °C, freezing point of antimony; from 630.74 °C to 1064.43 °C, freezing point of gold, and above 1064.43 °C. The interpolation instruments were the platinum resistance thermometer up to the freezing point of antimony, then the Pt-10%Rh thermocouple up to the gold point and the optical pyrometer above the gold point.

Almost before the IPTS-68 had been adopted, studies had begun on how to improve it! During the twenty years that followed, more thermometric work was carried out than ever before. Some of this was related to measurements of thermodynamic temperature over almost the whole range of the scale, some was related to the development of new fixed point cells, and some was related to a particular property of scales, namely their "uniqueness". The word uniqueness is used to indicate how well different realizations of the scale agree using different examples of the defining interpolation instruments. For example, two platinum resistance thermometers correctly calibrated at the specified fixed points according to the prescriptions of the scale will, at temperatures between the fixed points give slightly different readings for the same temperature. These differences arise because no sample of platinum is exactly the same as another and thus a given interpolation equation will give slightly different results for different thermometers. The magnitude of these differences is a measure of the uniqueness of the definition of the scale.

In IPTS-68, the apparent uniqueness differences observed in a well known study at NPL carried out by Compton and Ward were as much as 10 mK in the range below 250 K. This was not considered satisfactory. It was soon realized,

however, that these differences were in fact due mostly to differences in the realization of the low-temperature fixed points of IPTS-68 and that the non-uniqueness of the scale itself did not exceed about 1.5 mK in any part of the range. The introduction of sealed triple point cells for the realization of the low temperature points much improved the situation.

There was a need for an internationally agreed scale below the lower limit of IPTS-68. To meet this, a provisional scale was adopted in 1976 known as the 1976 Provisional 0.5 to 30 K Temperature Scale, EPT-76. This was based on a set of specified pre-existing gas, acoustic, vapour pressure, magnetic temperature scales that had been developed over a number of years, as well as on IPTS-68 in the part where it overlapped IPTS-68, plus a set of fixed points having defined temperatures. It was recognized that EPT-76 was a preparatory scale to what was hoped at the time would be a new International Temperature Scale that would be adopted in about 1980. In fact the huge amount of work that finally went into the preparation of the next scale delayed its adoption by another ten years.

During the preparation of the new scale in the 1980s, the thermometry community had become quite large. Meetings of the CCT were taking place annually and the demands for rigour in setting up a temperature scale were growing. In addition, measurements made by gas, acoustic and total radiation thermometry confirmed that there were significant differences between  $T_{68}$  and  $T$  even in the room temperature range. It had become clear that the temperature that had been assigned to the absolute zero of  $-273.15$  °C had been in error and that to be consistent with the fundamental interval of 100 °C exactly between the freezing and boiling points of water a value of  $-273.22$  °C would have been required. It was too late to change the definition of the kelvin (although this possibility was briefly discussed at a meeting of the CCT) so the consequence was that the temperature of the boiling point of water would have to be changed from 100 °C to something like 99.975 °C. In fact, the boiling point of water would no longer be a defining point of the scale but its value and that of the fixed points above and below would have to be changed to reflect these differences between  $T_{68}$  and  $T$ .

In addition to the work on IPTS-68 itself, a great deal of work was also done to bring up to date compendia of thermocouple tables as well as thermophysical data, and many of these were published in the 1970s and 80s.

## 6 The ITS-90

The ITS-90 came into effect on 1 January 1990 and was the fifth international temperature scale

to be adopted by the CIPM. It replaced IPTS-68 and EPT-76. It included the differences between ITS-90 and EPT-76 and between ITS-90 and IPTS-68 given as Tables of the differences  $T_{90}-T_{76}$  and  $T_{90}-T_{68}$  and  $t_{90}-t_{68}$ .

The ITS-90 differs in a number of important respects from IPTS-68 and previous scales:

- it extends to lower temperatures, 0.65 K instead of 13.81 K, and hence replaces EPT-76;
- it is in closer agreement with thermodynamic temperatures;
- it has improved continuity and precision;
- it has a number of overlapping ranges and sub-ranges;
- in certain ranges it has alternative but substantially equivalent definitions;
- it includes the 1958  $^4\text{He}$  and 1962  $^3\text{He}$  helium vapour pressure scales;
- it includes an interpolating gas thermometer as one of the defining instruments;
- the range of the platinum resistance thermometer as defining instrument has been extended from 630 °C up to the silver point;
- the Pt-10%Rh thermocouple is no longer a defining instrument of the scale;
- the range based on the Planck radiation law begins at the silver point instead of the gold point but options exist for using any one of the silver, gold or copper points as reference points for this part of the scale.

One of the guiding principles adopted by the CCT, under its President Hugh Preston-Thomas, in drawing up ITS-90 was that it should allow the user as much choice in its realization as was compatible with an accurate and reproducible scale. For this reason, the scale includes many sub-ranges; all except one of these can be realized without requiring a fixed point outside the sub-range. For example, room temperatures can be covered by a sub-range that requires calibration of a platinum resistance thermometer only at the triple point of water and at the melting point of gallium 29.7646 °C. To cover temperatures just below 0 °C there is a range from the triple point of mercury at -38.834 °C to the gallium point where calibration at just these three fixed points is required. This is much more convenient than in previous scales.

The CCT also prepared two supporting documents: The Supplementary Information for the ITS-90 and Techniques for Approximating the ITS-90. These documents were published by the BIPM shortly after the adoption of the new scale. It is planned that they be periodically updated and work is underway in this respect at the present time.

The 17<sup>th</sup> meeting of the CCT in September 1989 was undoubtedly the most productive meeting of the Committee that had ever taken place. The whole text of the new scale was reviewed

line by line, important scientific discussions took place on many facets of the scale including values to be adopted of the fixed points, ranges and sub-ranges of the scale and interpolation equations. Between sessions on successive days, calculations or simulations were made overnight at the NRC Ottawa and communicated by fax (these were in the days before e-mail!).

Experience since 1990 has fully justified the work that went into preparing the scale, both at the 17<sup>th</sup> meeting and in the months and years before. It stands as a tribute to all those who contributed and to Hugh Preston-Thomas under whose firm guidance a scale was finally produced. Very few changes would be made today to the 1990 text and it is a fine example of the best in international cooperation and a high point in thermometry. When the time comes to revise ITS-90, it is most unlikely that any significant changes will be made other than to extend it to lower temperatures by incorporating the provisional low temperature extension adopted by the CIPM in 2000, PLTS-2000 (see below). Other changes might be corrections to values of the temperatures assigned to the fixed points as determinations of thermodynamic temperature improve. Here there are already indications that in the temperature range just below room temperature corrections may have to be made. A further possibility is the abandonment of the optical pyrometer range altogether because absolute radiometry can now do an equivalent or even better job in this range (see below) but this would in no way be a correction to the 1989 decisions of the CCT.

## 7 The PLTS-2000

While ITS-90 extends to significantly lower temperatures than previous scales, it still did not extend to the millikelvin range. Considerable work had been done to establish a temperature scale down to below 10 mK using helium melting curve thermometry and magnetic and nuclear orientation thermometry. The melting pressure of  $^3\text{He}$  was chosen as the property on which the extension of ITS-90 should be based because (here I quote the text of the scale) "... of the sensitivity and reliability with which it may be measured over a wide range (covering more than three decades of temperature) apart from a narrow region around the pressure minimum at 315.24 mK. The pressure minimum itself has the compensating advantage of providing a convenient pressure fixed point for calibrating the pressure transducer (the pressure must be measured using a transducer in-situ because for temperatures below the minimum a sensing line will be blocked with solid  $^3\text{He}$  and the cell is therefore isolated) ...".

Among other features of the scale are the fixed points which, in addition to the pressure minimum, are the transition to the superfluid A phase, the A to B transition in the superfluid and the Néel transition in the solid. The scale extends from 0.9 mK to 1 K. It is estimated that the uncertainty in terms of thermodynamic temperature is 0.5 mK down to 500 mK and then decreases linearly to 0.2 mK at 100 mK. It decreases further with falling temperature but in percentage terms it increases to about 0.3% of  $T$  at 25 mK and 2% of  $T$  at 0.9 mK. The scale is designed to be of use primarily to the low-temperature physics community.

## 8 Future temperature scales

The story of temperature scales will never end but it will change. New discoveries in physics and new technologies will lead to novel ways of measuring temperature. We have already seen that the introduction of absolute radiometry based on the cryogenic radiometer has opened the way to direct radiometric ways of measuring high temperatures. It is clear that direct measurements of thermodynamic temperature can now be made by absolute radiometry having a lower uncertainty than those that can be obtained using ITS-90. At the highest levels of accuracy neither method is particularly simple but the direct absolute radiometry has equivalent or better precision than the ITS-90 method and this is the key to a future abandonment of the International Scale in this range.

There have been important developments also in high-temperature fixed points with the invention of fixed points based on carbon eutectics. These are likely to occupy an increasingly important place in high temperature thermometry and will certainly influence the future of ITS-90 in this range.

The practical realization of ITS-90 is not a simple process, it is time consuming and requires a high degree of skill to reach the smallest uncertainties. This will always be the case, since measurements of the highest accuracy by their very nature require high expertise and the most modern equipment. The existence of commercially available fixed-point cells is of great help, not only to national metrology institutes but also to users as they allow easy check measurements to be carried out. They do not, however, absolve users from the need to have calibrations from a national metrology institute or properly accredited calibration laboratory to provide formal traceability to ITS-90 and the world's measurement system. No NMI these days would be recognized purely by itself if it was not part of the

CIPM MRA and did not take part in appropriate key comparisons. In the same way, a demanding user of thermometry cannot expect to have its measurements recognized without appropriate calibrations or, in the case of some fixed points, comparisons that link it to the national and international traceability chain.

The recent emphasis on traceability of measurement results will reinforce the need for international comparisons of temperature measurements. The recent difficulties encountered by the CCT in reaching satisfactory conclusions in this area must be overcome otherwise the users of thermometry will not be well served.

The decision of the CIPM in 1937 to create the CCT has turned out to be fully justified and over many years it has served the thermometry community well. It is important that this continue.

## 9 The contribution of the PTR and the PTB to international temperature scales

I cannot end this short history of temperature scales without noting the very great contribution of the PTR and the PTB to international temperature scales. I have already drawn attention to the letter addressed by the President of the PTR, Emil Warburg, in 1911 to the Directors of the NPL and the NBS inviting them to consider a proposal for an international temperature scale. A letter that was in one sense the beginning of everything that has now resulted in the ITS-90. PTB has always been in the forefront of radiation thermometry, for obvious reasons, and in the development and realization of high temperature scales. In the 1960s the PTB together with the NPL, the NBS and the NML was at the forefront of the developments of the photoelectric pyrometer for the realization of the IPTS-48 and later the IPTS-68 which finally displaced the disappearing filament pyrometer that had been used so successfully since the end of the 19th century. During the 1930s, as well as later in the 1960s and 1970s, the PTB made important contributions to the measurement of thermodynamic temperature by gas thermometry and, more recently, the PLTS-2000 owes much to the work of the PTB. Other articles in this issue highlight these many activities in thermometry of the PTR and the PTB.

Finally, I would like to say that having taken part in all the of the meetings of the CCT since 1967, I can confirm that the contributions to international thermometry and the development of temperature scales of successive PTB delegates to the CCT had great influence on the outcomes of its work and it is something of which the PTB can be rightly proud.

## Bibliography

The two principle sources for this article were:

A History of the Thermometer and Its Uses in Meteorology by *W. K. Knowles Middleton*, John Hopkins Press, Baltimore, Maryland, USA 1966. This gives an extensive account of early thermometry and temperature scales and is available in a Dover edition.

Temperature by *T. J. Quinn*, Academic Press, London, 2<sup>nd</sup> edition, 1990. This gives a fairly detailed account of the development of international temperature scales up until ITS-90.

For more recent work, the reader should consult the Proceedings of TEMPMEKO 2004 ([http://www.imeko.org/tc12/conf\\_history/2004\\_conf\\_proc.html](http://www.imeko.org/tc12/conf_history/2004_conf_proc.html)) and the Proceedings of the latest symposium in the series Temperature its measurement and control in science and industry, TMCSI, Vol 7, 2003, published by the American Institute of Physics (AIP Conference Proceedings Vol. 684)

# Verbesserte Fixpunkte der ITS-90

Steffen Rudtsch<sup>1</sup>, Lutz Wolber<sup>2</sup>

## 1 Fixpunkte und die Temperaturskala

Temperaturskalen werden aufgestellt, um eine einheitliche Temperaturmessung mit möglichst geringen Messunsicherheiten zu gewährleisten. Weil die Reproduzierbarkeit von Temperaturfixpunkten etwa eine Größenordnung besser als die von Primärverfahren zur Bestimmung thermodynamischer Temperaturen ist, werden diese als Basis zur Darstellung und Weitergabe der Temperatureinheit verwendet. Es hat sich gezeigt, dass hierfür Phasenumwandlungen erster Art, d.h. Schmelz-, Erstarrungs-, bzw. Tripelpunkttemperaturen verschiedener Reinstoffe am besten geeignet sind.

Daher sind sowohl die Temperatureinheit, das Kelvin, als auch die Internationale Temperaturskala von 1990 (ITS-90) über Fixpunkte definiert. Von  $-38,8344\text{ °C}$  (Tripelpunkt von Quecksilber) bis  $1084,62\text{ °C}$  (Erstarrungspunkt von Kupfer) werden Metalle höchster Reinheit verwendet. In Bild 1 ist der typische Aufbau einer Fixpunktzelle dargestellt, wie er in der PTB für Messungen im Temperaturbereich von  $156\text{ °C}$  bis  $962\text{ °C}$  eingesetzt wird.

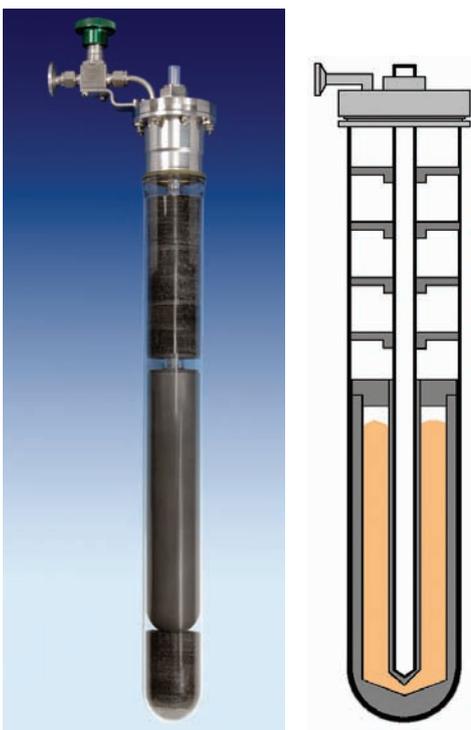


Bild 1:  
Typischer Aufbau von Fixpunktzellen der ITS-90 für den Temperaturbereich von  $156\text{ °C}$  bis  $962\text{ °C}$

Für die tieferen Temperaturen von  $-189,3442\text{ °C}$  (Tripelpunkt von Argon) bis  $-259,3467\text{ °C}$  (Tripelpunkt von Wasserstoff) und weiter herunter bis  $-272,5\text{ °C}$  (Dampfdruck  $^3\text{He}$ ) wird auf Gase zurückgegriffen. Eine Ausnahmestellung nimmt der Wassertripelpunkt ein, da er sowohl als Temperaturfixpunkt als auch zur Definition der Temperatureinheit (Kelvin) verwendet wird.

Beim Aufbau einer Temperaturskala sind zwei Aspekte zu beachten. Zunächst muss sichergestellt werden, dass diese an jedem Ort der Welt hinreichend genau reproduziert werden kann. Ebenso wichtig ist die Frage der Langzeitstabilität der Skalenrealisierung. Um diese gewährleisten zu können, bezieht man sich bei der Definition der Fixpunkttemperatur immer auf die Eigenschaften der ideal reinen Substanz. Auf diese Weise kann die Unabhängigkeit der Skalenrealisierung von den zu einem bestimmten Zeitpunkt verfügbaren Reinigungsverfahren für die Fixpunktmaterialien erreicht werden.

Dies ist z.B. deshalb von Bedeutung, weil die Ergebnisse von Präzisionsmessungen thermodynamischer bzw. thermophysikalischer Stoffeigenschaften wegen des damit verbundenen Aufwandes oftmals für viele Jahrzehnte Bestand haben. Dabei muss beachtet werden, dass Änderungen der Temperaturskala dazu führen können, dass sich sowohl der Wert der gemessenen Stoffeigenschaft als auch die Zuordnung eines Stoffkennwertes zu einer Temperatur ändert. Eine solche Korrektur ist somit nur dann möglich, wenn die zeitliche Stabilität der verwendeten Normale über Jahrzehnte sichergestellt werden kann.

## 2 Phasendiagramme und Einfluss von Verunreinigungen

Weil die reine Substanz jedoch nur eine Idealvorstellung ist, muss die Konzentration und der Einfluss der Verunreinigungen (bzw. der Isotopenzusammensetzung) bestimmt und entweder mittels einer Korrektur berücksichtigt, oder im Unsicherheitsbudget aufgeführt werden. Tabelle 1 zeigt, dass die Unsicherheit bei der Kalibrierung eines Normalwiderstandsthermometers maßgeblich durch die noch verbliebenen Verunreinigungen bestimmt wird.

<sup>1</sup> Dr. Steffen Rudtsch, Arbeitsgruppe „Angewandte Thermometrie“  
E-Mail: steffen.rudtsch@ptb.de

<sup>2</sup> Dr. Lutz Wolber, Arbeitsgruppe „Grundlagen der Thermometrie“  
E-Mail: lutz.wolber@ptb.de

**Tabelle 1:**  
PTB Unsicherheitsbudget für die Kalibrierung eines Normalwiderstandsthermometers an den Fixpunkten der ITS-90 [1]

| Fixpunkt         | Unsicherheitsbeitrag aufgrund von Verunreinigungen in mK | Gesamtunsicherheit ( $k = 1$ ) in mK |
|------------------|--|--------------------------------------|
| e-H <sub>2</sub> | 0,17   | 0,19                                 |
| Ne               | 0,16   | 0,18                                 |
| O <sub>2</sub>   | 0,19   | 0,21                                 |
| Ar               | 0,14   | 0,17                                 |
| Hg               | 0,06   | 0,13                                 |
| H <sub>2</sub> O | 0,031  | 0,08                                 |
| Ga               | 0,06   | 0,13                                 |
| In               | 0,25   | 0,45                                 |
| Sn               | 0,31   | 0,45                                 |
| Zn               | 0,54   | 0,66                                 |
| Al               | 0,40   | 0,71                                 |
| Ag               | 0,65   | 0,92                                 |

Lange Zeit ist man davon ausgegangen, dass hierfür eine Beschreibung mittels des Raoult'schen Gesetzes der Gefrierpunktserniedrigung ausreichend ist. Dieses besagt, dass unabhängig von der Art der Verunreinigung eine Gefrierpunktserniedrigung auftritt und diese nur von deren Konzentration an der Phasengrenze abhängt. Inzwischen weiß man, dass zwar die Mehrzahl der Verunreinigungen eine Erniedrigung der Schmelz- bzw. Erstarrungstemperatur verursachen, Vorzeichen und Betrag der Temperaturänderung jedoch bei genauerer Betrachtung sowohl vom Reinstoff als auch von der Art der Verunreinigung abhängen. Es sind sogar Systeme bekannt, bei denen bestimmte Verunreinigungen eine Erhöhung der Phasenumwandlungstemperatur verursachen (Bild 2).

Dies hängt eng mit dem so genannten Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten  $k_0$  zusammen, welcher per Definition das Verhältnis der Konzentrationen einer Verunreinigung in der festen  $c_s$  und flüssigen  $c_l$  Phase ist. Bei der Ableitung des Raoult'schen Gesetzes wurde vorausgesetzt, dass die Verunreinigungen vollständig in der flüssigen Phase und nicht in der festen Phase löslich sind. Da man inzwischen eine Reihe von binären Systemen kennt, bei denen Verunreinigungen teilweise oder sogar besser in der festen als in der flüssigen Phase löslich sind, ist klar, dass das Raoult'sche Gesetz in solchen Fällen nicht angewendet werden kann. Findet man also eine Verunreinigung, die in der festen Phase besser als in der flüssigen Phase löslich ist, weiß man, dass diese eine Erhöhung der Umwandlungstemperatur verursacht.

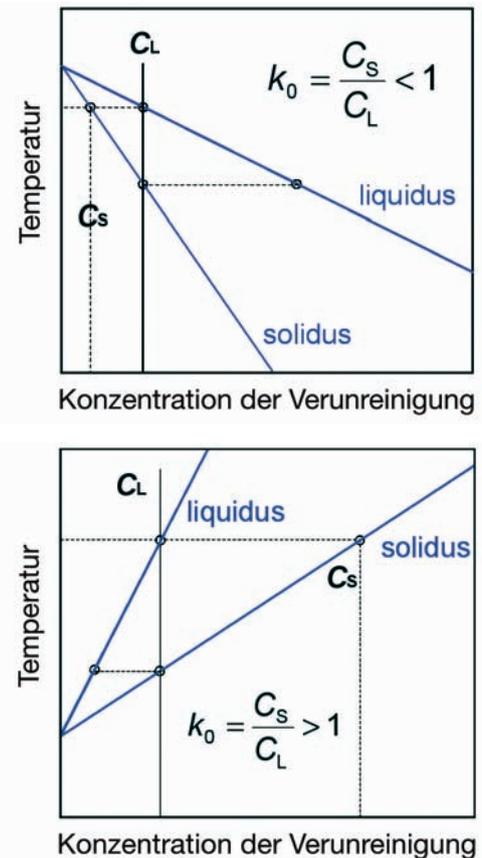


Bild 2:  
Phasendiagramme binärer Systeme bei sehr geringer Konzentration von Verunreinigungen

Die Ermittlung der Umwandlungstemperatur  $T_{\text{pure}}$  einer ideal reinen Substanz aus der gemessenen Liquidustemperatur  $T_{\text{liq}}$  einer realen (verunreinigten) Fixpunktzelle ist möglich, wenn die Konzentrationen  $c_{1,i}$  aller Verunreinigungen und die jeweiligen Anstiege der Liquiduslinien  $\frac{\partial T_1}{\partial c_{1,i}}$  bekannt sind [2].

$$T_{\text{pure}} - T_{\text{liq}} = \sum_i c_{1,i} \cdot \frac{\partial T_1}{\partial c_{1,i}} \quad (1)$$

(Der Index 1 steht dabei für den Wert bei vollständig durchgeschmolzener Probe). Die Anstiege der Liquiduslinien können entweder binären Phasendiagrammen entnommen oder mittels der CALPHAD-Methode (Calculation of Phase Diagrams) berechnet werden. Allerdings ist die Genauigkeit der Ergebnisse zumeist nicht hinreichend, um eine Korrektur mittels (1) durchführen zu können. Deshalb ist es notwendig, den Anstieg der Liquiduslinie im relevanten Konzentrationsbereich durch Dotierung von Fixpunkten experimentell zu bestimmen. Dies ist dann sinnvoll, wenn die Konzentration dieser spezifischen Verunreinigung relativ groß und zuvor mit ausreichender Messunsicherheit ermittelt worden ist. In Bild 3 ist die Änderung der Erstarrungstemperatur von Zinn in Abhän-

gigkeit vom Antimongehalt dargestellt. Der in der PTB gemessene Anstieg der Liquiduslinie ist in sehr guter Übereinstimmung mit Ergebnissen früherer Untersuchungen von Connolly and McAllan [3] am CSIRO in Australien. Dieses binäre System ist eines der wenigen Beispiele, bei denen Untersuchungen bis zu Konzentrationen unterhalb von 1  $\mu\text{g/g}$  durchgeführt worden sind.

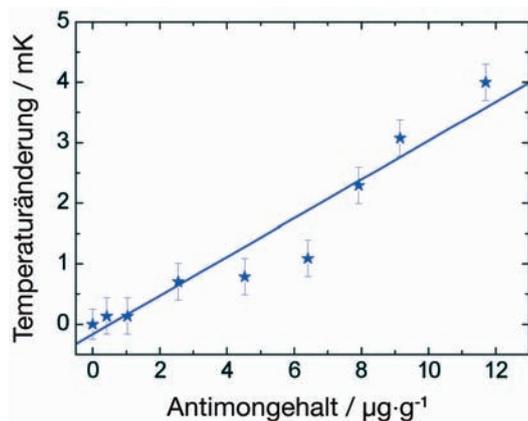


Bild 3: Erstarrungstemperatur von Zinn in Abhängigkeit vom Antimongehalt [4]

### 3 Chemische Analyse von Materialien höchster Reinheit

Für die Reinheitsuntersuchung von Wasser und wässrigen Lösungen hat sich die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) als leistungsfähige Methode etabliert, die rückgeführte Analysen bis in den  $\text{ng/kg}$ -Bereich gestattet. Für Feststoffe ist jedoch bei dieser Methode ein erheblicher Aufwand insbesondere für den nasschemischen Probenaufschluss erforderlich.

Daher wird für die Messung der Konzentration von Verunreinigungen in hochreinen Metallen die Glimmentladungs-Massenspektrometrie (Glow Discharge-Mass Spectrometry, GD-MS) eingesetzt. Wesentliche Vorteile dieser Methode sind hohe Empfindlichkeit ( $\text{ng/g}$ -Bereich), sehr gute Reproduzierbarkeit und kurze Analysendauer. Typischerweise können ca. 50 bis 70 Elemente quantifiziert werden, wobei die üblicherweise eingesetzten Metalle eine nominelle Reinheit von 6N-7N aufweisen. Dies bedeutet, dass der Nachweis erbracht werden muss, dass die Reinheit der verwendeten Materialien im Bereich von 99,9999 bis 99,999 99 liegt, wobei alle relevanten Verunreinigungen berücksichtigt werden müssen. Problematisch ist, dass die derzeit erreichbare Messunsicherheit der GD-MS etwa 300 % bis 500 % beträgt. Aus diesem Grund wurde mit der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung eine Kooperation mit dem Ziel vereinbart, rückgeführte chemische Analysen mittels GD-MS mit Messunsicherheiten deut-

lich kleiner als 100 % zu ermöglichen. Hierzu wird für jedes zu analysierende Material ein Satz von Kalibrierproben hergestellt. Diese bestehen aus hochreinem Matrixmaterial, welches mit definierten Mengen von 52 unterschiedlichen Verunreinigungen dotiert wird [5]. Die Rückführung erfolgt gravimetrisch. Inzwischen wurde ein solcher Satz für die Analyse von Zink mit jeweils acht unterschiedlichen Konzentrationen im Bereich von  $5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  bis  $10 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  fertig gestellt.

Die Untersuchungen mittels GD-MS werden durch komplementäre Messungen mit anderen Verfahren wie z.B. der Trägergas-Heißextraktion und -Verbrennung oder ICP-MS ergänzt.

### 4 Der Wassertripelpunkt

Da der Wassertripelpunkt (TPW) nicht nur als Fixpunkt der Temperaturskala, sondern auch für die Definition der Temperatureinheit (Kelvin) verwendet wird, besitzt dieser eine herausgehobene Bedeutung. Die wesentlichen Einflussgrößen auf die Fixpunkttemperatur sind der hydrostatische Druck, Verunreinigungen, die Isotopenzusammensetzung, Kristalldefekte und mechanische Spannungen. Ein im Jahr 2006 abgeschlossener internationaler Vergleich von TPW-Zellen [6] hat Abweichungen von ca.  $-50 \mu\text{K}$  bis  $+110 \mu\text{K}$  zwischen Referenzzellen führender Staatsinstitute und den Vergleichszellen des BIPM ergeben. Es konnte gezeigt werden, dass ein erheblicher Anteil der festgestellten Abweichungen durch die Isotopenzusammensetzung des verwendeten Wassers bedingt war. Man weiß, dass aufgrund natürlicher Verdampfungsprozesse die Isotopenzusammensetzung von Wasser aus Niederschlägen sehr stark von der Jahreszeit, dem Ort (Längen- bzw. Breitengrad) und anderen Faktoren abhängt. Daraus ergeben sich entsprechend große Schwankungen bei der Isotopenzusammensetzung von Fixpunktzellen, die an verschiedenen Orten der Welt aus kontinentalem Oberflächenwasser hergestellt werden. Hinzu kommt, dass während der Herstellung von TPW-Zellen, d.h. bei der Destillation und Entgasung, ebenfalls eine An- bzw. Abreicherung erfolgt. Frühere Vorgaben zur Isotopenzusammensetzung bezogen sich lediglich auf Ozeanwasser, ohne weitere Spezifikationen. Dies wurde inzwischen präzisiert und als Referenz die Zusammensetzung von V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) zugrunde gelegt [7]. Hierbei ist V-SMOW über die Verhältnisse der Stoffmengen  $n$  von Deuterium zu Wasserstoff und der verschiedenen Sauerstoff-Isotope definiert.

$$n(^2\text{H}) / n(^1\text{H}) = 0,000\ 155\ 76$$

$$n(^{17}\text{O}) / n(^{16}\text{O}) = 0,000\ 379\ 9$$

$$n(^{18}\text{O}) / n(^{16}\text{O}) = 0,002\ 005\ 2$$

Vergleicht man Tripelpunktzellen, die mit Wasser entsprechend dem V-SMOW Standard befüllt wurden, mit denen, die mit kontinentalem Oberflächenwasser hergestellt worden sind, ergeben sich Abweichungen im Bereich von  $-110 \mu\text{K}$  bis  $+10 \mu\text{K}$ . Wenn die Isotopenzusammensetzung bekannt ist, kann die gemessene Fixpunkttemperatur nach folgender Gleichung korrigiert werden :

$$T_{\text{mess}} = T_{90}(\text{TPW}) - A(^2\text{H})\delta^2\text{H} - A(^{18}\text{O})\delta^{18}\text{O} - A(^{17}\text{O})\delta^{17}\text{O}. \quad (2)$$

Hierbei sind  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ , and  $\delta^{17}\text{O}$  die entsprechenden Abweichungen zu V-SMOW und werden nach folgender (bzw. analogen) Gleichung(en) berechnet

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{\left[ \frac{n(^{18}\text{O})}{n(^{16}\text{O})} \right]_{\text{sample}} - \left[ \frac{n(^{18}\text{O})}{n(^{16}\text{O})} \right]_{\text{V-SMOW}}}{\left[ \frac{n(^{18}\text{O})}{n(^{16}\text{O})} \right]_{\text{V-SMOW}}}. \quad (3)$$

Die derzeit empfohlenen Werte für die Konstanten in Gl. 1 betragen:  $A(^2\text{H}) = 628 \mu\text{K}$ ,  $A(^{18}\text{O}) = 641 \mu\text{K}$ , and  $A(^{17}\text{O}) = 57 \mu\text{K}$ . Alle größeren Staatsinstitute stellen derzeit ihre nationalen Normale dahingehend um, dass der Einfluss der Isotopenzusammensetzung ermittelt und ggf. korrigiert wird. Inzwischen sind einige Hersteller von TPW-Zellen in der Lage, die Isotopenzusammensetzung gezielt einzustellen, so dass die erforderliche Korrektur kleiner als  $20 \mu\text{K}$  ist.

Schwieriger ist die Berücksichtigung des Einflusses von Verunreinigungen. Zwar kann mittels moderner Analysemethoden (ICP-MS) die Konzentration einer sehr großen Zahl von Verunreinigungen quantifiziert werden, jedoch verbleiben einige Spezies, die nur schwer nachweisbar sind. Weiterhin ist bekannt, dass Verunreinigungen aus dem Glas der TPW-Zelle herausgelöst werden können. Dieser Vorgang hängt sehr stark von der Reinigungsprozedur ab und wird zumeist erst nach vielen Jahren durch eine Drift der Fixpunkttemperatur festgestellt (typisch ca.  $4 \mu\text{K}/\text{Jahr}$ ).

Kontinuierliche Verbesserungen der analytischen Methoden und deren zunehmender Einsatz während des Herstellungsprozesses und nach einer beobachteten Drift einer TPW-Zelle, aber auch die sehr viel bessere Berücksichtigung des Einflusses der Isotopenzusammensetzung lassen erwarten, dass innerhalb der kommenden Jahre deutliche Verbesserungen bei der Reproduzierbarkeit der Temperatur des Wassertripelpunktes erreicht werden.

## 5 Fixpunkte im Tieftemperaturbereich

Verunreinigungen durch Fremdstoffe sind bei den auf Gasen basierenden Fixpunkten glücklicherweise nicht so kritisch wie bei den Metallen, wohl aber spielt die Zusammensetzung aus Isotopen desselben Stoffes eine Rolle.

### 5.1 Tripelpunkt des Wasserstoffs

Beim Wasserstoff bestand, wie bereits beim Wasser beschrieben, ebenfalls das Problem unterschiedlicher Fixpunkttemperaturen auf Grund nicht weiter spezifizierter Isotopenzusammensetzung. Der ursprüngliche Text der ITS-90 Definition sprach zwar von einer „natürlichen Isotopenzusammensetzung“, also nahe dem oben für V-SMOW bereits genannten Wert, ohne diese jedoch vorzuschreiben. Das Stoffmengenverhältnis  $n(^2\text{H})/n(^1\text{H})$  überstreicht in der Praxis jedoch, je nach Herstellungsverfahren, den Bereich von etwa  $25 \mu\text{mol}/\text{mol}$  bis zu  $184 \mu\text{mol}/\text{mol}$ . Dies führte bei einem an der PTB durchgeführten Sternvergleich [8] zu Tripelpunktrealisierungen, die über ein  $0,7 \text{ mK}$  breites Intervall verstreut waren. Um dem abzuhelfen, wurde in einer gemeinsamen Anstrengung von acht metrologischen Staatsinstituten die Abhängigkeit der Tripelpunkttemperatur des Wasserstoffs ( $^1\text{H}$ ) von der Deuterium-Konzentration ( $^2\text{H}$ ) zu  $5,42 \mu\text{K}$  pro  $\mu\text{mol } ^2\text{H}/\text{mol } ^1\text{H}$  bestimmt [9] und vom CIPM im Jahre 2005 in die ITS-90 Definition übernommen. Bei bekanntem Deuterium-Gehalt lässt sich durch diese Korrektur nunmehr die Unsicherheit einer Temperaturkalibrierung um eine Größenordnung verbessern.

### 5.2 Tripelpunkt des Neons

Bei Neon ist in der ITS-90 Definition lediglich eine „natürliche Zusammensetzung“, d.h.  $n(^{22}\text{Ne})/n(^{20}\text{Ne})$  nahe  $0,10223$  gefordert. Im Gegensatz zu Wasser und Wasserstoff handelt es sich hier also nicht mehr nur um Spuren, weshalb trotz eines Verteilungskoeffizienten nahe 1 die Tripelpunkte in dem erwähnten Sternvergleich [8] über ein Intervall von  $0,3 \text{ mK}$  Breite streuten. Aus diesem Grunde läuft jetzt auch für Neon eine Untersuchung der Abhängigkeit der Tripelpunkttemperatur von der Isotopenzusammensetzung.

### 5.3 Das Projekt „Multi“-Zelle

Die schlechte Wärmeleitung verflüssigter oder gar eingefrorener Gase bedingt langwieriges Warten auf den Temperaturengleich [10]. Der erhebliche Zeitaufwand zur Kalibrierung von Platin-Widerstandsthermometern an allen Tieftemperatur-Tripelpunkten konnte glücklicherweise im Rahmen eines EUROMET-Projektes durch die Zusammenfassung in einer gemeinsamen Zelle etwas gemindert werden (Bild 4).

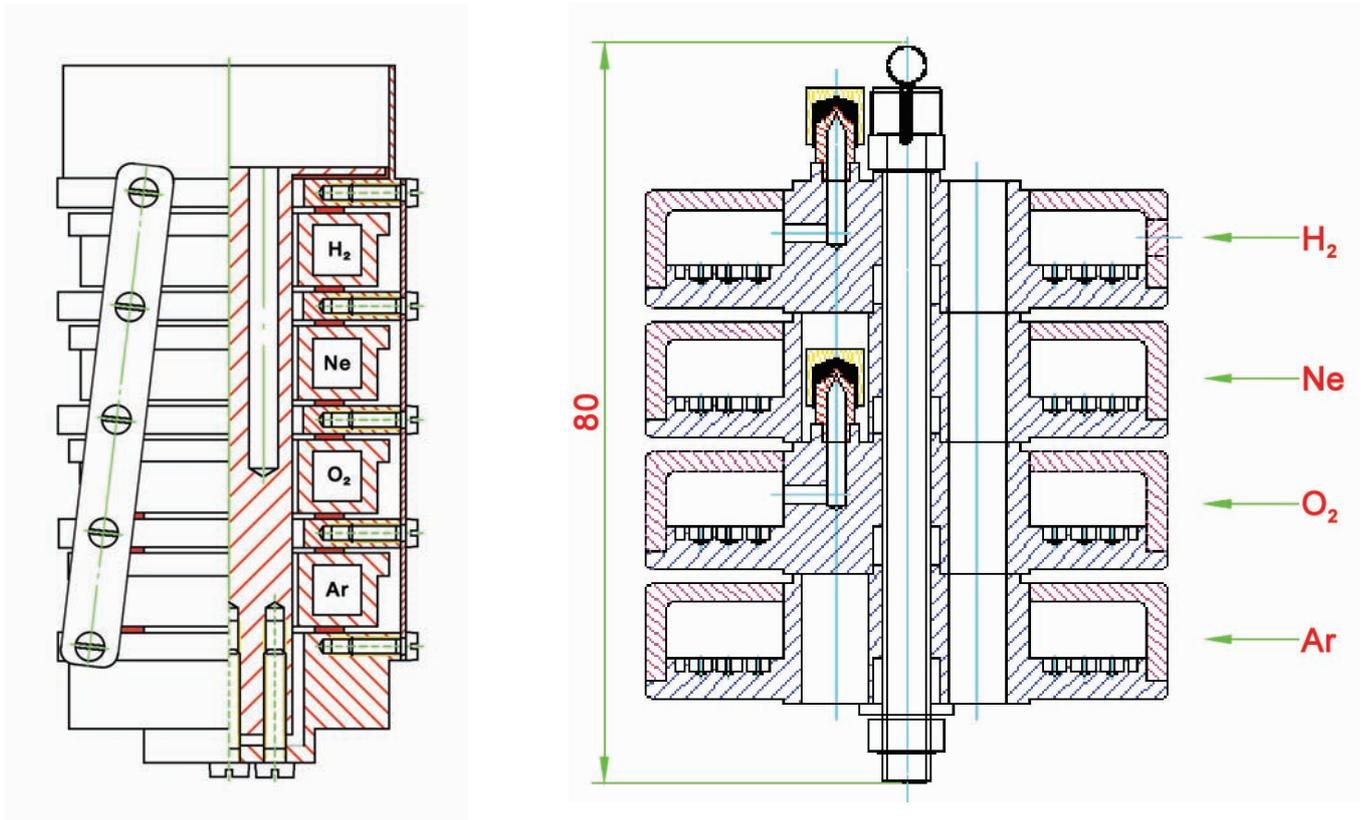


Bild 4: Konstruktive Entwicklung einer so genannten Tripelpunkt-„Multi“-Zelle zur Kalibrierung von Platin-Widerstandsthermometern von einem PTB-Prototyp zur endgültigen Form des französischen Staatsinstituts

## 6 Ausblick

Bereits vor der ersten Internationalen Temperaturskala, der ITS-27, bildeten Temperaturfixpunkte die Grundlage für die Definition der Einheit der Temperatur und für die internationale Vergleichbarkeit von Thermometern. Auch wenn vielleicht zukünftig bei einer Neudefinition des Kelvin [11] der Tripelpunkt des Wassers seine Sonderstellung verliert, so wird wohl auch weiterhin die Weitergabe der Temperaturskala auf der Darstellung von Fixpunkttemperaturen beruhen; denn dies ist mit geringeren Messunsicherheiten möglich und vor allem mit wesentlich geringerem Aufwand verbunden als die Bestimmung der zugehörigen thermodynamischen Temperatur mit Primärthermometern. Die Verbesserung der Fixpunkte bleibt daher ein aktuelles Forschungsthema in der Thermometrie. Die hier skizzierten Methoden zur Bestimmung der Verunreinigungen und der Isotopenzusammensetzung der verwendeten Reinstoffe haben in Einzelfällen bereits zu einer deutlichen Reduzierung der Messunsicherheiten geführt. Die Anwendung dieser Verfahren auf alle Temperaturfixpunkte ist jedoch noch ein langwieriger Prozess.

## Literatur

- [1] B. Fellmuth, J. Fischer, E. Tegeler: Uncertainty budgets for characteristics of SPRTs calibrated according to the ITS-90. Working document of the Comité Consultatif de Thermométrie, CCT/01-02
- [2] B. Fellmuth, K.D. Hill: *Metrologia* **43** (2006), 71–83
- [3] J. J. Connolly and J. V. McAllan: *Metrologia* **16** (1980) 127–132
- [4] J. Zhang, S. Rudtsch, M. Fahr: Proceedings of TEMPMEKO 2007. 10<sup>th</sup> International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science, (Lake Louise, 2007), to be published in *Int. J. Thermophys.*
- [5] R. Matschat, J. Hinrichs, H. Kipphardt: *Anal. Bioanal. Chem.* **386** (2006), 125–141
- [6] M. Stock et al.: Final Report on CCT K7: Key comparison of water triple point cells. *Metrologia* **43** (2006), Tech. Suppl. 03001
- [7] Bureau International des Poids et Mesures. The International System of Units, 8<sup>th</sup> Edition, (BIPM, Sèvres, 2006) p. 170
- [8] B. Fellmuth, D. Berger, L. Wolber, M. de Groot, D. Head, Y. Hermier, Y.Z. Mao, T. Nakano, F. Pavese, V. Shkraba, A.G. Steele, P.P. Steuer, A. Szymrka-Grzebyk, W.L. Tew, L. Wang, and D.R. White: An International Star Intercomparison of Low-Temperature Fixed Points Using Sealed Triple-Point Cells: In *Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry, Vol. 7, Part 2*, D.C. Ripple, ed. (American Institute of Physics, Melville, 2003), pp. 885–890.
- [9] B. Fellmuth, L. Wolber, Y. Hermier, F. Pavese, P.P.M. Steur, I. Peroni, A. Szymrka-Grzebyk, L. Lipinski, W.L. Tew, T. Nakano, H. Sakurai, O. Tamura, D. Head, K.D. Hill, and A.G. Steele: Isotopic and other influences on the realization of the triple point of hydrogen. *Metrologia* **42** (2005) 171–193
- [10] L. Wolber, B. Fellmuth: Influence of the Freezing and Annealing Conditions on the Realisation of Cryogenic Triple Points. In Proceedings of TEMPMEKO 2007, 10<sup>th</sup> International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science, (Lake Louise, 2007), to be published in *Int. J. Thermophys.*
- [11] siehe „Neudefinition der Basiseinheit Kelvin“ in diesem Heft, S. 287

# Neuartige eutektische Metall-Kohlenstoff-Hochtemperaturfixpunkte für die Thermometrie

Jürgen Hartmann<sup>1</sup>, Frank Edler<sup>2</sup>, Klaus Anhalt<sup>3</sup>

## 1 Einleitung

Oberhalb der Temperatur von erstarrendem Silber (961,78 °C) erfolgt die Darstellung der Internationalen Temperaturskala von 1990 (ITS-90) mit spektral charakterisierten Strahlungsthermometern [1]. Die Temperaturmessung erfolgt durch Vergleich der spektralen Strahldichte der Strahlung eines schwarzen Strahlers mit der zu messenden Temperatur  $T_{90}$  und der spektralen Strahldichte eines schwarzen Strahlers mit einer von drei Referenztemperaturen, der Temperatur von erstarrendem Silber, Gold oder Kupfer. In der Praxis werden für die Weitergabe von Temperaturen oberhalb von 962 °C neben Strahlungsthermometern auch Thermoelemente bis zu Temperaturen von 2200 °C eingesetzt, die idealerweise ebenfalls an Temperaturfixpunkten kalibriert werden. In beiden Fällen basiert die

weitergegebene Temperatur oberhalb 962 °C auf extrapolierenden Methoden mit dadurch bedingter erhöhter Unsicherheit. Der Einsatz stabiler Hochtemperaturfixpunkte oberhalb der Erstarrungstemperatur von Kupfer kann die Weitergabe der Temperaturskala an industrielle Nutzer vereinfachen, da sie direkt als Referenztemperaturquellen in der Industrie einsetzbar sind. Gleichzeitig können die mit der Weitergabe verbundenen Messunsicherheiten reduziert werden, da die bislang angewandten Vergleichsverfahren zur Kalibrierung der Thermometer überflüssig werden. Diese Verbesserungen der Hochtemperaturskala sind notwendig für viele, auf genaue Hochtemperaturmessungen angewiesene Industrie- und Forschungszweige. Eine Auswahl dieser Hochtemperaturanwendungen ist in Bild 1 als Funktion der Temperatur angegeben.

<sup>1</sup> Dr. Jürgen Hartmann, Leiter der Arbeitsgruppe „Hochtemperaturskala“  
E-Mail: juergen.hartmann@ptb.de

<sup>2</sup> Dr. Frank Edler, Leiter der Arbeitsgruppe „Hochtemperaturtechnologie“  
E-Mail: frank.edler@ptb.de

<sup>3</sup> Klaus Anhalt, Arbeitsgruppe „Hochtemperaturskala“  
E-Mail: klaus.anhalt@ptb.de

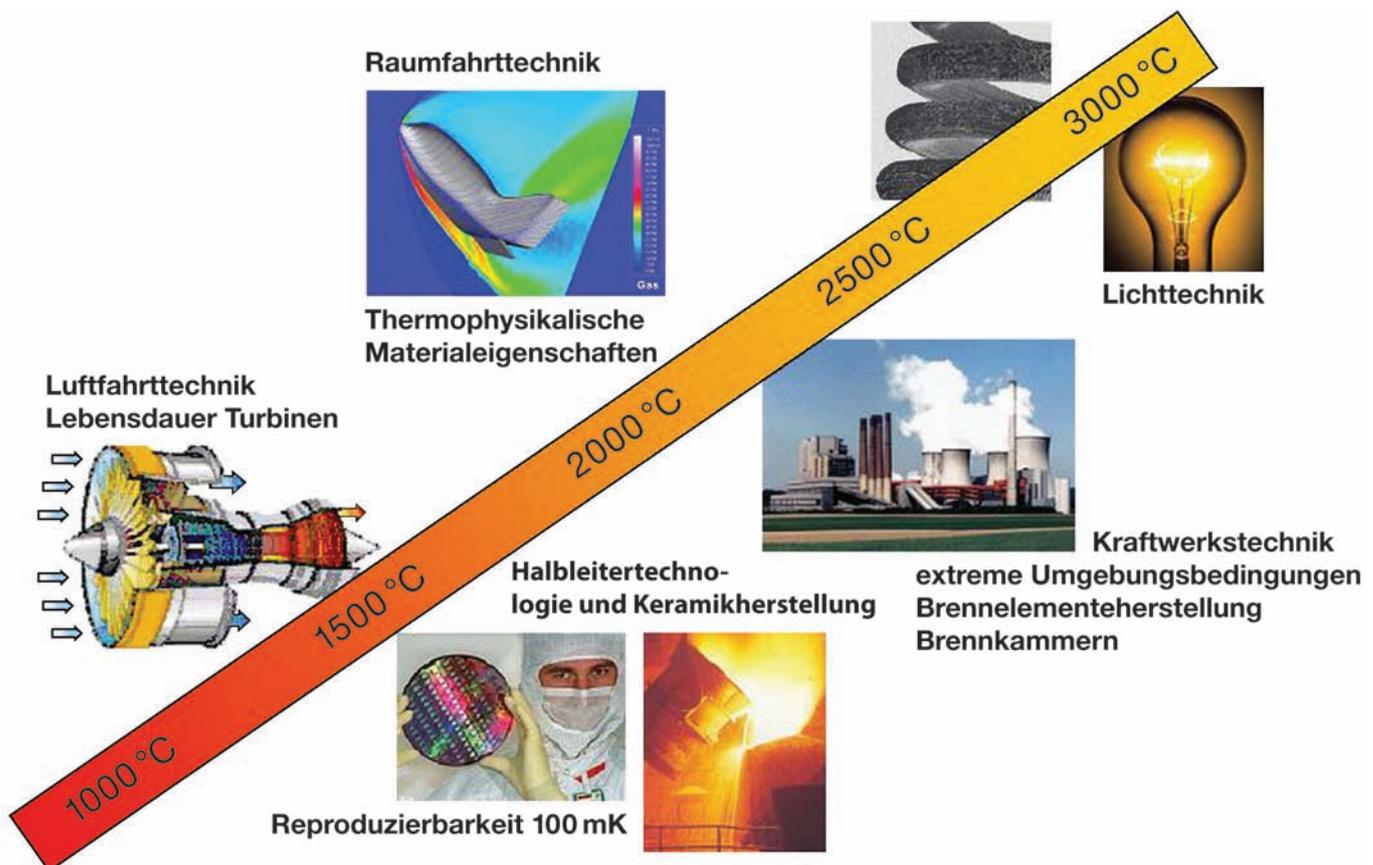


Bild 1: Anwendungsbeispiele für genaue Hochtemperaturmessungen.

Bisher war die Verfügbarkeit von Hochtemperaturfixpunkten allerdings an der mangelnden Stabilität der vorhandenen Material-Kombinationen gescheitert. Abhilfe versprechen jetzt neuartige eutektische Metall-Kohlenstoff-(MC)-Legierungen [2]. Diese Klasse von Materialien bietet die Möglichkeit, Hochtemperaturfixpunkte im Bereich von 1100 °C bis über 3000 °C zur Verfügung zu stellen. Seit ihrer erstmaligen Präsentation sind diese Materialien Gegenstand umfangreicher, weltweiter Forschungsarbeiten [3, 4].

In diesem Beitrag wird diese neue Materialklasse vorgestellt und ihre Anwendung in der Strahlungs- und Berührungsthermometrie beschrieben. Es werden Ergebnisse von Stabilitäts- und Reproduzierbarkeitsuntersuchungen sowie von absoluten Temperaturbestimmungen einer Auswahl dieser Materialklasse präsentiert. Die dargestellten Ergebnisse verdeutlichen das Potential dieser Materialklasse, die Kalibriermöglichkeiten in der Thermometrie und die Weitergabe der Temperaturskala an die Industrie zu vereinfachen.

## 2 Eutektische Metall-Kohlenstoff-Hochtemperaturfixpunkte

Problematisch in der Anwendung der bisher als sekundäre Fixpunkte verwendeten Schmelzpunkte von Palladium (1554,8 °C, in Argon) und Platin (1768,2 °C), ist die Reaktion und Wechselwirkung dieser Metalle mit dem Tiegelmateriale, typischerweise Graphit oder Aluminiumoxid. Dadurch kommt es zu Verunreinigungen des Fixpunktmaterials und Änderungen der Schmelztemperaturen.

Die Verwendung von eutektischen MC-Fixpunktmaterialien in Tiegeln aus Graphit vermeidet das Problem der Verunreinigung des Fixpunktmaterials durch das Tiegelmateriale, da hier das Tiegelmateriale gleichzeitig ein Bestandteil des Fixpunktmaterials ist. Als Beispiel für ein eutektisches MC-System ist in Bild 2 das Phasendiagramm von Ni-C dargestellt. Wie man deutlich erkennt, hat die flüssige Phase die niedrigste Temperatur bei der eutektischen Zusammensetzung. Zusätzlicher, aus dem Tiegelmateriale gelöster Kohlenstoff verursacht somit keine weitere Erniedrigung der Erstarrungstemperatur. Weist die Schmelze einen Überschuss an Kohlenstoff auf, wird sie beim Erreichen der Liquiduslinie (Punkt A) und weiterer Abkühlung durch die Bildung von festem Kohlenstoff ärmer an Kohlenstoff und erreicht die eutektische Zusammensetzung, wenn die Erstarrung an der Eutektikalen (der horizontalen Linie, für Ni-C bei 1329 °C) beginnt.

Als problematisch bei der Anwendung eutektischer MC Fixpunkte erweist sich die mechanische Stabilität der Graphittiegel. Aufgrund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten

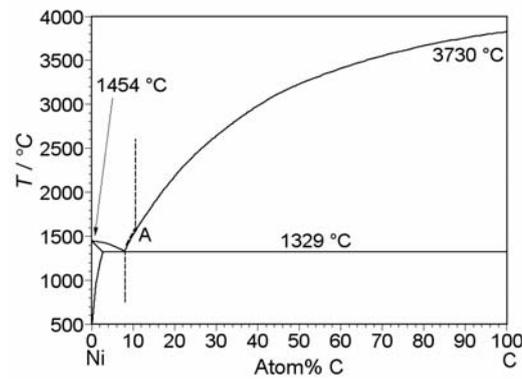


Bild 2:  
Phasendiagramm von Ni-C

und insbesondere starker Adhäsionskräfte zwischen Tiegel- und Fixpunktmaterial ist die Bruchgefahr der Fixpunktziegel bei diesen hohen Temperaturen hoch. Dieses Risiko kann durch die Verwendung doppelwandiger Fixpunktzellen und der Vermeidung scharfer Kanten und Ecken minimiert werden. Bild 3 a) zeigt den schematischen Aufbau einer doppelwandigen eutektischen Fixpunktzelle der PTB für die Kalibrierung von Thermoelementen.

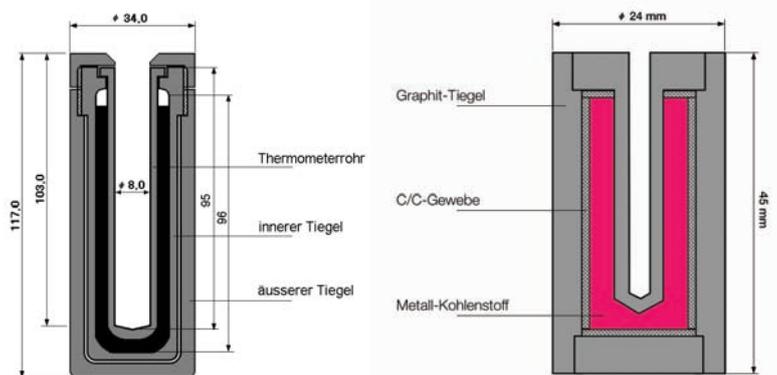


Bild 3:  
Bruchsichere eutektische Fixpunktzellen der PTB. a) Design der PTB für doppelwandige Zelle für die Berührungsthermometrie (Maßangaben in mm), b) Design des NMIJ für Fixpunktzellen mit Graphitfolie für die Strahlungsthermometrie

Eine weitere Möglichkeit, die Bruchgefahr zu minimieren, ist das Einbringen von Graphitfolien zwischen dem Fixpunktmaterial und dem Tiegel, wie in Bild 3 b) schematisch gezeigt. Diese Lösung wird aufgrund ihres geringen Einflusses auf die Dimensionen der Fixpunktzelle für die Strahlungsthermometrie bevorzugt.

Eine weitere Besonderheit bei den Phasenübergängen der eutektischen Verbindungen ist die Form der Schmelz- und Erstarrungskurven. In der Regel erhält man keine Schmelz- oder Erstarrungsplateaus konstanter Temperatur. Die Phasenübergänge erfolgen innerhalb von Temperaturbereichen bis zu einigen Zehntel Kelvin, so dass sich die Frage der eindeutigen Zuordnung der Phasenübergangstemperatur stellt. Um einen einfachen Vergleich der Schmelzkurven zu ermöglichen, wird die Temperatur des Wendepunkts der Schmelzkurve als Schmelz-

temperatur definiert. Bei der Erstarrung wird hingegen die höchste gemessene Temperatur der Erstarrungskurve nach der Unterkühlung als Erstarrungstemperatur bewertet. Bild 4 zeigt eine typische Schmelz- und Erstarrungskurve eutektischer Systeme am Beispiel von Ni-C. Aufgrund der besseren Reproduzierbarkeiten der Schmelzen gegenüber den Erstarrungen, die stärker von der vorhergehenden Temperaturbelastung des Fixpunktes abhängig sind, wurde vereinbart, die Wendepunkte der Schmelzkurven als die definierenden Temperaturen der eutektischen Fixpunkte zu betrachten [3].

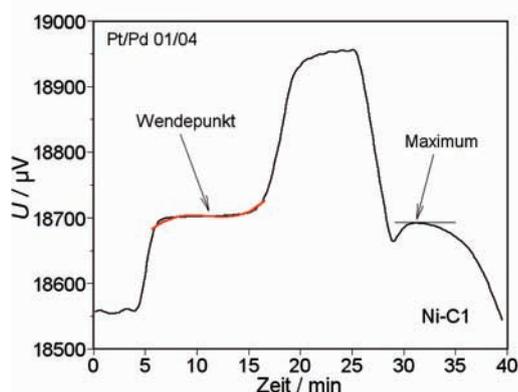


Bild 4:  
Typische Schmelz- und Erstarrungskurve eines Ni-C-Eutektikums

Es gibt eine ganze Reihe von möglichen Metall-Kohlenstoff-Kombinationen, die als Hochtemperaturfixpunkte in Frage kommen. Insbesondere im Bereich höchster Temperaturen können auch eutektische Metall-Karbid-Kohlenstofflegierungen eingesetzt werden. Eine Auswahl der verfügbaren Materialkombinationen mit ihren ungefähren Schmelztemperaturen zeigt Tabelle 1.

**Tabelle 1:**  
Mögliche Metall- und Metall-Karbid-Kohlenstoff-Materialkombinationen und deren ungefähren Schmelztemperaturen.

| Material | Schmelztemperatur<br>in K | Schmelztemperatur<br>in °C |
|----------|---------------------------|----------------------------|
| Fe-C     | 1426                      | 1153                       |
| Co-C     | 1597                      | 1324                       |
| Ni-C     | 1602                      | 1329                       |
| Pd-C     | 1765                      | 1492                       |
| Rh-C     | 1930                      | 1657                       |
| Pt-C     | 2011                      | 1738                       |
| Ru-C     | 2227                      | 1954                       |
| Ir-C     | 2564                      | 2291                       |
| Re-C     | 2747                      | 2474                       |
| MoC-C    | 2856                      | 2583                       |
| TiC-C    | 3034                      | 2761                       |
| ZrC-C    | 3155                      | 2882                       |
| HfC-C    | 3458                      | 3185                       |

Um Temperaturmessungen mit Thermoelementen im Hochtemperaturbereich an eutektischen Metall-Kohlenstoff-Legierungen auf die ITS-90 rückführen zu können, wurde ein spezielles Zeldesign entwickelt, das in Bild 5 a) dargestellt ist [5]. Diese so genannte Kombifixpunktzelle besitzt ein vertikales Tauchrohr zum Kalibrieren von Thermoelementen und senkrecht dazu einen horizontal angeordneten Hohlraumstrahler zur Messung mit einem Strahlungsthermometer. Ein Photo der Kombizelle zeigt Bild 5 b).

### 3 Charakterisierung der eutektischen Metall-Kohlenstoff-Fixpunkte

Eine Anwendung der MC-Eutektika in der Thermometrie und ihre Implementierung in eine zukünftige verbesserte Temperaturskala erfordert eine eingehende Untersuchung dieser Materialien. Insbesondere müssen die Stabilität und die Reproduzierbarkeit nachgewiesen werden. Die Reproduzierbarkeiten von im Rahmen des von der EU geförderten Projektes HIMERT in verschiedenen Staatsinstituten konstruierten MC-Eutektika, Co-C, Pd-C, Pt-C, Ru-C und Re-C wurden in der PTB eingehend untersucht [6]. Die Ergebnisse zeigt Bild 6.

Aus Bild 6 erkennt man, dass die Übereinstimmung von Zellen gleichen Materials, aber unterschiedlicher Hersteller besser als  $\pm 0,2$  K, für Co-C, Pt-C und Re-C sogar besser als  $\pm 0,1$  K ist. Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Zellen ist besser als  $\pm 0,1$  K. Neben der Reproduzierbarkeit der Schmelztemperaturen muss auch die absolute thermodynamische Schmelztemperatur bekannt sein, die mit absolutradiometrischen Methoden bestimmt werden muss [6]. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse dieser Messungen dargestellt.

**Tabelle 2:**  
Radiometrisch bestimmte thermodynamische Schmelztemperaturen einiger MC-Eutektika

|      | $T \pm U / K (k = 2)$ |                    |                    |
|------|-----------------------|--------------------|--------------------|
|      | NMIJ                  | NPL                | LNE-INM/CNAM       |
| Ru-C | 2227,34 $\pm$ 0,40    | 2227,12 $\pm$ 0,41 | 2226,93 $\pm$ 0,37 |
| Pt-C | 2011,81 $\pm$ 0,35    | 2011,67 $\pm$ 0,33 | 2011,66 $\pm$ 0,31 |
| Pd-C | 1765,13 $\pm$ 0,26    | 1765,02 $\pm$ 0,27 | 1764,94 $\pm$ 0,26 |
| Co-C | 1597,25 $\pm$ 0,22    | 1597,11 $\pm$ 0,23 | 1597,18 $\pm$ 0,21 |

Diese Zellen waren zuvor vom NIST ebenfalls absolutradiometrisch untersucht worden. Die Abweichungen der Messungen des NIST und der PTB sind in Bild 7 dargestellt.

Die thermische Stabilität und Reproduzierbarkeit verschiedener, für die Kalibrierung von Berührungsthermometern geeigneter Fixpunktzellen mit den eutektischen Verbindungen Fe-C, Co-C und Ni-C wurden in bilateralen Vergleichsmessungen mit dem brasilianischen

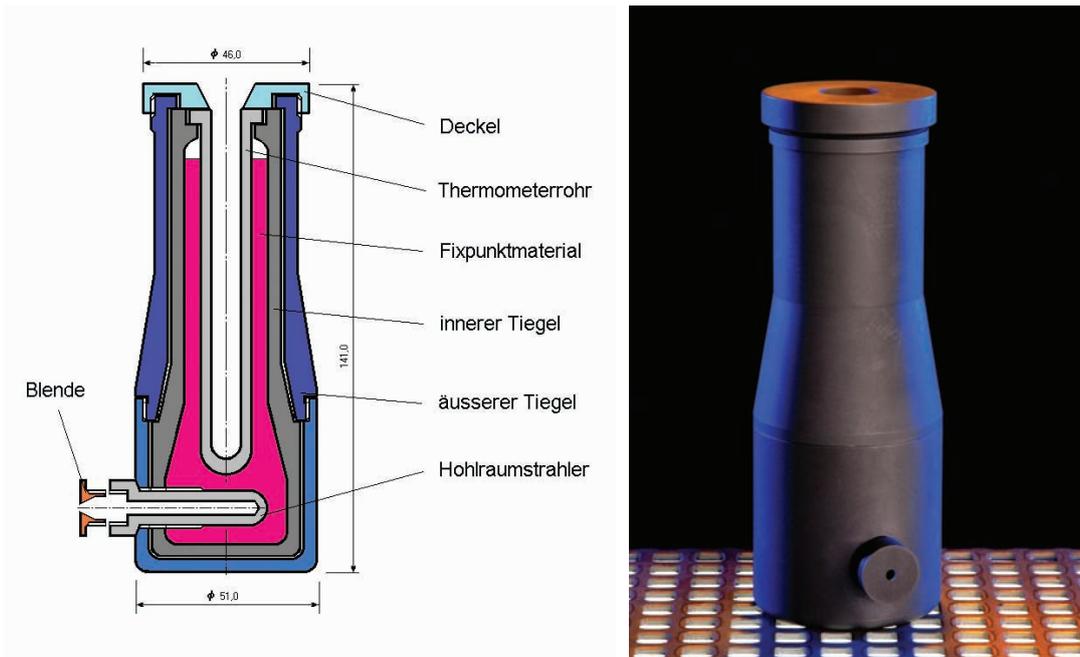


Bild 5:  
 a) Kombizelle zur gleichzeitigen Kalibrierung von Thermoelementen und Strahlungsthermometern,  
 b) Photo der Kombizelle

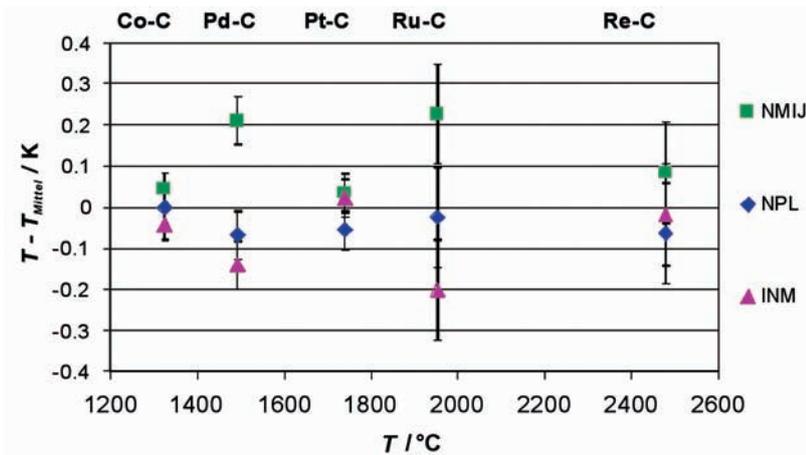


Bild 6:  
 Relativer Vergleich der Schmelztemperaturen verschiedener MC-Eutektika [6]

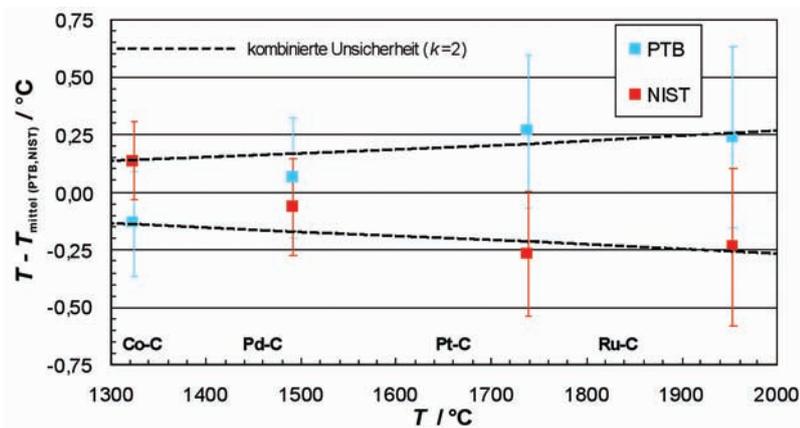


Bild 7:  
 Absoluter Vergleich der Schmelztemperaturen verschiedener vom NPL gefertigter MC-Eutektika zwischen dem NIST und der PTB

Staatsinstitut Inmetro untersucht. Am Beispiel des Co-C-Eutektikums wurde die Reproduzierbarkeit und Stabilität der Schmelztemperatur unter verschiedenen thermischen Bedingungen bei Verwendung eines stabilen Pt/Pd-Thermoelements ermittelt. Die gemessenen Schmelztemperaturen lagen unabhängig von den thermischen Bedingungen innerhalb eines Temperaturintervalls von  $\pm 0,1$  K [7]. Ein direkter Vergleich von jeweils drei verschiedenen Ni-C- und Fe-C-Fixpunktzellen der PTB und des Inmetro ergab eine sehr gute Übereinstimmung der Schmelztemperaturen bei den Ni-C-Fixpunktzellen von 0,29 K und bei den Fe-C-Fixpunktzellen von 0,09 K [8]. Bild 8 zeigt die gemessenen Thermospannungen an den Wendepunkten der Schmelzkurven für die verschiedenen Fe-C-Fixpunktzellen. Die Fehlerbalken kennzeichnen die kombinierte Messunsicherheit der Einzelmessungen mit dem Erweiterungsfaktor  $k = 2$ .

#### 4 Zusammenfassung

Die Klasse der Metall-Kohlenstoff eutektischen Fixpunkte bietet erstmals die Möglichkeit einer Interpolation der Hochtemperaturskala, analog der Interpolation im tieferen Temperaturbereich. Mit den dargestellten Untersuchungen wird das

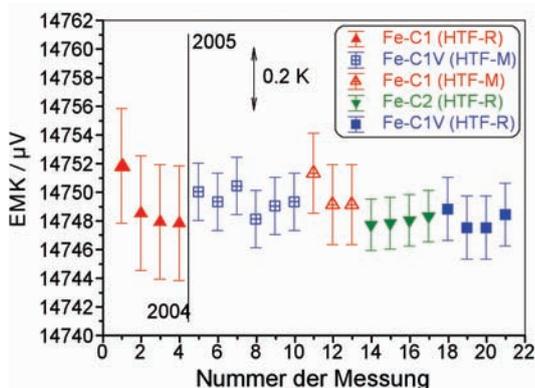


Bild 8: Thermospannungen an verschiedenen Fe-C-Fixpunktzellen unter Verwendung des Pt/Pd-Thermoelements Pt/Pd INM03/03 in Hochtemperaturöfen der PTB (HTF-R) und des Inmetro (HTF-M)

Potential der eutektischen Fixpunktzellen zur Verwendung als Transfornormale für die Weitergabe von Temperaturen mit Berührungsthermometern im Temperaturbereich oberhalb von 1100 °C mit geringen Messunsicherheiten deutlich.

Die präsentierten Ergebnisse zeigen zudem, dass die MC-Eutektika bereits jetzt eine Reproduzierbarkeit von besser als 100 mK erreicht haben und daher in naher Zukunft als sekundäre Fixpunkte oder nach Einführung einer neuen Internationalen Temperaturskala sogar als definierende Fixpunkte die Temperaturmessung im Hochtemperaturbereich vereinfachen und zu einer bisher nicht möglichen Genauigkeit in diesem Temperaturbereich führen werden.

#### Literatur

- [1] H. Preston-Thomas: The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90). *Metrologia* 27 (1990), 3–10,
- [2] Y. Yamada, H. Sakate, F. Sakuma, A. Ono: Proceedings of TEMPMEKO '99 ed. by J. F. Dubbeldam and M. J. deGroot, NMI VanSwinden Laboratorium, Delft, 1999, pp. 535–540
- [3] E. R. Wooliams, G. Machin, D. H. Lowe, R. Winkler: Metal(Carbide)-carbon eutectics for thermometry and radiometry: a review of the first seven years, *Metrologia* 70 (2006), R11–R25
- [4] Y. Yamada: Advances in high-temperature standards above 1000 °C, *Mapan* 20 (2005), 183–191
- [5] Deutsches Patent Nr. 10 2004 027 072
- [6] K. Anhalt, J. Hartmann, D. Lowe, G. Machin, M. Sadli, Y. Yamada: Thermodynamic temperature determination of Co-C, Pd-C, Pt-C, and Ru-C eutectic fixed-point cells. *Metrologia* 43 (2006), S78–S83
- [7] F. Edler, A. C. Baratto: A cobalt-carbon eutectic fixed point for calibration of contact thermometers at temperatures above 1100 °C. *Metrologia* 42 (2005) 201–207
- [8] F. Edler, A. C. Baratto: Comparison on nickel-carbon and iron-carbon eutectic fixed point cells for the calibration of thermocouples °C, *Metrologia* 43 (2006) 501–507

# Rauschthermometrie bei tiefen und hohen Temperaturen

Frank Edler<sup>1</sup>, Jost Engert<sup>2</sup>

## 1 Einführung

Die Rauschthermometrie ist eine primärthermometrische Methode zur Bestimmung thermodynamischer Temperaturen in einem breiten Temperaturbereich. Sie wird in der PTB bei der Aufstellung neuer Temperaturskalen sowie bei der Bestimmung von Phasenübergangstemperaturen, die als thermometrische Fixpunkte dienen, eingesetzt.

Die Ursache des thermischen Rauschens liegt in der regellosen Wärmebewegung freier Ladungsträger in einem Leiter [1]. Es ist unabhängig vom speziellen Leitungsmechanismus, von der Realstruktur, von der chemischen Zusammensetzung des Materials und der Natur der sich bewegenden Ladungsträger. Die Rauschthermometrie als Methode zur Messung thermodynamischer Temperaturen basiert auf der von Nyquist im Jahre 1928 [2] aus allgemeinen thermodynamischen Zusammenhängen abgeleiteten und im gleichen Jahr von Johnson experimentell bestätigten Beziehung, nach der an den Enden eines unbelasteten, passiven Netzwerkes eine statistisch um Null schwankende Spannung gemessen wird, deren mittleres Spannungsquadrat  $dU^2$  proportional zur thermodynamischen Temperatur  $T$  ist. Dieser Zusammenhang ist unter Berücksichtigung von Quanteneffekten durch die Gleichung (1) gegeben:

$$\overline{dU^2} = 4 \operatorname{Re}\{Z(f)\} hf \left( \frac{1}{2} + \left( \exp \frac{hf}{kT} - 1 \right)^{-1} \right) df \quad (1)$$

$\operatorname{Re}\{Z(f)\}$  ist der Realteil der Impedanz  $Z(f)$ ,  $f$  die Frequenz,  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum und  $k$  die Boltzmann-Konstante. Wird zur Messung von Rauschtemperaturen der Messwiderstand so gestaltet, dass der Realteil der Impedanz  $\operatorname{Re}\{Z(f)\}$  frequenzunabhängig ist und der Widerstand  $R$  nur aus einem ohmschen Widerstand besteht, erhält man unter der Bedingung  $(hf/kT) \ll 1$  durch Integration der Gleichung (1) zwischen einer beliebigen unteren  $f_u$  und oberen  $f_o$  Frequenz das mittlere Rauschspannungsquadrat

$$\overline{U^2} = 4kTR\Delta f \quad (2)$$

für die Bandbreite  $\Delta f = f_o - f_u$ . Gleichung (2) ist im Allgemeinen für Frequenzen unterhalb von 1 MHz und bis zu sehr tiefen Temperaturen (mK-Bereich) in guter Näherung gültig. Folglich kann die thermodynamische Temperatur  $T$  prinzipiell über die direkte Messung des mittleren Rauschspannungsquadrats, des Rauschwiderstandes und der Bandbreite bestimmt werden. Die Problematik der Rauschthermometrie liegt jedoch in der geringen Größe der zu messenden Spannungen und der notwendigen zeitlichen Konstanz der Messparameter. Für eine Direktmessung nach Gleichung (2) muss die Verstärkung und Nichtlinearität der Messelektronik im verwendeten Frequenzbereich genau bekannt sein. Problematisch ist außerdem die exakte Bestimmung der Bandbreite  $\Delta f$ , was durch den Einfluss von Filterkonturen und Streuimpedanzen erschwert wird. Dies kann durch Kalibrierung der Messelektronik bei einer bekannten Temperatur umgangen werden. Der dafür zu zahlende Preis ist aber, dass ein solches Rauschthermometer (RT) kein unabhängiges Primärthermometer ist, da es auf eine Temperaturmessung mit einem anderen Thermometer zurückgreift, und nicht mehr direkt thermodynamische Temperaturen misst. Dies gilt auch für Vergleichsmessungen wie in Punkt 3 beschrieben. Wird jedoch, wie an der PTB, als Referenztemperatur die des Wassertripelpunktes gewählt, so ist in diesem Fall ein direkter Bezug zur Definition der Einheit für die Temperatur, des Kelvins, und damit zur thermodynamischen Temperatur gegeben. Weiterhin muss ein Zusatzbeitrag zur gemessenen Temperatur  $T$  verursacht durch das Eigenrauschen der Messelektronik und durch eingekoppelte externe Störungen korrigiert bzw. auf ein vernachlässigbares Niveau reduziert werden.

Aufgrund der stochastischen Natur des thermischen Rauschens ist die Genauigkeit von Rauschtemperaturmessungen durch die Statistik begrenzt. Für eine Messzeit  $\tau$  ergibt sich die relative Messunsicherheit der Rauschtemperatur aus der Rice-Proportionalität [3]:

$$\frac{\Delta T}{T} \sim \frac{1}{\sqrt{\tau \cdot \Delta f}} \quad (3)$$

<sup>1</sup> Dr. Frank Edler, Leiter der Arbeitsgruppe „Hochtemperaturtechnologie“  
E-Mail: frank.edler@ptb.de

<sup>2</sup> Dr. Jost Engert, Leiter der Arbeitsgruppe „Tiefemperaturskala“  
E-Mail: jost.engert@ptb.de

Für metrologischen Anforderungen ist es notwendig, die statistischen Messunsicherheitsbeiträge auf das Niveau der durch den Messaufbau bedingten Unsicherheitsbeiträge zu reduzieren. Aus dieser Forderung resultieren im Allgemeinen sehr lange Messzeiten von einigen zehn Stunden [4, 5].

## 2 Rauschthermometrie bei tiefen Temperaturen

Im Bereich tiefer Temperaturen sind die zu messenden Rauschsignale äußerst klein. Deshalb werden unterhalb 5 K RT auf Basis von Superconductive Quantum Interference Devices (SQUIDs) aufgrund ihrer Verstärkereigenschaften, hohen Empfindlichkeit sowie des geringen Eigenrauschens eingesetzt. Dabei kommen zwei Arten des Aufbaus zur Anwendung. Im Magnetometeraufbau erzeugt der Rauschwert in einer geschlossenen supraleitenden Spule einen fluktuierenden Strom der induktiv in das SQUID eingekoppelt und dann weiter verarbeitet wird. Dabei wirken der Rauschwert und die Induktivität als Tiefpass und begrenzen die Bandbreite des Systems [6]. Bedingt durch die oben erwähnten Probleme liegt die erreichbare Unsicherheit der gemessenen thermodynamischen Temperaturen jedoch im Bereich von einigen Prozent. In der zweiten Bauform werden SQUIDs mit resistiven Josephson-Kontakten (R-SQUIDs) eingesetzt [7]. An einem zum Josephson-Kontakt parallel geschalteten Rauschwiderstand fällt bei einem angelegten Konstantstrom  $I$  eine Spannung  $U = IR$  ab, die Oszillationen mit der Frequenz  $f_j = 2e/h U$  anregt, wobei  $e$  die Elementarladung ist. Durch das thermische Rauschen variiert  $U$  zeitlich und ruft eine Frequenzmodulation von  $f_j$  hervor. Die Varianz dieser Frequenzfluktuationen ist direkt proportional zur thermodynamischen Temperatur:

$$\sigma^2 = 2kRT / \phi_0^2 \tau_G, \quad (4)$$

mit dem magnetischen Flussquantum  $\phi_0$  und der Tor-Zeit des Frequenzzählers  $\tau_G$ . Die Bandbreite eines solchen RTs ist durch  $\tau_G$  genau festgelegt und der Rauschwiderstand kann aus  $f_j$  bestimmt werden.

An der PTB wurden bisher zwei verschiedene RT auf Basis von R-SQUIDs entwickelt und eingesetzt. Das erste RT verwendet ein HF-R-SQUID mit Punktkontakt bei dem die Josephson-Oszillationen über einen angekoppelten Hochfrequenzschwingkreis detektiert werden [8]. Die andere Entwicklung nutzt ein integriertes Dünnschicht-dc-R-SQUID, das den Einsatz der aufwendigen Hochfrequenztechnik umgeht [9]. Für dieses RT gilt ebenfalls Gleichung (4) unter der Voraussetzung einer linearen Strom-Frequenz-Wandlung, was experimentell auf dem Niveau von  $1 \cdot 10^{-5}$  bestätigt wurde.

In Bild 1 und 2 sind die entsprechenden Blockschaltbilder für beide RT gezeigt. Mit  $X$  sind die Josephson-Kontakte und mit  $R$  die jeweiligen Rauschwiderstände auf der zu messenden Temperatur bezeichnet. In Bild 2 sind  $R_S$  die Shunt-Widerstände der Josephson-Kontakte und  $I_R$  und  $I_B$  die eingepprägten Konstantströme, wobei durch  $R$  der Gesamtstrom  $I = I_R + I_B/2$  fließt.

## 3 Rauschthermometrie bei hohen Temperaturen

Für Rauschtemperaturmessungen im Temperaturbereich oberhalb von 273 K wurde aufgrund o.g. praktischer Probleme auf eine Absolutmessung entsprechend Gleichung (2) verzichtet. Stattdessen wurden die Messungen als Vergleichsverfahren und unter Anwendung der Korrelationsmethode nach Bild 3 durchgeführt. Auf diese Weise lässt sich die unbekannte zu messende Temperatur  $T_S$  des Sensorwiderstandes  $R_S$  unter der Verwendung von zwei einstellbaren Referenzwiderständen  $R_{R1}$  und  $R_{R2}$ , die sich auf einer Referenztemperatur  $T_R$  befinden, entsprechend Gleichung (5) und Bild 4 berechnen:

$$T_S = \frac{R_{Abgl}}{R_S} \cdot T_R, \quad (5)$$

mit  $R_{Abgl}$  als Abgleichwiderstand.  $\overline{U_S^2}$  und  $\overline{U_{R1,2}^2}$  in Bild 4 sind die mittleren Rauschspannungsquadrate des Sensor- und der Referenzwiderstände. Die zweikanalige Signalübertragung in Bild 3 bedeutet für das Rauschsignal des Sensor- und der Referenzwiderstände Autokorrelation, für die Rauschsignale der Zuleitungen, Schalter und Verstärker jedoch Kreuzkorrelation, sie werden eliminiert.

Neben statistischen und durch die elektrische Messtechnik bei der Parameterbestimmung ( $R_S$ ,  $R_{R1}$ ,  $T_R$ ) verursachten Unsicherheiten sind rauschthermometrisch spezifische Einflüsse zu berücksichtigen, um Fehlmessungen zu vermeiden:

- Einkopplung externer Störungen in Sensor und Übertragungsleitungen,
- unterschiedliche Übertragungseigenschaften der Messleitungen,
- Nichtlinearitäten elektronischer Bauteile und
- geringer Isolationswiderstand des Messfühlers.

Insbesondere dem Nutzsignal überlagerte parasitäre Rausch- oder Störspannungen müssen durch geeignete Maßnahmen wie Schirmung oder spezielle Masseanordnungen ausgeschlossen oder minimiert werden. Ihre Detektion erfolgt über Mittlungsmethoden der Rauschsignale im Zeit- und Frequenzbereich. Nachweisbare Störungen im Frequenzbereich können herausgefiltert und im Zeitbereich ausgeblendet werden.

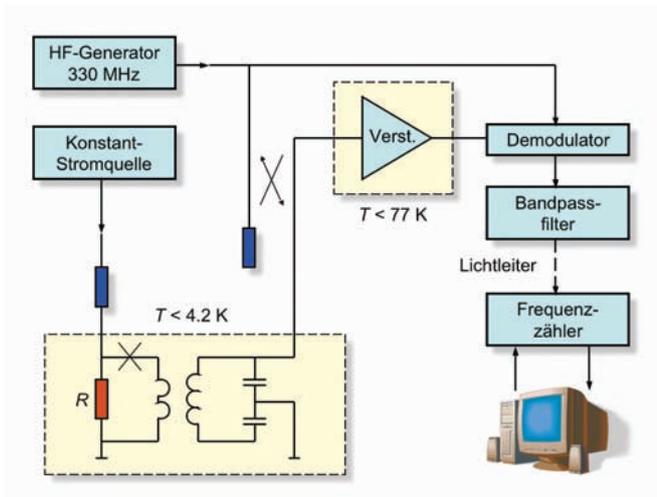


Bild 1: Blockschaltbild des RTs mit HF-R-SQUID nach [8]

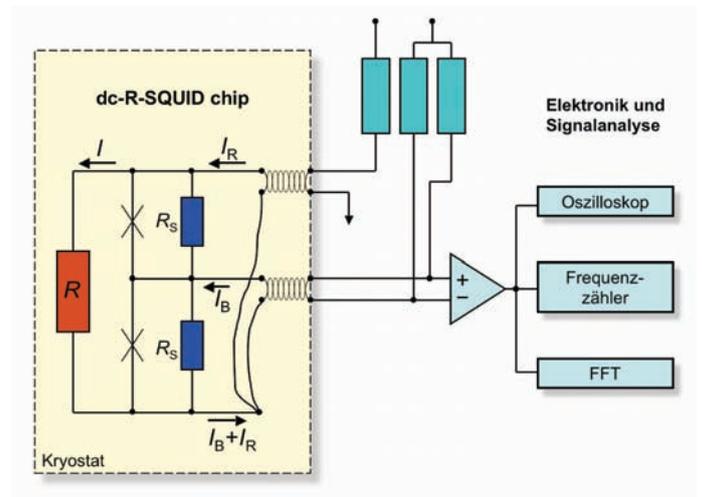


Bild 2: Blockschaltbild des RTs mit integriertem Dünnschicht-dc-R-SQUID nach [9]

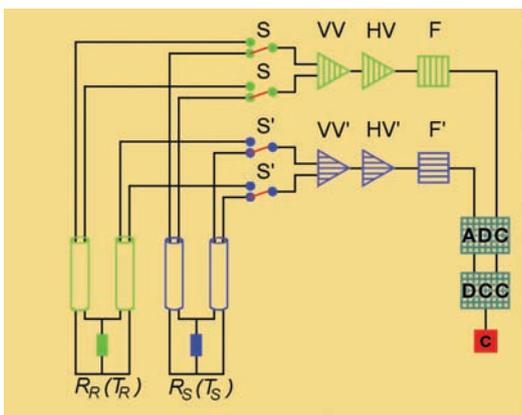


Bild 3: Blockschaltbild des RTs mit Verstärkern (VV und HV), Filtern (F), Analog-Digital-Wandler (ADC), digitalem Kreuzkorrelator (DCC) und Computer (C)

## 4 Experimentelle Ergebnisse

### 4.1 Thermodynamische Temperaturen im Tieftemperaturbereich

Der Einsatz des RTs auf Basis eines HF-R-SQUIDs erfolgte beim Aufbau und der Absicherung der PTB-Tieftemperaturskala und ermöglichte die Bestimmung thermodynamischer Temperaturen im Bereich von 0,001 K bis 1 K mit relativen Standardmessunsicherheiten von 0,1% bis 1%. Die PTB-Tieftemperaturskala selbst diente als eine wesentliche Grundlage für die Erstellung der neuen Internationalen Tieftemperaturskala PLTS-2000, die im Jahr 2000 vom Comité International des Poids et Mesures angenommen wurde [10]. Für das RT mit Dünnschicht-dc-R-SQUID konnte die Funktionsfähigkeit in einem Temperaturbereich von 0,14 K bis 5,9 K demonstriert werden [9]. Die bisher erreichte relative Standardmessunsicherheit wurde mit 1 % bis 2 % abgeschätzt und hat u.a. durch ein verbessertes thermisches Design des Rauschensors sowie des SQUIDs noch Potential für eine Reduzierung.

### 4.2 Thermodynamische Temperaturen von Fixpunkten der ITS-90

Innerhalb der letzten Jahre wurden in der PTB die Erstarrungs- bzw. Schmelztemperaturen einiger Fixpunkte rauschthermometrisch gemessen. Bild 5 zeigt die gemessenen Rauschtemperaturen mit ihren Messunsicherheiten ( $k = 2$ ) bezogen auf die entsprechenden ITS-90 Temperaturen. Die gemessenen Rauschtemperaturen stimmen mit den ITS-90 Temperaturen innerhalb ihrer thermodynamischen Messunsicherheiten ( $k = 2$ ) überein [4, 5].

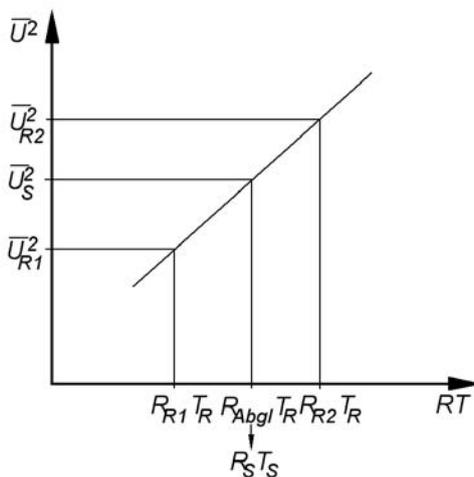


Bild 4:  $\overline{U^2} = f(RT)$

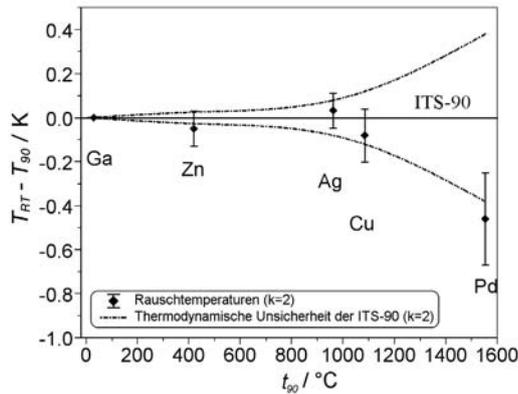


Bild 5: Rauschtemperaturen an Fixpunkten gemessen in der PTB

### 5 Aktuelle Entwicklungen in der Rauschthermometrie

In den letzten Jahren hat die Rauschthermometrie bezüglich neuer Methoden sowie der Messtechnik einen weiteren Fortschritt erfahren. So ist u. a. die prinzipielle Funktionsweise eines „Shot Noise“-Thermometers zwischen 0,04 K und 295 K demonstriert worden, das auf dem temperaturabhängigen Übergang vom Johnson- zum Schrotrauschen basiert [11]. Im Tieftemperaturgebiet sind durch die Weiterentwicklung der Messtechnik heute dc-SQUIDs mit Energieauflösungen verfügbar, die eine Verringerung der Messzeit um einen Faktor von ca. 100 für eine vorgegebene Unsicherheit bzw. eine entsprechende Verringerung der statistischen Unsicherheit der Rauschtemperaturmessung bei gegebener Messzeit ermöglichen. Damit werden RT mit dc-SQUIDs im Magnetometeraufbau als Sekundärthermometer für die praktische Thermometrie sehr interessant.

Eine vollkommen neue Variante eines RT, ein so genanntes Magnetfeld-Fluktuations-Thermometer (MFFT) [12], wird z.Z. an der PTB entwickelt. Im MFFT detektiert ein speziell

angepasstes Dünnschicht-dc-SQUID-Magnetometer über einer gut leitenden Metallprobe, die den Rauschwiderstand  $R$  bildet und als Temperatursensor dient, die durch die Wärmebewegung der Elektronen induzierten Magnetfeldfluktuationen.

Im Gegensatz zu den in Bild 1 und 2 gezeigten RT-Varianten ist beim MFFT der Rauschwiderstand  $R$  mit dem SQUID nicht direkt elektrisch leitend verbunden (Bild 6). Das SQUID-Magnetometer und die Metallprobe bilden hier eine kleine Sensoreinheit (Bild 7). Die Vorteile dieses RT liegen in der sehr guten thermischen Kopplung des Rauschsensors an das Messobjekt, was bei Temperaturen unter 1 K von entscheidender Bedeutung ist, sowie in seinem sehr kompakten und geschirmten Aufbau. Da die Spektralform des Rauschspektrums durch die Geometrie der Sensoreinheit bestimmt wird, lässt sich das MFFT an die jeweiligen Messaufgaben maßgeschneidert anpassen. In einer ersten Ausbaustufe ist das MFFT für die Nutzung als Sekundärthermometer vorgesehen. So ist geplant, das MFFT in Kooperation mit der Firma VeriCold kommerziell anzubieten und es u.a. in deren Tieftemperaturanlagen als Betriebsthermometer einzusetzen.

Im Bereich höherer Temperaturen wurde in letzter Zeit anstelle des thermischen Rauschens eines Referenzwiderstandes als Referenzrauschquelle eine programmierbare rein elektronische Spannungsreferenz, eine sogenannte „Quantisierte Rauschspannungsquelle“, die auf der Josephson-Pulse-Quantisierung und einem digitalen Wechselspannungsgenerator basiert, eingesetzt [13]. Damit werden Messunsicherheiten verursachende Nachteile der konventionellen Messmethode, die sich u.a. aus der praktisch fast nicht realisierbaren Forderung  $R(T_R) \cdot T_R = R(T) \cdot T$  ergeben, minimiert, weil ein Rückgriff auf eine Referenztemperatur  $T_R$  entfällt. Gleichzeitig werden frequenzabhängige systematische Unsicherheiten verringert, die aus einer ungenügenden Anpassung der Übertragungseigenschaften der Signalleitungen an die Messwiderstände resultieren. Der praktische Nachweis der Überlegenheit des Einsatzes quantisierter Josephson-Rauschspannungsquellen im Vergleich zu konventionellen Rauschtemperaturmessungen steht derzeit noch aus.

Den neuen Varianten der RT ist gemein, dass sie aus metrologischer Sicht noch nicht ausreichend charakterisiert wurden oder bezüglich ihrer Unsicherheit nicht an andere etablierte Methoden der Primärthermometrie heranreichen. Dennoch können sie in Teilbereichen sowie als Sekundärthermometer eine gute Alternative zu bekannten Temperaturmesstechniken darstellen.

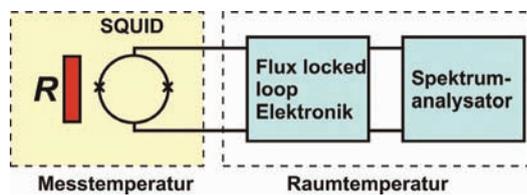


Bild 6: Blockschaltbild des MFFT mit dc-SQUID-Magnetometer

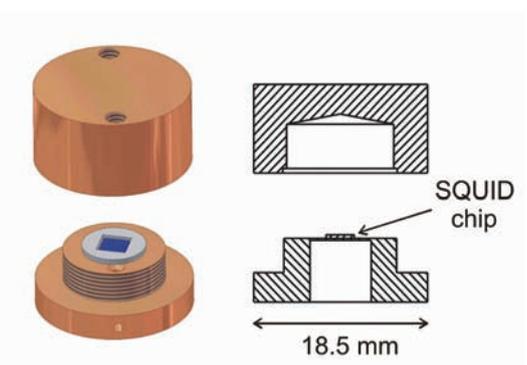


Bild 7: Schematischer Aufbau des MFFT mit dem SQUID über der Metallprobe, die den Rauschwiderstand  $R$  bildet sowie der Wirbelstromschirmung [12]

## 6 Zusammenfassung

Rauschthermometrie wird an der PTB von extrem tiefen bis zu sehr hohen Temperaturen als primär- und sekundärthermometrisches Verfahren erfolgreich eingesetzt. Dabei konnten für die Internationalen Temperaturskalen ITS-90 und PLTS-2000 bedeutsame Resultate erzielt werden. Durch den Einsatz neuer Messtechniken werden RT entwickelt, die im Tieftemperaturbereich als praktische Thermometer eingesetzt werden können.

### Literatur

- [1] *Bittel, H.; Storm, L.*: Rauschen, Springer Verlag (1971)
- [2] *Nyquist, H.*: Thermal Agitation of Electric Charge in Conductors. *Phys. Rev.* **32**, 110 (1928)
- [3] *Rice, S. O.*: Mathematical Analysis of Random Noise. *Bell Sys. Techn. J.* **23**, 282 (1944)
- [4] *Edler, F.; Kühne, M.; Tegeler, E.*: Noise Temperature Measurement for the Determination of the Thermodynamic Temperature of the Melting Point of Palladium. *Metrologia* **41**, 47–55 (2004)
- [5] *Edler, F.; Tegeler, E.; Zimmermann, E.*: Determination of the Thermodynamic Temperature of the Freezing Point of Copper by Noise Thermometry. *Temperature Its Measurement and Control in Science and Industry* vol. 7, p 13–18 (2003)
- [6] *Webb, R. A.; Giffard, R. P.; Wheatley, J. C.*: Noise Thermometry at Ultralow Temperatures. *J. Low Temp. Phys.* **13**, 383 (1973)
- [7] *Kamper, R. A.; Zimmerman, J. E.*: Noise Thermometry with the Josephson Effect. *J. Appl. Phys.* **42**, 132 (1971)
- [8] *Hoffmann, A.; Buchholz, B.*: UHF-resistive SQUID Noise Thermometer at Temperatures between 0.005 and 4.2 K. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **17**, 1035 (1984)
- [9] *Menkel, S.; Drung, D.; Greenberg, Ya. S.; Schurig, Th.*: Integrated Thin-Film dc R-SQUIDs for Noise Thermometry. *J. Low Temp. Phys.* **120**, 381 (2000)
- [10] *Rusby, R. L.; Durieux, M.; Reesink, A. L. et al.*: The Provisional Low Temperature Scale from 0.9 mK to 1 K, PLTS-2000. *J. Low Temp. Phys.* **126**, 633 (2002)
- [11] *Spietz, L.; Lehnert, K. W.; Siddiqi, I.; Schoelkopf, R. J.*: Primary Electronic Thermometry Using the Shot Noise of a Tunnel Junction. *Science* **300**, 1929 (2003)
- [12] *Engert, J.; Beyer, J.; Drung, D.; Peters, M.*: A Noise Thermometer for Practical Thermometry at Low Temperatures. *Tempmeko 2007, Int. Journal of Thermophysics*
- [13] *Nam, S. W.; Benz, S. P.; Dresselhaus, P. D.; Burroughs, C. J. Jr.; Tew, W. L.; White, D. R.; Martinis, J. M.*: Progress on Johnson Noise Thermometry Using a Quantum Voltage Noise Source for Calibration. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **54**, 653 (2005)

# Die PTB und die metrologische Infrastruktur für die Messgröße Temperatur

Erich Tegeler\*

## 1 Einleitung

In vielen Bereichen, insbesondere der Fertigungs- und der Energietechnik, ist die Temperatur einer der am häufigsten gemessenen Parameter. Es wird geschätzt, dass in der Verfahrenstechnik etwa die Hälfte aller eingesetzten Sensoren der Temperaturmessung dienen. Weltweit werden jährlich etwa 2 Mio. Widerstandsthermometer und 3 Mio. Thermoelemente im industriellen Bereich neu installiert oder ausgetauscht [1]. Genaue Temperaturmessungen sind notwendig bei sehr hohen Temperaturen (Müllverbrennung, Metallurgie) und sehr tiefen Temperaturen (Supraleiter, Elektronik), während hochpräzise Messungen mit Unsicherheiten im Bereich von wenigen mK hauptsächlich im Raumtemperaturbereich erforderlich sind (Fertigungsmesstechnik, Labortechnik). Weitere Anwendungsbereiche sind in Bild 1 zusammengestellt. Die jeweils verwendeten Thermometer unterscheiden sich dabei grundlegend. Die Weitergabe der Einheit Temperatur muss daher sehr unterschiedliche Bedürfnisse erfüllen. Die dafür notwendige metrologische Infrastruktur muss diesen Anforderungen gerecht werden.

\* Dr. Erich Tegeler,  
Leiter der Arbeitsgruppe „Angewandte Thermometrie“  
E-Mail:  
erich.tegeler@ptb.de

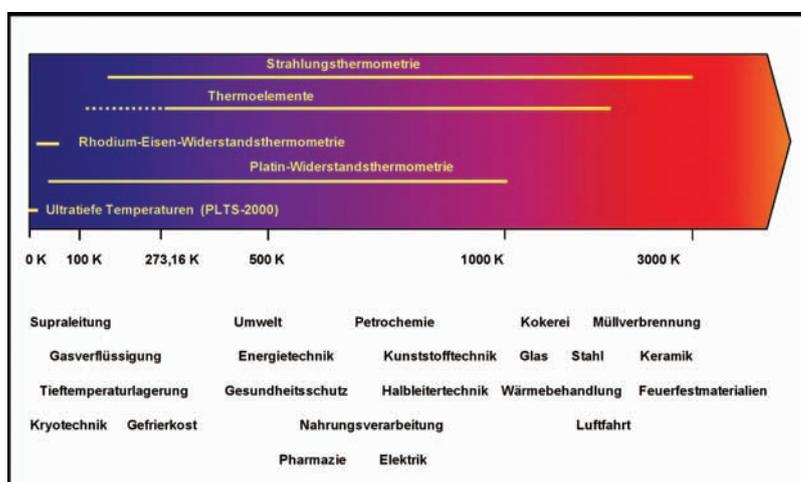


Bild 1:  
Wichtige Anwendungsgebiete der thermischen Metrologie in den verschiedenen Temperaturbereichen.

Die PTB steht dabei wie bei den meisten Messgrößen an der Spitze der Kalibrierhierarchie, d.h. alle in Deutschland eingesetzten Thermometer sind letztlich auf die Normale der PTB und damit auf die Internationale Temperaturskala ITS-90 zurückgeführt. Das setzt natürlich voraus, dass die Messungen der PTB weltweit anerkannt werden. Die Mittel hierzu sind ein Qualitätsmanagement, die Teilnahme an internationalen Vergleichsmessungen und darauf aufbauend die Bekanntgabe der Messmöglichkeiten der PTB in der Datenbank des Bureau International des Poids et Mesures (BIPM). Die Weitergabe der Temperaturskala an die Nutzer erfolgt in der Regel in mehreren Stufen, wobei die PTB hauptsächlich für die Bereitstellung der Bezugsnormale für die im Deutschen Kalibrierdienst DKD akkreditierten Kalibrierlaboratorien und für die Eichbehörden zuständig ist. Darüber hinaus werden vielfältige unterstützende Maßnahmen angeboten, angefangen von der Beratung bei schwierigen Messproblemen über die Erarbeitung von Normen und Richtlinien bis hin zur Durchführung von Überwachungsbesuchen bei akkreditierten Laboratorien im Auftrag des DKD.

## 2 Akkreditierte Kalibrierlaboratorien und Eichämter

Deutschland hat seit mehr als 150 Jahren eine funktionsfähige metrologische Infrastruktur auf dem Gebiet der Temperaturmessung. Eine wichtige Aufgabe der Eichämter war bereits im 19. Jahrhundert die Prüfung von Thermometern, insbesondere medizinischen Thermometern, wobei pro Jahr bis zu 400 000 Thermometer geprüft wurden. Die Eichämter haben auch heute noch eine hohe Kompetenz auf dem Gebiet der Temperaturmessung; insbesondere die Eichung und Kalibrierung von Flüssigkeits-Glasthermometern erfolgt überwiegend in den Eichämtern. Es ist jedoch zu betonen, dass die Tätigkeit der Eichämter sich nicht auf die Eichung beschränkt, sondern es werden für verschiedene Arten von Temperaturmessgeräten hochwertige Sonderprüfungen (in der Regel Kalibrierungen) angeboten.

Daneben sind in den letzten 25 Jahren zahlreiche überwiegend private Kalibrierlaboratorien

vom Deutschen Kalibrierdienst DKD für verschiedene Kalibrieraufgaben akkreditiert worden, darunter z.Z. etwa 50 Laboratorien für die Messgröße Temperatur. Vorwiegend über diese Laboratorien erfolgt die Weitergabe der Temperatur an die Nutzer in Industrie und Handwerk. Diese Nutzer haben recht unterschiedliche Messaufgaben, die den Einsatz von kalibrierten Messgeräten unterschiedlicher Arten notwendig machen. Die Kalibrierung dieser Geräte ist häufig aufwendig und erfordert einschlägige Erfahrung. Die Akkreditierung eines Kalibrierlabors durch den DKD erfolgt daher auch nicht allgemein für eine Messgröße (hier die Temperatur), sondern für spezifische Messgeräte. Einen Überblick über die Geräte für die Messgröße Temperatur, für die vom DKD Akkreditierungen erteilt worden sind, gibt Tabelle 1.

Die Vielfalt dieser Instrumente spiegelt die breite Anwendung von Temperaturmessungen wieder. Die Weitergabe der Einheit K oder °C ist daher insgesamt ein breites Aufgabengebiet, bei dem die gestellten Anforderungen natürlich kontinuierlich den sich ändernden Rahmenbedingungen angepasst werden müssen. Diese Entwicklung spiegelt sich deutlich an den Kalibriergegenständen wieder, für die Akkreditierungen erteilt wurden.

Die PTB ist in vielfältiger Weise in die metrologische Infrastruktur eingebunden. Neben der Durchführung von Begutachtungen im Auftrag des DKD ist insbesondere die Ausarbeitung von Kalibrierrichtlinien und die Organisation von Ringvergleichen zu nennen. Die wichtigste Aufgabe der PTB in diesem Zusammenhang ist aber wohl die Kalibrierung der Bezugsnormale für verschiedene Anwender.

### 3 Darstellung und Weitergabe der Temperaturskala ITS-90 durch die PTB

Akkreditierte Kalibrierlaboratorien und Eichämter verwenden bei der Kalibrierung oder Eichung Bezugsnormale, die auf die PTB rückgeführt sind. Grundlage der Messtechnik ist die Internationale Temperaturskala von 1990 (ITS-90), die die Temperatur von 17 Fixpunkten definiert und für die Zwischenbereiche geeignete Interpolationsinstrumente festlegt (Beitrag von Seidel et al., S. 236). Damit ist weltweit eine einheitliche Temperaturmessung möglich mit Messunsicherheiten zwischen 0,5 mK im Raumtemperaturbereich, 5 mK bei 900 °C und 3 K bei 3000 °C.

Die PTB ist in der Lage, Kalibrierungen im gesamten Gültigkeitsbereich der ITS-90 durchzuführen: für Berührungsthermometer im Bereich von 0,65 K bis 2300 K und für Strahlungsthermometer im Bereich von – 50 °C bis ca. 3000 °C. Darüber hinaus sind auch Kalibrierungen im Bereich der Vorläufigen Tieftemperaturskala von 2000 (PLTS-2000) im Bereich von 1 mK bis 1 K möglich. Die Darstellung der Temperaturskalen durch die PTB ist abgesichert durch internationale Vergleichsmessungen. Erwähnt seien hier insbesondere die vom Comité Consultatif de Thermométrie (CCT) organisierten Schlüsselvergleiche: die PTB hat an sämtlichen Vergleichen mit guten Ergebnisse teilgenommen und teilweise auch als Pilotlabor die Vergleiche organisiert. Für die deutsche Industrie von besonderer Bedeutung ist dabei der „mittlere“ Temperaturbereich von etwa – 100 °C bis 1100 °C, und für diesen Bereich werden mit Abstand die meisten Kalibrierungen durchgeführt. Die Instrumente, die vorwiegend kalibriert werden, sind Fixpunktzellen und Ther-

**Tabelle 1:**

Übersicht über Messinstrumente für die Messgröße Temperatur, für deren Kalibrierung vom DKD Akkreditierungen erteilt worden sind.

| Kalibriergegenstand                   | typ. Temperaturbereich | typische Messunsicherheit (Beispiel) | Anwendung                   |
|---------------------------------------|------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| Fixpunktzellen                        | – 40 °C bis 660 °C     | 1 mK bis 10 mK                       | Kalibrierung                |
| Normalthermometer (SPRTs)             | – 200 °C bis 660 °C    | 3 mK bis 15 mK                       | Kalibrierung                |
| Widerstandsthermometer                | – 200 °C bis 500 °C    | 5 mK bis 30 mK                       | Sensorik, Verfahrenstechnik |
| Thermoelemente                        | 600 °C bis 1400 °C     | 0,8 K bis 2,5 K                      | Verfahrenstechnik           |
| Digitale Thermometer                  | – 20 °C bis 300 °C     | 10 mK bis 0,1 K                      | Kontrollen                  |
| Flüssigkeits-Glasthermometer          | – 40 °C bis 500 °C     | 10 mK bis 1 K                        | Kontrollen                  |
| Mechan. Thermometer                   | – 40 °C bis 300 °C     | 0,5 K bis 5 K                        | Überwachung                 |
| Oberflächenthermometer                | 20 °C bis 300 °C       | 0,3 K bis 8 K                        | Qualitätskontrolle          |
| Temperatur-Indikatoren / -Simulatoren | – 200 °C bis 1500 °C   | 1 mK bis 20 mK                       | Messtechnik                 |
| Temperatur-Blockkalibratoren          | – 40 °C bis 1200 °C    | 0,3 K bis 8 K                        | Vor-Ort Kalibrierung        |
| Klimakammern                          | – 40 °C bis 300 °C     | 0,5 K bis 10 K                       | Klima-Simulation            |
| Strahlungsthermometer                 | 600 °C bis 3000 °C     | 0,8 K bis 5 K                        | Metallurgie                 |

rometer, dabei insbesondere Widerstandsthermometer, Thermolemente und Strahlungsthermometer.

### 3.1 Fixpunktzellen

Fixpunktzellen (Bild 2) sind die Basis der Temperaturskala ITS-90. Im industriell interessanten Temperaturbereich von  $-100\text{ °C}$  bis  $1100\text{ °C}$  sind folgende Fixpunkttemperaturen definiert: Tripelpunkte von Argon, Quecksilber und Wasser, Schmelzpunkt von Gallium, Erstarrungspunkte von Indium, Zinn, Zink, Aluminium, Silber, Gold und Kupfer. Diese Fixpunkte werden von der PTB dargestellt und sind mit anderen Staatsinstituten verglichen worden. Zunehmend werden solche Temperaturfixpunkte jedoch auch von kommerziellen Kalibrierlaboratorien eingesetzt, da damit kleinere Messunsicherheiten erreicht werden können. Außerdem ist dann die Kalibrierung der eigenen Thermometer als Bezugsnormal möglich, so dass Kosten für die Rekalibrierung bei der PTB eingespart werden können.



Bild 2:  
Geschlossene Fixpunktzelle

Die Fixpunkttemperatur ist jedoch nur dann richtig, wenn die Fixpunktzelle die in der ITS-90 definierten Anforderungen erfüllt. Die Fixpunkttemperatur kann insbesondere durch Verunreinigungen im Fixpunktmaterial und durch falschen Druck in geschlossenen Zellen verfälscht werden. Da die Erfüllung dieser Anforderungen nur sehr schwer überprüft werden kann, wird ein Vergleich der Temperatur der Fixpunktzelle mit einer anderen Zelle notwendig, d.h. eine Kalibrierung der Zelle. Die PTB führt im Jahr etwa 40 Kalibrierungen von FP-Zellen durch, davon 20 Wassertripelpunktzellen (Bild 3).

Für Kalibrierungen mit höchster Genauigkeit hat sich ein einheitliches Design der Zellen herausgebildet. Die Anforderungen an die Genauigkeit sind in Kalibrierlaboratorien jedoch häufig „nur“ im Bereich von 2 mK bis 5 mK. Es werden daher inzwischen kommerziell sogenannte schlanke (eng. slim) Zellen angeboten,

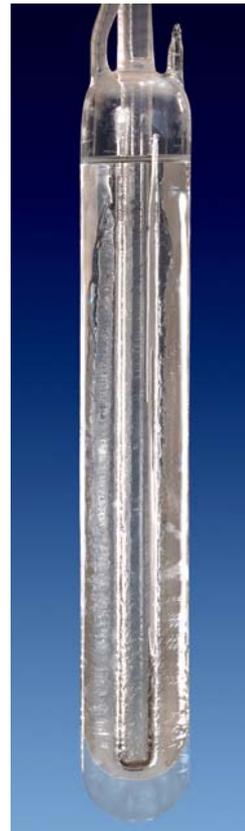


Bild 3:  
Wassertripelpunkt-Zelle

die deutlich preiswerter sind und darüber hinaus zum Betrieb keinen großen Ofen benötigen, sondern einfach in die Bohrung eines Temperatur-Blockkalibrators eingesetzt werden können. Allerdings besteht hier die Gefahr von Temperaturverfälschungen durch starke Temperaturgradienten im Blockkalibrator und verstärkte Wärmeableitung über das Thermometer. Die PTB führt daher in Einzelfällen auch Kalibrierungen von kompletten Systemen (schlanke Zelle im Blockkalibrator) durch.

### 3.2 Kalibrierung von Thermometern

Es ist im wesentlichen zwischen zwei verschiedenen Funktionsweisen von Thermometern zu unterscheiden: Berührungsthermometer und Strahlungsthermometer. Bei Strahlungsthermometern wird die von den jeweiligen Körpern ausgesandte „Wärmestrahlung“ benutzt, um ihre Temperatur zu bestimmen. Viele Anwendungen dieses Thermometertyps sind in dem Beitrag von Hollandt et al., S. 272, beschrieben. Berührungsthermometer werden in thermischen Kontakt mit dem Objekt gebracht, dessen Temperatur bestimmt werden soll, und nehmen dessen Temperatur an. Man beachte jedoch, dass Berührungsthermometer prinzipiell nur ihre eigene Temperatur messen. Häufig ist ein großer Beitrag zur Messunsicherheit dadurch gegeben, dass Thermometertemperatur und Temperatur des Messobjektes nicht hinreichend gut übereinstimmen.

Es werden dann verschiedene physikalische Effekte benutzt, um die Temperatur des Thermometers bzw. des Sensors im Thermometer zu bestimmen. Historisch bedeutsam sind mechanische Thermometer, die die Wärmeausdehnung verschiedener Stoffe zur Temperaturmessung ausnutzen. Dies sind neben Zeigerthermometern auf der Grundlage von Bimetallstreifen vorwiegend Flüssigkeits-Glasthermometer (Bild 4). Die Bedeutung von mechanischen Thermometern ist bei gewerblichen Anwendungen rückläufig, insbesondere deshalb, weil die Auslesung der Thermometer nur schwer automatisiert werden kann. Die weiterhin notwendigen Kalibrierungen werden nahezu ausschließlich von Eichämtern oder Kalibrierlaboratorien durchgeführt. Allerdings werden insbesondere für Kontrollzwecke auch weiterhin hochpräzise Flüssigkeits-Glasthermometer in der PTB kalibriert. Solche Thermometer sind preiswert, messbeständig über lange Zeiten und erlauben bei entsprechender Teilung Messunsicherheiten von 5 mK.



Bild 4:  
Flüssigkeits-  
Glasthermo-  
meter

In der heutigen Temperaturnesstechnik dominieren jedoch die elektrischen Thermometer. Hier ist im wesentlichen zwischen zwei verschiedenen Typen zu unterscheiden: Widerstandsthermometer und Thermoelemente. Beide Thermometertypen werden häufig direkt mit einer elektrischen Anzeigeeinheit verbunden; man spricht dann von direktanzeigenden elektrischen Thermometern. Für den Anwender ist in der Regel nicht ohne weiteres zu erkennen, welcher Sensortyp in direktanzeigenden Thermometern eingesetzt ist.

### 3.3 Kalibrierung von Widerstandsthermometern

Widerstandsthermometer nutzen als Messprinzip die Tatsache aus, dass der elektrische Widerstand von Metallen und Halbleitern temperaturabhängig ist. Sensoren auf der Basis von Halbleitern und Keramiken werden als Thermistoren bezeichnet. Ihr Widerstand nimmt mit zunehmender Temperatur stark ab. Die Messungen mit Thermistoren sind deshalb insbesondere in eingeschränkten Temperaturbereichen relativ preiswert. Solche Thermometerarten werden daher häufig für Haushaltsthermometer

oder medizinische Anwendungen verwendet. In industriellen Anwendungen und für Präzisionsmessungen werden jedoch vorwiegend Platin-Widerstandsthermometer eingesetzt. Platin hat sich als Sensormaterial bewährt, da es chemisch relativ inert ist und gut verarbeitet werden kann. Der Temperaturkoeffizient beträgt etwa 0,4 %/K, d.h. eine Temperaturänderung von 1 K (oder 1 °C) führt zu einer Widerstandsänderung von 0,4 %. Bei den industriell weit verbreiteten Thermometern vom Typ Pt-100, die bei 0 °C einen Widerstand von 100  $\Omega$  haben, bedeutet dies, dass der Widerstand bei 1 °C dann 100,4  $\Omega$  beträgt. Daraus wird deutlich, dass für hochgenaue Temperaturmessungen mit Unsicherheiten < 1 mK eine sehr aufwendige elektrische Messtechnik erforderlich ist. Die Kennlinie für Widerstandsthermometer vom Typ Pt-100, die auch als industrielle Widerstandsthermometer bezeichnet werden, ist übrigens genormt. Die Forderung für die Anwendung ist dann nicht, dass der Sensor aus Platin sein muss, sondern dass die Kennlinie eingehalten werden muss. Für eingeschränkte Temperaturbereiche ist das auch mit anderen Sensormaterialien möglich. Auch bei Platinsensoren werden in der Regel Legierungszusätze verwendet, um bestimmte Sensortypen wie z.B. Dünnschichtsensoren besser fertigen zu können.

Für hochpräzise Messungen sind industrielle Widerstandsthermometer nur bedingt geeignet, da häufig konstruktionsbedingt Hysterese-Effekte auftreten. Das bedeutet, dass die Thermometeranzeige davon abhängt, ob das Thermometer vorher bei höheren oder bei tieferen Temperaturen eingesetzt wurde. Die Ursache hierfür sind in der Regel mechanische Spannungen im Platin, da der Sensorträger eine andere thermische Ausdehnung hat als der Sensor. Die mechanischen Spannungen können vermieden werden durch einen freitragenden Platindraht als Sensor, was allerdings einen schonenden Einsatz des Thermometers erfordert, der in der rauen industriellen Praxis nicht immer gewährleistet ist. Die sogenannten Standard-Platin-Widerstandsthermometer (gebräuchliche Abkürzung: SPRT, von der englischen Bezeichnung Standard Platinum Resistance Thermometer) werden daher insbesondere dann eingesetzt, wenn hohe Genauigkeitsforderungen gestellt werden (Bild 5). Die meisten Kalibrierlaboratorien verwenden als Bezugsnormale SPRTs, die in der PTB an Temperaturfixpunkten kalibriert werden (rund



Bild 5:  
Sensor eines SPRTs

100 SPRTs pro Jahr). Die Messverfahren hierzu sind im Artikel über die Temperaturskala ITS-90 beschrieben. Bei geringeren Anforderungen an die Messunsicherheit kann diese Kalibrierung auch von hierfür akkreditierten Laboratorien durchgeführt werden, die ihrerseits auf die PTB rückführbar sind.

### 3.4 Kalibrierung von Thermoelementen

Bei höheren Temperaturen unterliegen handelsübliche Widerstandsthermometer einer starken Alterung. Im Temperaturbereich zwischen 500 °C und 1200 °C (teilweise bis 2000 °C) kommen im industriellen Bereich als Berührungsthermometer deshalb ausschließlich Thermoelemente zu Einsatz; bei niedrigeren Temperaturen werden Thermoelemente parallel zu Widerstandsthermometern eingesetzt. Thermoelemente bestehen aus zwei Drähten aus unterschiedlichem Material, die an der Messspitze zusammengeschweißt sind (Bild 6). An den offenen Enden der beiden Thermodrähte, der sogenannten Vergleichsstelle, kann dann eine Thermospannung abgegriffen werden, die von der Temperaturdifferenz zwischen Messstelle und Vergleichsstelle abhängt. Ist die Temperatur der Vergleichsstelle bekannt, kann die Temperatur der Messstelle aus der Thermospannung bestimmt werden. Bei präzisen Messungen wird die Temperatur der Vergleichsstelle z.B. durch ein Eis-Wasser-Gemisch auf 0 °C fixiert; alternativ kann auch eine Messung der Vergleichsstellentemperatur z.B. mit



Bild 6:  
Messstelle eines Thermoelementes

einem Widerstandsthermometer erfolgen.

Für typische Anwendungen sind in der Norm DIN EN IEC 60584-1 die Grundwertreihen für 8 Thermoelementtypen festgelegt. Dabei wird unterschieden zwischen edlen und unedlen Thermoelementen. Bei den edlen Thermoelementen bestehen die Drähte aus Pt bzw. Pt/Rh-Legierungen (teilweise auch Au oder Pd), bei den unedlen Thermoelementen werden vorwiegend Legierungen der Metalle Fe, Ni und Cu eingesetzt. Aus Kostengründen werden bei industriellen Anwendungen vorwiegend unedle Thermoelemente eingesetzt, die aber in der Regel auch eine höhere Thermospannung erzeugen als die edlen Thermoelemente. Edle Thermoelemente sind stabiler als unedle und werden deshalb für Präzisionsmessungen bevorzugt.

Die Thermodrähte werden von den Herstel-

lern so konfektioniert, dass innerhalb der definierten Toleranzklassen die Grundwertreihen eingehalten werden. Dieses muss von den Herstellern natürlich messtechnisch überprüft werden, und für genauere Messungen sind Einzelkalibrierungen der Thermoelemente notwendig. Die PTB bietet die Kalibrierung von Thermoelementen im Temperaturbereich von 0 °C bis 1700 °C an, wobei durchweg an Temperaturfixpunkten kalibriert wird.

### 4 Messunsicherheiten

Zu jeder Kalibrierung gehört die Angabe der Messunsicherheit der Kalibrierung. Die Verfahren zur Bestimmung der Messunsicherheit sind in den letzten Jahren weltweit vereinheitlicht worden, nicht zuletzt durch die allgemeine Verbindlichkeit des „Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement“ (GUM). Am Beispiel der Kalibrierung von Thermoelementen soll hier exemplarisch deutlich gemacht werden, dass dies teilweise auch zusätzliche Messungen erfordert.

Theoretisch kann die beim Thermoelement erzeugte Thermospannung  $E(t)$  mathematisch beschrieben werden durch

$$E(t) = \int S(t, x) \frac{\partial t}{\partial x} dx$$

wobei  $S(t, x)$  der Seebeck-Koeffizient ist, der die Eigenschaften des Thermoelementes beschreibt. Die Formel besagt, dass die Thermospannung nicht an der Messspitze erzeugt wird, sondern vorwiegend dort, wo die größten Temperaturgradienten  $\partial t / \partial x$  auftreten, z.B. an der Oberfläche eines Ofens. Nun ist es leider so, dass Thermoelemente eine Inhomogenität aufweisen können, dass also der Seebeck-Koeffizient nicht nur eine Temperatur-, sondern auch eine Ortsabhängigkeit aufweist. Die Ursache hierfür kann bereits bei der Herstellung gelegt, aber auch durch die spätere Nutzung hervorgerufen sein. Zu einer Kalibrierung gehört also auch die Abschätzung des Beitrages der Inhomogenität zur Messunsicherheit. In der Praxis bedeutet dies, dass Kalibrierungen in Aufbauten mit unterschiedlichem Verlauf des Temperaturprofils durchgeführt werden müssen. Solche Verfahren werden in der PTB routinemäßig angewandt: zu jedem der etwa 35 pro Jahr in der PTB kalibrierten Thermoelemente wird die Inhomogenität bestimmt.

### 5 Bauartzulassungen/Baumusterprüfungen im Rahmen des gesetzlichen Messwesens

Für bestimmte Anwendungen ist die Verwendung geeichter Messgeräte im Eichgesetz vorgeschrieben.

Grundlage einer Eichung ist eine Bauartzulassung des Messgerätes. Eine Ausnahme bilden Flüssigkeits-Glasthermometer, diese sind

allgemein zur Eichung zugelassen. Die Bauartzulassung erfolgt in Deutschland durch die PTB. Bei einer Bauartzulassung wird das Messgerät umfassend unter Grenzeinsatzbedingungen auf Einhaltung der in den Anlagen zur Eichordnung festgelegten Fehlergrenzen untersucht. Das betrifft Thermometer für den amtlichen Gebrauch, Tankthermometer für die Temperaturbestimmung vorwiegend in Öl-Lagertanks zur Mengenumwertung und Temperaturfühlerpaare für Kältezähler.

Die Eichung eines Messgerätes bedeutet die Feststellung, dass ein Messgerät (bei der Messgröße Temperatur ein Thermometer) zulassungsgerecht ausgeführt ist und die durch die Eichordnung festgelegten Fehlergrenzen einhält. Eine Eichung besitzt eine befristete Gültigkeit.

In der „Richtlinie 2004/22EG des Europäischen Parlaments und des Rates über Messgeräte“ (MID) sind für ausgewählte Messgeräte neue Regelungen zum Inverkehrbringen und/oder zur Inbetriebnahme festgelegt worden. Bei der Messgröße Temperatur betrifft es die Temperaturfühlerpaare für Wärmezähler. Benannte Stellen überprüfen nach festgelegten Modulen das Qualitätsmanagement bei Entwicklung und Fertigung, untersuchen das Messgerät auf Einhaltung grundlegender Anforderungen im Rahmen einer Baumusterprüfung und stellen eine Konformitätsbescheinigung aus.

Die PTB ist Benannte Stelle für die Module B, D und H1.

## 6 Thermische Metrologie und EVITHERM

Die Temperaturmessung ist nur ein Teilbereich der thermischen Metrologie, zu der auch die Bestimmung von Größen wie spezifische Wärme, thermische Ausdehnung, Verbrennungswärme usw. gehört. In der PTB besteht ein umfangreiches Fachwissen zu dieser Thematik, allerdings können nicht alle Messverfahren in den Laboratorien realisiert werden.

Bei einem Großteil industrieller Prozesse, von der Stahlproduktion bis zur Nahrungsmittelverarbeitung, spielt der Einsatz thermischer Technologien und Messtechniken eine wesentliche Rolle. Viele industrielle Anwender haben jedoch nur beschränkte Kenntnisse auf diesem Gebiet. Die Folgen sind unwirtschaftliche, unnötig aufwendige und umweltbelastende Produktionsverfahren. Um hier Abhilfe zu schaffen, wurde unter Beteiligung der PTB das Europäische Virtuelle Institut für Thermische Metrologie (evitherm) aufgebaut [2]. Dessen Kernstück ist ein Internet-Portal, in das vorhandenes Expertenwissen und Anforderungen, Erfahrungen und Kenntnisse von Anwendern eingeflossen sind. Das virtuelle Institut will für thermische Metrologie den raschen, europaweiten Informa-

tionsaustausch und Wissenstransfer sowie die zielgerichtete Kontaktaufnahme von Anwendern, vor allem in der Industrie, und einschlägigen Metrologie- und Forschungsinstituten mit Hilfe seines Internet-Portals [www.evitherm.org](http://www.evitherm.org) ermöglichen.

Der Inhalt der Internetseiten wurde so gestaltet, dass ihn gleichermaßen Wissenschaftler, Ingenieure und Techniker in den verschiedenen industriellen Produktions- und Entwicklungsbereichen – z.B. in der Metallverarbeitung, Verfahrenstechnik, Lebensmittelverarbeitung, Automobilindustrie, Luft- und Raumfahrttechnik – unmittelbar nutzen können. Hier sind Informationen und Fachwissen zu thermischen Technologien und thermischer Metrologie an einer Stelle zusammengeführt, miteinander verknüpft und nach Möglichkeit bewertet worden: Werkstoffdaten und Messverfahren, Normen, Dienstleistungs- und Schulungsangebote, Verzeichnisse von Lieferanten thermischer Ausrüstungen usw. Besonderer Wert wurde auf den schnellen und einfachen Zugriff auf Daten und Expertenwissen gelegt. Die Inhalte wurden praxisgerecht vor allem für Anwender in der Industrie aufbereitet. An der Betreuung und Aktualisierung der Datenbank wird sich die PTB auch weiterhin aktiv beteiligen.

## 7 Ausblick

Temperaturmessungen sind verglichen mit der Messung anderer physikalischer Größen sehr zeit- und kostenintensiv. Dies wird sich in einigen Aspekten auch nicht ändern lassen, da häufig nicht homogene Temperaturverteilungen vorliegen und die Zeitkonstanten zur Erreichung von Temperaturgleichgewichten oft in der Größenordnung von vielen Minuten liegen. Gerade deswegen ist eine intensive Beratung und auch Betreuung der verschiedenen Anwender auch zukünftig notwendig. Die PTB wird hierzu wesentliche Beiträge liefern, insbesondere durch die Bereitstellung der notwendigen Normale, die Entwicklung neuer Messverfahren, die Beteiligung an der Normungsarbeit und nicht zuletzt auch bei der Beratung im Rahmen der Weiterentwicklung bestehender Technologien.

Danksagung: Joachim Fischer und Mathias Wagner haben wertvolle Anregungen zu diesem Beitrag gegeben.

## Literatur

- [1] *Bernhard, F.* (Hrsg.): Technische Temperaturmessung. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2004, ISBN 3-540-62672-7
- [2] *Fischer, J.; Seidel, J.; Rudtsch, S.; Talebi, D.*: evitherm – ein Internet-Forum bündelt das Wissen der thermischen Metrologie. TEMPERATUR 2006, S. 39–44, ISBN 3-9805741-7-2, Berlin 2006

# Strahlungsthermometrie – Temperaturen berührungslos messen\*

Jörg Hollandt<sup>1</sup>, Jürgen Hartmann<sup>2</sup>, Berndt Gutschwager<sup>3</sup>,  
Ortwin Struß<sup>4</sup>

## 1 Einleitung

Strahlungsmessgeräte, mit denen die mittlere Temperatur eines durch die optische Anordnung festgelegten Messfeldes bestimmt wird, heißen Strahlungsthermometer. Sie erlauben eine berührungslose, schnelle und rückwirkungsarme Oberflächentemperaturmessung, die mit kleiner Unsicherheit auf die Internationale Temperaturskala zurückgeführt werden kann.

Unter der Vielzahl von existierenden Temperaturmessverfahren hat die Strahlungsthermometrie damit ein einzigartiges Potenzial. Sie erlaubt unter anderem eine Temperaturmessung an

- schnell bewegten Objekten,
- sehr kleinen Objekten,
- Objekten mit kleiner Wärmekapazität und/oder geringer Wärmeleitfähigkeit,
- Objekten mit schneller Temperaturänderung,
- Objekten, bei denen räumliche Temperaturverteilungen erfasst werden sollen,
- Objekten mit sehr hohen Temperaturen.

Im Folgenden werden die Grundlagen der strahlungsthermometrischen Temperaturmessung vorgestellt. Es werden der Aufbau und die wesentlichen Spezifikationen von Strahlungsthermometern erläutert. Die Kalibrierung von Strahlungsthermometern, das heißt ihre Rückführung auf die Internationale Temperaturskala, und die Bestimmung des für die Strahlungsthermometrie wichtigen Emissionsgrads von Oberflächen wird dargestellt. Abschließend verdeutlichen einige Beispiele für die industrielle Anwendung der Strahlungsthermometrie die Breite der Einsatzmöglichkeiten von Strahlungsthermometern.

## 2 Grundlagen der Strahlungsthermometrie

Bei Temperaturen oberhalb von  $-273,15\text{ °C}$  ( $0\text{ K}$ ), dem absoluten Temperatur-Nullpunkt, strahlt jeder Körper elektromagnetische Strahlung ab. Diese Strahlung wird Temperatur- oder Wärmestrahlung genannt. Die Intensität und spektrale Verteilung der Wärmestrahlung steht in einem direkten Zusammenhang mit der Temperatur und dem Emissionsgrad der Oberfläche des Körpers. Der Emissionsgrad  $\varepsilon$  ist eine Material-

eigenschaft und stets gleich dem Absorptionsgrad  $\alpha$  des Materials. Von grundlegender Bedeutung für die Strahlungsthermometrie ist, dass für einen Körper, der alle auftreffende Strahlung vollständig absorbiert – ein so genannter Schwarzer Körper – das emittierte Strahlungsspektrum nur noch von seiner Temperatur und nicht mehr von seinem Material und seiner Form abhängt. Ein Schwarzer Körper besitzt einen Absorptions- und Emissionsgrad von 1 und seine Wärmestrahlung wird durch das Planck'sche Strahlungsgesetz beschrieben. Dieses Gesetz beschreibt die Abhängigkeit der emittierten Strahlungsleistung pro Fläche und Wellenlänge  $\lambda$  in ein Raumwinkelelement, die so genannte spektrale Strahllichte  $L_{\lambda,S}$  [ $\text{W}/(\text{m}^2\text{sr})$ ], von der absoluten Temperatur  $T$  [ $\text{K}$ ] des Körpers gemäß

$$L_{\lambda,S}(\lambda, T) = \frac{c_1}{n^2 \lambda^5} \frac{1}{\exp(c_2/n\lambda T) - 1} \quad (1)$$

Hier bezeichnen  $c_1 = 2hc^2$  und  $c_2 = hc/k$  die erste und zweite Strahlungskonstante mit dem Planck'schen Wirkungsquantum  $h$ , der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum  $c$  und der Boltzmann-Konstante  $k$ .

Die graphische Darstellung des Planck'schen Strahlungsgesetzes in Bild 1 zeigt die stark überproportionale Zunahme der abgestrahlten Gesamtleistung mit steigender Temperatur. Den funktionalen Zusammenhang zwischen der abgestrahlten Gesamtleistung pro Fläche  $M$  und der absoluten Temperatur beschreibt das Stefan-Boltzmann-Gesetz

$$M = \sigma T^4 \quad (2)$$

mit der Stefan-Boltzmann-Konstante  $\sigma = 5,670\,400(40) \cdot 10^{-8}\text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$ .

Bei Raumtemperatur liegt das Maximum der abgestrahlten Wärmestrahlung bei etwa  $10\text{ }\mu\text{m}$  im fernen Infrarot. Die Verschiebung der Wellenlänge des Maximums der emittierten Strahlung mit der Temperatur beschreibt das Wien'sche Verschiebungsgesetz

$$\lambda_{\text{max}} T = 2897,7686(51)\text{ }\mu\text{m K} \quad (3)$$

\* Gekürzte Fassung eines Artikels in atp – Automatisierungstechnische Praxis **48** (2006), H. 6, S. 70–81

<sup>1</sup> Dr. Jörg Hollandt, Leiter des Fachbereichs „Hochtemperatur- und Vakuumphysik“  
E-Mail: joerg.hollandt@ptb.de

<sup>2</sup> Dr. Jürgen Hartmann, Leiter der Arbeitsgruppe „Hochtemperaturskala“  
E-Mail: juergen.hartmann@ptb.de

<sup>3</sup> Dipl.-Ing. Berndt Gutschwager, Arbeitsgruppe „Infrarot-Strahlungsthermometrie“  
E-Mail: berndt.gutschwager@ptb.de

<sup>4</sup> Ortwin Struß, HEITRONICS Infrarot Messtechnik GmbH

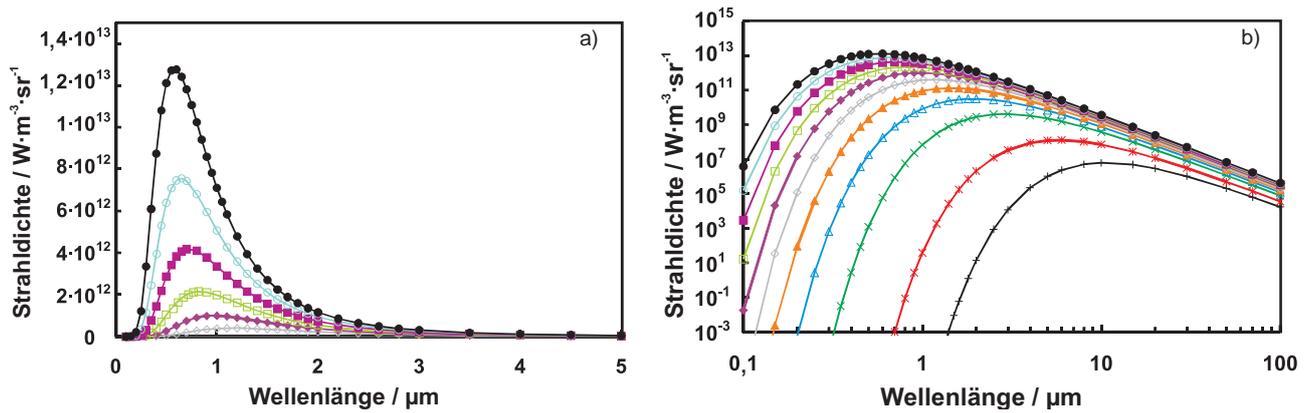


Bild 1:  
Das Planck'sche Strahlungsgesetz in a) linearer und b) doppelt-logarithmischer Darstellung

Die Gleichungen 1 bis 3 bilden die Grundlage der Strahlungsthermometrie. Sie gelten jedoch nur für den idealen Schwarzen Körper. Reale Körper strahlen Wärmestrahlung immer schlechter ab als Schwarze Körper, besitzen daher einen Emissions- und Absorptionsgrad kleiner als 1. Der spektrale Emissionsgrad eines realen Körpers ist eine Funktion der Wellenlänge, der Temperatur und des Beobachtungswinkels  $\vartheta$ . Damit kann die spektrale Strahllichte  $L_{\lambda,\text{real}}$  eines realen Körpers beschrieben werden durch

$$L_{\lambda,\text{real}}(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda, T, \vartheta) \cdot L_{\lambda,S}(\lambda, T) \quad (4)$$

$$= \frac{c_1}{n^2 \lambda^5} \frac{\varepsilon(\lambda, T, \vartheta)}{\exp(c_2/n\lambda T) - 1}$$

Für die berührungslose Temperaturmessung eines Körpers sind somit die Messung seiner abgestrahlten Strahlungsleistung in einem vorgegebenen Spektralbereich mittels eines Strahlungsthermometers und die Kenntnis des Emissionsgrads seiner Oberfläche notwendig.

Kurze Darstellungen zu den Grundlagen und Anwendungen der Strahlungsthermometrie finden sich z.B. in [1–3].

### 3 Strahlungsthermometer

Der prinzipielle Aufbau eines Strahlungsthermometers ist in Bild 2 dargestellt. Eine Optik bildet das Messobjekt mittels der Wärmestrahlung auf die Gesichtsfeldblende vor dem Detektor ab. Die Aperturblende und die Gesichtsfeldblende definieren den Raumwinkel und die Fläche (Messfeld) der vom Detektor nachgewiesenen Strahlung. Bei den meisten Strahlungsthermometern wird ein Spektralfilter zur Eingrenzung des Wellenlängenbereiches der auf den Detektor treffenden Strahlung verwendet. Dieser Spektralfilter wird oft unmittelbar vor dem Detektor angeordnet oder ist als Fenster in das Detektorgehäuse integriert. Bei hochwertigen Strahlungsthermometern wird der Detektor und manchmal auch zusätzlich der Spektralfilter temperiert. Interne Referenzstrahlungsquellen oder nur die Messung und Verarbeitung der internen Tem-

peratur des Detektors oder der optischen Komponenten sorgen im allgemeinen für eine stabile Anzeige von Messwerten der Strahlungstemperatur innerhalb eines weiten Eigentemperaturbereichs des Strahlungsthermometers.

Die Leistungsfähigkeit eines Strahlungsthermometers wird wesentlich von der Güte seiner Optik und der Empfindlichkeit seines Strahlungsempfängers bestimmt. Hochwertige Strahlungsthermometer arbeiten mit einem festen Fokus, der dem empfohlenen Messabstand entspricht, oder mit variablem Fokus zur Anpassung an den Messabstand. Aus der abstandsabhängigen Einstellung des Fokus resultiert ein Messfeld, in dem die mittlere Strahlungstemperatur des Messobjektes ermittelt wird. Genaue Messungen der Strahlungstemperatur sollten mit abbildenden optischen Systemen erfolgen. Diese können aus Linsen, Spiegeln, Faseroptiken oder deren Kombination bestehen. In Abhängigkeit vom Spektralbereich, in dem das Strahlungsthermometer arbeitet, kommen für die häufig verwendeten Linsensysteme nicht nur optisches Glas, sondern auch im Infraroten transparente Materialien wie z.B. Silizium, Germanium oder Zinkselenid zum Einsatz. Bei preiswerten Strahlungsthermometern werden auch optische Komponenten aus Kunststoff eingesetzt. Die Ausrichtung von Strahlungsthermometern und die Kennzeichnung des Messfeldes erfolgt mit Hilfe von Pilotlasern, Durchsichtvisieren oder integrierten Kamerasystemen im sichtbaren Spektralbereich.

Für die Messung von Strahlungstemperaturen im Bereich von etwa 250 °C bis über 3000 °C werden vielfach Photoempfänger auf der Basis von Silizium oder InGaAs in Verbindung mit Glasoptiken verwendet, wobei mit Siliziumempfängern von etwa 500 °C aufwärts gemessen werden kann. Hingegen finden meist thermische Empfänger wie Thermosäulen oder pyroelektrische Detektoren Anwendung bei der Messung niedriger Strahlungstemperaturen bis hinab zu – 100 °C. Auch aufwendig gekühlte, sehr empfindliche Halbleiterdetektoren können bei der



- [1] VDI/VDE-Richtlinie 3511 Blatt 4, Beuth Verlag (1995)
- [2] *Bernhard, F.* (Hrsg.): *Praktische Temperaturmessung*, Springer-Verlag (2004)
- [3] *Hollandt, J.; Friedrich, R.; Gutschwager, B.; Taubert, D.; Hartmann, J.*: *High-accuracy radiation thermometry at the National Metrology Institute of Germany, the PTB, High Temperatures – High Pressures* **35/36**, 379–415 (2005)

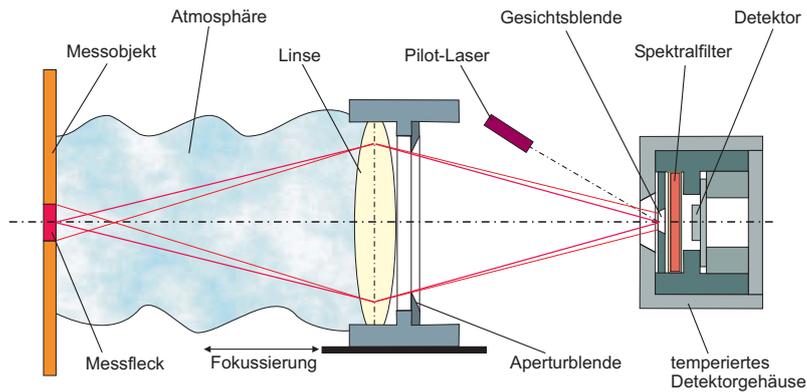


Bild 2:  
Schematischer Aufbau eines Strahlungsthermometers

Messung niedriger Strahlungstemperaturen in hochwertigen Geräten verwendet werden.

Strahlungsthermometer arbeiten meist in begrenzten Spektralbereichen. Diese Bereiche sind im allgemeinen den Transmissionseigenschaften der Atmosphäre angepasst. Es existieren spektrale „Fensterbereiche“ der Atmosphäre, in denen die Intensität der Wärmestrahlung nur wenig beeinflusst wird. Für die Messung hoher Strahlungstemperaturen ab etwa 250 °C aufwärts eignet sich der Bereich von 0,9 µm bis 1,7 µm. Strahlungstemperaturen oberhalb von – 20 °C können in einem atmosphärischen Fenster von 2,5 µm bis 5 µm gemessen werden. Für die Messung sehr niedriger Strahlungstemperaturen, aber oft auch für die Messung von Strahlungstemperaturen in der Nähe der üblichen Temperaturstrahlung der Umgebung, wird der Spektralbereich von 8 µm bis 14 µm genutzt. Diesen Spektralbereich verwenden zumeist auch einfache, vielseitig einsetzbare Strahlungsthermometer. Bei der Anwendung von Strahlungsthermometern ist ab einem Abstand zum Messobjekt von etwa 10 Metern zu beachten, dass die Intensität der nachgewiesenen Wärmestrahlung und damit die gemessene Strahlungstemperatur durch die Absorption bzw. Emission der Atmosphäre eine Veränderung erfahren kann. Staub und eine ungewöhnlich hohe Luftfeuchtigkeit beeinflussen insbesondere bei größeren Messentfernungen die Anzeige der Strahlungstemperatur. Hochwertige Strahlungsthermometer erlauben meist eine von der Entfernung abhängige Korrektur des Messwertes.

Einen großen Einfluss auf die Messung der Strahlungstemperatur hat der Wert des Emissionsgrades der Oberfläche eines Messobjektes. Er ist stets kleiner als Eins und größer als Null und sollte bekannt sein. Bei einem kleinen Emissionsgrad ist im allgemeinen die Unsicherheit der Messung relativ groß, da dann auch die Wärmestrahlung von Objekten der Umgebung am

Messobjekt reflektiert wird. Dies ist zum Beispiel bei blanken Metalloberflächen der Fall. Hingegen ist die Messung der Strahlungstemperatur an Baustoffen wie Stein, Beton oder Keramik meist gut durchführbar, da diese Stoffe hohe Emissionsgrade in der Nähe von 1 aufweisen. Einstellungen bekannter Emissionsgrade und der Umgebungstemperatur sind an hochwertigen Strahlungsthermometern im Allgemeinen möglich, so dass die Anzeige der Strahlungsthermometer den Oberflächentemperaturen der Messobjekte entspricht.

Man unterscheidet nach dem spektralen Empfindlichkeitsbereich verschiedene Typen von Strahlungsthermometern:

*Spektralstrahlungsthermometer* arbeiten in einem engen Spektralbereich mit einer typischen Bandbreite von unter 20 nm. Sie sind für hochwertige Messungen mit geringer Unsicherheit, meist im Labor, geeignet. Sie lassen sich im Allgemeinen sehr gut mathematisch modellieren und können mit geringen Unsicherheiten kalibriert werden. Da die auf den Empfänger fallende Strahlungsleistung gering ist, müssen hier besonders empfindliche Strahlungsempfänger eingesetzt werden. Mit Spektralstrahlungsthermometern ist bei Wahl geeigneter Spektralbereiche auch die Messung der Strahlungstemperatur in der Tiefe eines Objektes z.B. bei Glas oder Kunststoff möglich.

Viele Strahlungsthermometer sind *Bandstrahlungsthermometer*. Die Bandbreite des Spektralfilters ist bei ihnen wesentlich größer als beim Spektralstrahlungsthermometer. Sie nutzen oft den gesamten Spektralbereich eines atmosphärischen Fensters aus. Ihre größere Bandbreite führt zu einer höheren Strahlungsleistung auf dem Empfänger, was meist eine sehr gute Temperaturauflösung der Messwerte bei einem geringeren Einfluss von atmosphärischen Störungen im Vergleich zu Gesamtstrahlungsthermometern ermöglicht. Die mit Bandstrahlungsthermometern erzielbaren Messunsicherheiten können deshalb gering gehalten werden.

*Gesamtstrahlungsthermometer* arbeiten meist ohne spektrale Filter und erfassen annähernd das ganze Spektrum der Wärmestrahlung des Messobjektes. Die auf den Detektor treffende Strahlungsleistung ist aufgrund der hohen Bandbreite groß. Die Anwendung und Kalibrierung von Gesamtstrahlungsthermometern mit geringer Messunsicherheit kann aber nur bei konstanten atmosphärischen Bedingungen, unter Schutzgas oder im Vakuum erfolgen. Bei Beachtung dieser Einsatzbedingungen sind genaue Temperaturmessungen auch mit Gesamtstrahlungsthermometern möglich.

Weniger häufig in der Anwendung sind *Verhältnisstrahlungsthermometer*. Sie arbeiten in zwei oder mehreren meist schmalen und nahe

beieinander liegenden Spektralbereichen. Durch die Verhältnisbildung der Strahldichten in den verschiedenen Spektralbereichen wird die Strahlungstemperatur des Messobjektes ermittelt. Die genaue Kenntnis des absoluten Emissionsgrades der Oberfläche des Messobjektes ist hier nicht notwendig, aber der Emissionsgrad muss innerhalb der verwendeten Spektralbereiche exakt gleiche Werte aufweisen oder das Emissionsgradverhältnis muss bekannt sein. Wellenlängenunabhängige Einflüsse wie Messfeldgröße, Messentfernung, Transmission der Atmosphäre oder Öffnungswinkel der Optik werden durch die Verhältnisbildung kompensiert.

Moderne Strahlungsthermometer arbeiten mit digitalen Signalprozessoren zur Signalverarbeitung und Parametereinstellung. Daraus resultiert eine präzise und stabile Arbeitsweise bei Temperaturauflösungen bis in den Millikelvin-Bereich. Üblich sind adressierbare Schnittstellen zur Signalübertragung und zur Steuerung der Geräte.

Für extreme Einsatzbedingungen in Industrieanlagen werden von den Herstellern der Strahlungsthermometer meist temperierbare Schutzgehäuse mit einem geeigneten Fenster angeboten.

Eine Übersicht über die Eigenschaften von Strahlungsthermometern als Hilfe für die anwendungsgerechte Auswahl gibt die VDI/VDE-Richtlinie 3511 Blatt 4.

Wesentliche weitere Spezifikationen für die Charakterisierung von Strahlungsthermometern sind neben dem Messtemperatur- und Spektralbereich z.B. die Messunsicherheit, die Temperaturauflösung, Reproduzierbarkeit, Langzeitstabilität, Einstellzeit und Erfassungszeit. Die Definitionen dieser Spezifikationen und entsprechende Testmethoden zu ihrer Bestimmung finden sich in den VDI/VDE-Richtlinien 3511 Blatt 4.1 bis 4.3.

#### 4 Kalibrierung von Strahlungsthermometern

Die Kalibrierung von Strahlungsthermometern, d.h. die Rückführung der Temperaturmessung mit einem Strahlungsthermometer auf die ITS-90, ist mit kleiner Unsicherheit möglich und erlaubt so weltweit vergleichbare, reproduzierbare Temperaturmessungen mit einer Unsicherheit bei der industriellen Anwendung von deutlich unter 1 °C im Temperaturbereich von –60 °C bis 1000 °C. Für höhere Temperaturen bis 3000 °C liegen die erreichbaren Unsicherheiten mit kommerziellen Strahlungsthermometern bei unter 2 °C. Diese Unsicherheiten berücksichtigen jedoch noch nicht einen möglichen zusätzlichen Unsicherheitsbeitrag in der Temperaturmessung aufgrund mangelnder Kenntnis des Emissionsgrads (siehe Kapitel 5).

Zur Darstellung und Weitergabe der Temperaturskala mit strahlungsthermometrischen Methoden werden in der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) für die Kalibrierung von Strahlungsthermometern so genannte Hohlraumstrahler über einen Temperaturbereich von –173 °C bis 3000 °C betrieben [3], die die Wärmestrahlung eines Schwarzen Körpers in sehr guter Näherung realisieren. In einem abgeschlossenen, isothermen Hohlraum bildet sich ideale Schwarze Strahlung gemäß dem Planck'schen Strahlungsgesetz (Gl. 1). Diese Strahlung kann man nutzen, wenn man in die Hohlraumwand eine kleine Öffnung einbringt. Die Abweichung der aus dieser Öffnung emittierten Strahlung von der Strahlung eines idealen Schwarzen Körpers ist sehr klein, wenn die Öffnung im Verhältnis zur inneren Oberfläche des Hohlraums klein bleibt. Mit modernen Hohlraumstrahlern lassen sich Emissionsgrade sehr nahe bei 1 erreichen. Damit kann Temperaturstrahlung mit bekannter spektraler Verteilung definiert für die Kalibrierung von Strahlungsthermometern, Thermografiekameras und Temperaturstrahlern zur Verfügung gestellt werden. Eine praktische Darstellung der Kalibrierverfahren von Strahlungsthermometern mit Hilfe von Hohlraumstrahlern findet sich in der VDI/VDE-Richtlinie 3511 Blatt 4.4.

In Bild 3 wird ein Messplatz der PTB für die Kalibrierung von Strahlungsthermometern im Bereich von –60 °C bis 962 °C dargestellt [3]. An diesem Messplatz werden hochwertige Transfer-Strahlungsthermometer mit einer Unsicherheit von unter 0,2 °C kalibriert, die zur Weitergabe der Temperaturskala an Hersteller und Anwender von Strahlungsthermometern dienen.

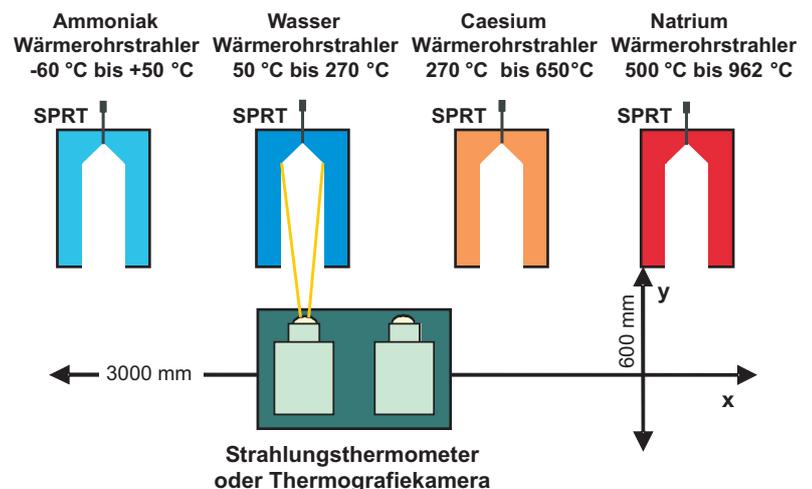


Bild 3: Kalibriermessplatz der PTB im Bereich von –60 °C bis 962 °C. Die Temperatur der einzelnen Wärmerohr-Hohlraumstrahler wird gemäß der ITS-90 mit Standard-Platinwiderstandsthermometern (SPRT) gemessen.

## 5 Emissionsgrad

Die Kalibrierung eines Strahlungsthermometers am Hohlraumstrahler als nahezu idealem Schwarzen Strahler liefert seine Kennlinie zur Umrechnung des Signals in die entsprechende Temperatur. Bei der Anwendung des Strahlungsthermometers am Messobjekt muss zusätzlich der Emissionsgrad der beobachteten Oberfläche bekannt sein. Nur bei bekanntem Emissionsgrad kann aus der gemessenen Strahlendichte auf die wahre Temperatur des Messobjekts geschlossen werden (siehe Gl. 4).

Eine Berechnung des Emissionsgrades aus den chemischen und physikalischen Materialeigenschaften ist nur für einige Sonderfälle bei gerichtet reflektierenden Metalloberflächen möglich. Bei der in der Praxis vorherrschenden diffusen Reflexion ist man auf Literaturwerte, Angaben von Strahlungsthermometerherstellern oder eine Messung des Emissionsgrades angewiesen. Zu vielen technisch relevanten Materialien finden sich Emissionsgradwerte in Büchern, Tabellenwerken und Datenbanken. Neuerdings können diese Werte zusammen mit relevanten Normen und Dienstleistungen besonders schnell und komfortabel über das Internetportal des virtuellen Institutes für thermische Metrologie, *evitherm* ([www.evitherm.org](http://www.evitherm.org)) gesucht werden. Auch für durchsichtige Stoffe wie Glas, Quarz, Wasser, Kunststofffolien sowie für heiße Gase und Flammen existieren charakteristische Wellenlängenbereiche, in denen der Absorptions- und Emissionsgrad groß ist, so dass mit spektral angepassten Strahlungsthermometern eine berührungslose Temperaturmessung möglich ist.

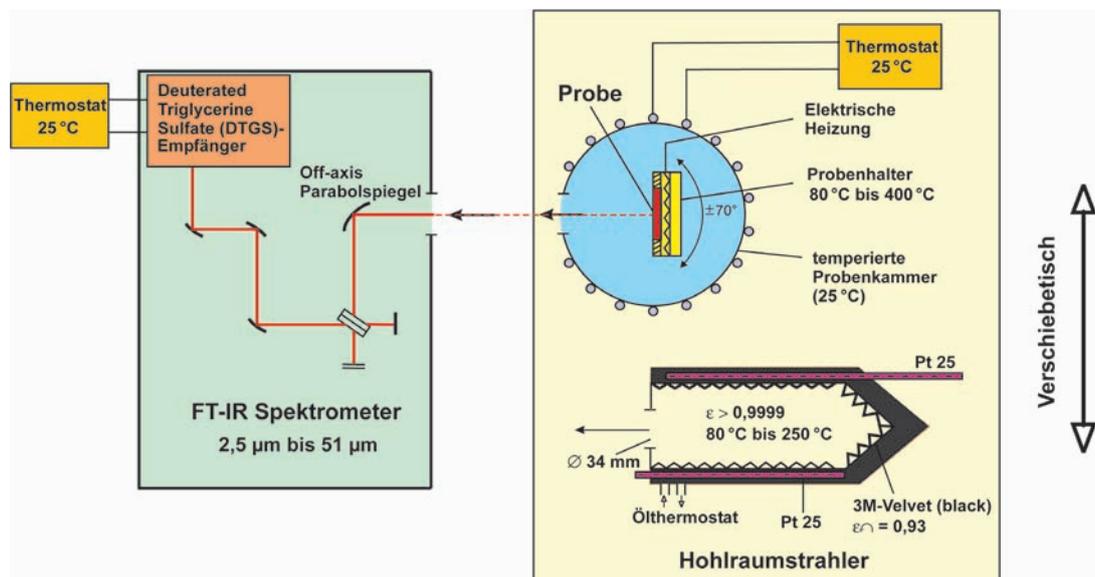
Zur Verwendung von Literaturwerten ist einschränkend zu sagen, dass der Emissionsgrad

eines Materials nicht nur von der Temperatur, Wellenlänge und Abstrahlrichtung, sondern auch von der Form und Beschaffenheit der Oberfläche (z.B. Verschmutzung, Oxidation, Rauigkeit und Struktur) abhängt. Daher ist es für eine genaue Temperaturmessung notwendig, den Emissionsgrad der tatsächlich beobachteten oder einer identischen Oberfläche zu bestimmen. Es existiert eine Vielzahl von Methoden zur Emissionsgradbestimmung. Einige praktische Verfahren, mit denen unter Zuhilfenahme des verwendeten Strahlungsthermometers für die industrielle Anwendung oft ausreichend genaue Emissionsgrade von unbekanntem Materialien ermittelt werden können, sind in der VDI/VDE-Richtlinie 3511 Blatt 4 dargestellt.

Zur genauen Messung des Emissionsgrads einer Oberfläche (z.B. von Referenzmaterialien) vergleicht man dagegen die von dieser Oberfläche abgestrahlte Wärmestrahlung mit der eines Hohlraumstrahlers gleicher Temperatur als Funktion der Wellenlänge und des Abstrahlwinkels (gerichteter spektraler Emissionsgrad) mit Hilfe eines Infrarot-Spektrometers. Entscheidend für die erreichbare Messgenauigkeit ist die genaue Bestimmung der Temperatur der Oberfläche, deren Emissionsgrad gemessen werden soll. Für eine Messung des Emissionsgrads mit einer Unsicherheit von 1% und besser muss erheblicher messtechnischer Aufwand getrieben werden.

Einen experimentellen Aufbau der PTB zur spektral aufgelösten Messung des gerichteten Emissionsgrads zeigt schematisch Bild 4. Der Messplatz bietet die Möglichkeit, den spektralen gerichteten Emissionsgrad von  $2,5\ \mu\text{m}$  bis  $50\ \mu\text{m}$  über einen Abstrahlwinkel von  $\pm 70^\circ$  zur Probenormalen in einem Temperaturbereich von  $80\ ^\circ\text{C}$  bis  $400\ ^\circ\text{C}$  zu messen.

Bild 4:  
Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Messung des spektralen gerichteten Emissionsgrads in der PTB. Die zu messende Probe und ein Hohlraumstrahler bekannter Temperatur können wahlweise vor die Eingangsoptik eines Infrarot-Spektrometers gebracht werden. Durch den Vergleich der gemessenen Wärmestrahlungsspektren ergibt sich bei bekannter Oberflächentemperatur der Probe der spektrale Emissionsgrad. Temperatur und Abstrahlwinkel der Probe können variiert werden.



## 6 Beispiele für industrielle Anwendungen

### Beispiel Automobil

Die Einsatzmöglichkeiten der Strahlungsthermometrie sind sehr umfangreich. Am Beispiel des Automobils, seines Zubehörs und seiner Umgebung werden einige Anwendungen der berührungslosen Temperaturmessung mit Strahlungsthermometern, Linescannern, Linekameras und Thermografiekameras vorgestellt. Die vorgestellten Messsysteme werden bei der laufenden Produktion und bei Forschungs- und Entwicklungsarbeiten eingesetzt.

### Die Straße

#### Asphaltherstellung und -verarbeitung

Der vielschichtige Aufbau einer Fahrbahn reicht von den Asphalttragschichten bis zu den Deckschichten, an die verschiedene Forderungen gestellt sind. Man unterscheidet Walzasphalt (wie Asphaltbeton) und Gussasphalt, womit sich unterschiedliche Griffigkeiten und Eigenschaften der Fahrbahndecke ergeben. Der Asphalt wird in beiden Fällen warm aufgebracht, soll aber danach auch bei 0 °C Außentemperatur noch gut zu verarbeiten, sprich zu verdichten sein.

Der Walzasphalt wird in der Regel vom Mischer abgeholt und in wärmeisolierten Behältern zum Verarbeitungsort gefahren. Bei der Mischung beträgt die zulässige Temperatur maximal 190 °C, bei Gussasphaltestrich sind Temperaturen von 220 °C bis 250 °C zweckmäßig und zugelassen. Temperaturen werden sowohl im Mischer als auch auf der Transporttrutsche

oder Schnecke vom Mischer in das Transportfahrzeug gemessen.

Walzasphalt muss nach dem Einbau vom Fertiger noch durch Walzen verdichtet werden. Beim Verdichten ist sicherzustellen, dass die Temperatur noch mindestens 125 °C beträgt. Der Verdichtungsprozess sollte bei spätestens 90 °C abgeschlossen sein. Beim Gussasphalt ist keine zusätzliche Verdichtung erforderlich, da dieser bereits verdichtet aufgebracht wird. Eine Heizung hält durch kontrollierte und regelbare Wärmezufuhr das Gemisch auf der Verarbeitungstemperatur von 200 °C bis 240 °C.

Die Temperaturen werden sowohl im Mischer als auch im Auslauf des Mixers gemessen. Die Messtemperaturen sind, wie oben angegeben, abhängig von der Art des Verfahrens. Beim Walzasphalt muss zusätzlich mit Walzen die Fahrbahn verdichtet werden. Um die Bearbeitungstemperatur von 90 °C nicht zu unterschreiten, wird im Verdichter von oben auf die Fahrbahn gemessen. Beide Messstellen erfordern Schutzrohre zum Schutz der Optik der Messgeräte. Zusätzlich tritt im Verdichter eine merkliche Vibrationsbelastung auf, die durch entsprechende Befestigungen berücksichtigt wird.

Zur Anwendung kommen Strahlungsthermometer mit folgenden Eigenschaften:

|                      |                                   |
|----------------------|-----------------------------------|
| Messtemperatur:      | 0 °C bis 300 °C                   |
| Umgebungstemperatur: | - 20 °C bis 60 °C                 |
| Einstellzeitzeit:    | 1 s                               |
| Spektralbereich:     | langwellig (8 µm, 8 µm bis 14 µm) |



Bild 5: Darstellung einiger Anwendungen der berührungslosen Temperaturmessung bei der Entwicklung, Herstellung und Verarbeitung von Teilen rund ums Automobil.

### Fahrbahntemperaturmessung im Winter

Wenn im Winter die Fahrbahnen von Eis und Schnee geräumt werden müssen, wird hierzu auch Split oder Tausalz verwendet. Insbesondere die Verwendung von Tausalz soll aus Umwelt- und Kostengründen sparsam erfolgen. Moderne Winterdienstsysteme bringen nur so viel Salz auf, wie aufgrund der Temperatur erforderlich ist. Die Temperatur der Fahrbahn mit Eis- oder Schneeschicht wird hierzu berührungslos an der Vorderseite des Fahrzeuges gemessen. Aus der Messtemperatur wird die Menge an Streugut berechnet, die anschließend mit dem Streuer am Ende des Fahrzeuges aufgestreut wird.

Um die gemessene Fahrbahnoberflächentemperatur sinnvoll nutzen zu können, müssen die Messergebnisse des Strahlungsthermometers äußerst genau und sehr schnell verfügbar sein, da sich das Messgerät zusammen mit dem Fahrzeug ständig bewegt. Gefordert sind deshalb Strahlungsthermometer mit schneller Ansprechzeit, hoher Langzeitstabilität und einer sehr hohen Temperaturauflösung. Die Installation der Strahlungsthermometer am Fahrzeug erfordert außerdem eine hohe Stabilität gegen Umgebungstemperaturänderungen, insbesondere bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunkts. Ein hoher Schutz gegen Spritzwasser und gegen Salz gehört ebenso zu den Anforderungen an das Messgerät wie Schutz gegen die durch das Fahrzeug und die Fahrbahn verursachten Vibrationen. Es kommen Geräte zum Einsatz, bei denen die Optiken durch Schutzrohre gegen Umwelteinflüsse und Spritzwasser geschützt sind.

Zur Anwendung kommen Strahlungsthermometer mit folgenden Eigenschaften:

|                        |                   |
|------------------------|-------------------|
| Messtemperatur:        | - 25 °C bis 50 °C |
| Umgebungstemperaturen: | - 25 °C bis 50 °C |
| Einstellzeit:          | > 50 ms           |
| Temperaturauflösung:   | 0,2 °C            |
| Schutzart:             | IP68              |
| Spektralbereiche:      | ab 8 µm           |

Bild 6:  
Laserschweißgeräte  
können dank des fein fokussierten Laserstrahls selbst komplizierte Formen und Werkstücke schweißen.  
Foto: Trumpf GmbH & Co KG



### Fahrzeugteile

#### Laserschweißen von Metallen und Kunststoffen

Im Automobilbau werden immer mehr Teile durch Laserschweißen miteinander verbunden. Dies sind sowohl Metallteile der Karosserie und Anbauteile als auch Kunststoffteile, z.B. Karosserieteile, Abdeckgläser der Rückfahrscheinwerfer oder auch der Frontscheinwerfer. Die Temperaturen an der jeweiligen Schweißstelle müssen gemessen werden, um damit Anlagen zu steuern und zu regeln.

#### Metallschweißen

Bei Metallschweißanlagen werden bevorzugt kurzwellige Strahlungsthermometer und Linescanner / Linekameras eingesetzt. Sowohl Spektralstrahlungsthermometer als auch Verhältnisstrahlungsthermometer kommen zum Einsatz. Vorteilhaft ist die Verwendung von Lichtwellenleitern mit Vorsatzoptik. Bei diesen Anwendungen muss die Wellenlänge des Lasers ausgeblendet werden.

Zur Anwendung kommen Messsysteme mit folgenden Eigenschaften:

|                        |                    |
|------------------------|--------------------|
| Messtemperatur:        | 250 °C bis 2000 °C |
| Umgebungstemperaturen: | 10 °C bis 70 °C    |
| Einstellzeit:          | ≥ 2 ms             |
| Spektralbereiche:      | 1 µm bis 2,2 µm    |

#### Kunststoffschweißen

Beim Kunststoffschweißen werden längerwellige Laser verwendet (häufig CO<sub>2</sub>-Laser), die Messtemperaturen sind insgesamt niedriger. Typischerweise wird mit langwelligen Strahlungsthermometern ab 5 µm gemessen.

Zur Anwendung kommen Strahlungsthermometer und Linescanner / Linekameras mit folgenden Eigenschaften:

|                        |                  |
|------------------------|------------------|
| Messtemperatur:        | 50 °C bis 600 °C |
| Umgebungstemperaturen: | 10 °C bis 70 °C  |
| Einstellzeit:          | ≥ 5 ms           |
| Spektralbereiche:      | ≥ 5 µm           |

Bild 7:  
Lasergeschweißte Rückleuchte



## Glasherstellung

### Produktion von Flachglas

Die Produktion von Floatglas ist zur Zeit die weltweit angewandte Methode, um Flachgläser für Scheiben und Spiegel aller Art herzustellen. Das erstmals 1959 von Alastair Pilkington angewendete Verfahren diente ursprünglich der einfacheren Herstellung von Spiegelglas. Bei diesem Verfahren wird eine endlose Bahn aus flüssigem dünnen Glas auf ein Bett aus flüssigem Zinn gegossen (das Float). An den Grenzflächen entstehen durch die Oberflächenspannungen Flächen sehr hoher Planheit.

Bild 8 zeigt die einzelnen Prozesstationen und die Prozesstemperaturen.

### Messung von Temperaturprofilen

Soll z.B. die Temperatur einer Floatglasscheibe am Auslauf des Float überwacht werden, bietet sich hierzu ein scannendes System an. Dabei wird die Temperatur in einer Linie quer zur Transportrichtung gemessen. Der Messwinkel zur Oberfläche ändert sich hierbei von 0° (senkrecht zur Oberfläche) direkt unter dem Messgerät bis zu einem maximalen Winkel zur Senkrechten. Dieser Winkel sollte 30° nicht überschreiten, da bei flacheren Winkeln die Reflexion an der Oberfläche zunimmt. In der Literatur wird dieser Grenzwinkel bis zu 45° angegeben. Dies kann aufgrund eigener Beobachtungen nicht bestätigt werden.

Bild 8: Prozesstationen und Temperaturen bei der Floatglasherstellung

### Herstellung von Spiegeln

Aus bereits vorgefertigtem Flachglas werden in mehreren Stufen Spiegel hergestellt. Dabei unterscheidet man zwei Methoden: eine Methode, bei der zunächst komplette Spiegelplatten hergestellt werden, die anschließend auf Maß und Form geschnitten werden, oder geschnittene Formen, die anschließend mit den entsprechenden Beschichtungen versehen werden.

Bei der Produktion wird die Temperatur der Gläser von einer Seite gemessen, während von der zweiten Seite die Beschichtungen erfolgen. In einem ersten Schritt wird das Metall aufgedampft, dies geschieht in Vakuumanlagen. Hierzu ist es erforderlich, Messgeräte mit Vakuumbjektiven oder Vakuumbfenstern mit Normalobjektivgeräten einzusetzen. Im anschließenden Prozess wird das so vorbereitete Material mit zwei Lackschichten versehen. Diese haben die Aufgabe, eine Korrosion und Ablösung zu verhindern. Um dieses zu gewährleisten, muss der Spiegel mit einem Temperatur-Zeitprofil prozessiert und der Decklack vollständig ausgehärtet werden.



Bild 9: Blendfreier Rückspiegel im Automobil

| Produktions-Schritt | Mischung des Rohmaterials   | Glasschmelze / Ofen   | Zinn-Bad Float  | Beschichtung Coating  | Kühltunnel Annealing Lehr   | Plattenzuschnitt   |
|---------------------|---|---|---|---|---|--|
|                     | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6  |
|                     |   |   |   |   |   |  |
| Temperaturen        |   | 1450 °C bis 1550 °C   | 1100 °C > 600 °C  | 600 °C  | 600 °C > 200 °C   | < 50 °C  |
| Vorgang             | Das Rohmaterial, im Prinzip Sand, Soda, Kalk und Dolomit, wird gemischt | Im Ofen wird das Material bei etwa 1500 °C geschmolzen. Das flüssige Glas fließt im Ofen langsam abwärts. Dieser Prozess dauert einige Stunden. | Am Ausgang des Ofens fließt das Glas auf ein Bett aus flüssigem Zinn. Hierbei entsteht ein sehr ebenes Glasband. Das Glas (und Zinn) kühlt sich im Float von 1100 °C auf 600 °C ab. | Metalloxid-Beschichtungen veredeln das Glas bei etwa 600 °C | Im Kühltunnel, genannt Lehr, wird das Glas gezielt abgekühlt (temperiert), um Spannungen im Glas abzubauen. | Anschließend werden die Platten auf das Handelsmaß 6,00 m x 3,21 m geschnitten |
| Temperaturmessung   | Keine   | Glasvolumen<br>Ofengewölbe  | Glas-Oberfläche   | Glas-Oberfläche   | Glas-Oberfläche   | Keine  |

### Produktion von Lampen

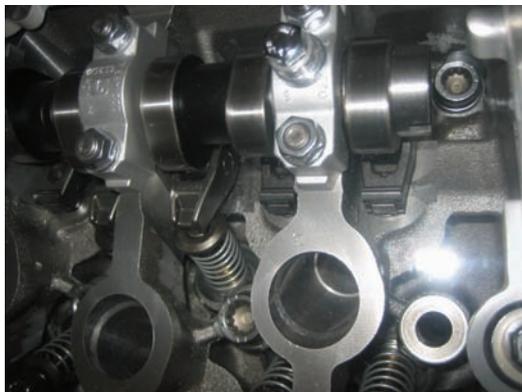
Ein weiteres Beispiel ist die Herstellung von Halogenlampen. Das Lampenglas wird dabei von rotierenden Brennern erwärmt. Konstruktionsbedingt rotieren die Brenner mit 8 Hz durch den optischen Weg zwischen Lampenkolben und Strahlungsthermometer. Innerhalb von 10 s wird der Glaskolben von Raumtemperatur auf ca. 2000 °C erwärmt. Die Geschwindigkeit dieses Vorgangs erfordert deshalb eine schnelle Ansprechzeit der Strahlungsthermometer. In dieser Applikation ist der dabei verwendete Spektralbereich von 5 µm so gewählt, dass die Brennerflammen das Messergebnis nicht verfälschen. Temperaturbereiche ab 0 °C sind mit dem Spektralbereich 8 µm zu realisieren.



Bild 10:  
Lampen im  
Automobileinsatz

### Schnelle Messungen bei allen Prozessen

Die Ansprechzeit der Strahlungsthermometer ist schnell ( $\geq 1$  ms). Dies ist besonders in der verarbeitenden Industrie wichtig. In der Lampenproduktion beispielsweise wird mit Takten von bis zu 2 Hz gearbeitet. Die Verweilzeit an der Messstelle beträgt jedoch nur 50 ms bis 100 ms, entsprechend schnell müssen die Geräte messen. Der Messwert wird im Messgerät selbst (z.B. Maximalwertspeicher des Strahlungsthermometers) oder im nachgeschalteten Anzeige- und Auswertgerät registriert und zur Anzeige gebracht.



### Härten von Metallteilen

Besonders beanspruchte Metallteile in Maschinen und Anlagen werden aus Stahl hergestellt, wobei die Stahlteile nach der Herstellung gehärtet werden. Je nach gewünschter Durchhärtung wird entweder ein Einsatzhärten, was ein nachfolgendes Anlassen bedingt, oder ein Randschichthärten durchgeführt. Dabei wandelt sich die äußere Schicht des Metalls um und wird sehr verschleißfest. Hierzu zählen z.B. im Automobil die Kurbelwelle, die Nockenwelle, Ventile, Pleuel sowie die Zahnräder von Getrieben.

Die Härtung erfolgt durch Erwärmung auf 900 °C bis 950 °C. Die Erwärmung geschieht sowohl induktiv als auch mit Brennern. Neuere Anlagen erwärmen die Metallteile mit Lasern. Anschließend werden die Metallteile mit der Abschreckbrause abgeschreckt und gekühlt. Bei diesem Vorgang entsteht Spritzwasser aus Dampf und Partikeln. Beim Einsatz ist ein Schutzfenster zweckmäßig, um spritzende Teile und Dämpfe von den Objektiven fernzuhalten.

Zum Einsatz kommen vorwiegend kurzwellige Strahlungsthermometer im Bereich 1 µm, sowohl als Spektralstrahlungsthermometer als auch als Verhältnisstrahlungsthermometer. Die Messtemperaturen erreichen 1000 °C, die Messung erfolgt schnell mit Einstellzeiten ab 1 ms.

Beim Einsatz von Induktionsheizungsanlagen ist auf entsprechende Schutzgehäuse und Abschirmungen zu achten, damit die Strahlungsthermometerelektronik nicht beeinträchtigt wird. Vorteilhaft ist der Einsatz von Lichtleitoptiken mit oder ohne Objektivvorsatz.

Beim Einsatz von Flammen ist darauf zu achten, dass die Messung außerhalb der Flammzone erfolgt. Beim Einsatz von Lasern zur Aufheizung muss durch entsprechende Filterung die Wellenlänge des Lasers ausgeblendet werden. Solche Strahlungsthermometer sind kommerziell verfügbar.

Zur Anwendung kommen Strahlungsthermometer mit folgenden Eigenschaften:

|                         |                    |
|-------------------------|--------------------|
| Messobjekttemperaturen: | 600 °C bis 1000 °C |
| Umgebungstemperatur:    | bis 60 °C          |
| Einstellzeit:           | 1 ms               |
| Spektralbereiche:       | $\geq 0,9$ µm      |

Bild 11:  
Nockenwelle, Ventile und Umlenkhebel im Einsatz

### Schutzlacktrocknung

Hierbei wird durch eine Öffnung des Ofens von oben gemessen. Die Beheizung erfolgt mit Hellstrahlern. Die Messsysteme müssen so angeordnet werden, dass zwischen den Hellstrahlern hindurch gemessen wird und dass diese nicht über Reflexion am Messort mit gemessen werden.

Zur Anwendung kommen Strahlungsthermometer mit folgenden Eigenschaften:

Messobjekttemperaturen: 120 °C bis 220 °C  
 Ofenwandtemperatur: 200 °C bis 300 °C  
 Umgebungstemperatur: bis 60 °C  
 Einstellzeit: 1 s  
 Spektralbereiche:  $\geq 7\mu\text{m}$

Es sind keine Schutz- und Kühlvorrichtungen nötig, ein Schutzrohr für die Optik ist zweckmäßig.

### Decklacktrocknung der Automobilkarosserie

Nach der Lackierung der Fahrzeugkarosse wird diese im Trocknungstunnel getrocknet. Hierzu werden die Fahrzeuge durch einen Infrarottrockner transportiert. Zur Messung der Decklacktemperatur wird am Auslauf des Infrarottrockners die Temperatur mit Strahlungsthermometern gemessen. Die Geräte werden außerhalb der Trocknungskabine montiert und messen durch einen Zugangsbereich in den Trocknungsraum.

Um Störung durch die Infrarotstrahler zu verhindern, werden die Geräte so ausgerichtet, dass die Infrarotstrahler nicht über Reflexion an der Karosse mit gemessen werden. Zweckmäßigerweise sind solche Geräte mit einem Laserpointer ausgerüstet, der die Messstellen anzeigt. Die Karosse wird rechts und links sowie von der Decke aus gemessen. Rechte und linke Messung

erfassen die Kotflügel und Türen, während die Messung von oben Haube, Dach und Kofferraumdeckel vermisst.

Zur Anwendung kommen Strahlungsthermometer mit folgenden Eigenschaften:

Messtemperatur: 40 °C bis 80 °C  
 Umgebungstemperatur: bis 60 °C  
 Einstellzeit: 300 ms  
 Spektralbereiche: 8  $\mu\text{m}$   
 oder 8  $\mu\text{m}$  bis 14  $\mu\text{m}$



Bild 12:  
 Egal ob von Hand oder Roboter lackiert, anschließend wird der Decklack im Trockenofen getrocknet.

## 7 Danksagung

Die Autoren danken Frau Beate Pruseit und Frau Carola Laloj für ihre wertvolle Unterstützung bei der Erstellung des Manuskripts.

# Plasmen – Materie und Strahlung bei sehr hohen Temperaturen

Joachim Seidel<sup>1</sup>, Andreas Steiger<sup>2</sup>

## 1 Der vierte Aggregatzustand

Erhitzt man „gewöhnliche“ Materie auf immer höhere Temperaturen, so reicht die thermische Energie der Einzelteilchen schließlich aus, um in inelastischen Stößen zunächst Molekülbindungen aufzubrechen und dann auch Neutralatome anzuregen und zu ionisieren\*; bei extrem hoher Temperatur können auch Atomkerne gesprengt werden oder miteinander verschmelzen (Kernfusion). Ein heißes Gas, das insgesamt elektrisch neutral ist, aber so viele freie elektrische Ladungen (Elektronen und ein- oder mehrfach geladene Ionen) enthält, dass deren elektromagnetische Wechselwirkung untereinander oder mit äußeren elektromagnetischen Feldern die Systemeigenschaften wesentlich bestimmt, bezeichnet man in der Physik als Plasma (Langmuir 1929). Weil sich die Eigenschaften von Plasmen teils deutlich von denen von Neutralgasen unterscheiden, wird der

Plasmazustand gelegentlich auch als „vierter Aggregatzustand“ der Materie (neben dem festen, flüssigen und gasförmigen Zustand) bezeichnet. Plasmen sind zunächst im Rahmen der Gasentladungs- und der Ionosphärenphysik untersucht worden, vor allem aber von der Astrophysik, denn der weitaus überwiegende Teil der uns bekannten Materie im Weltall befindet sich im Plasmazustand. Tatsächlich hat also die uns auf der Erdoberfläche umgebende Materie einen sehr seltenen Zustand, und das Plasma ist der im Universum „gewöhnliche“ Materiezustand (Bild 1). Seit etwa 1950 ist das Interesse an der Plasmaphysik wegen der Möglichkeit der Energieerzeugung durch kontrollierte Kernfusionsreaktionen in sehr heißen Plasmen mit Temperaturen im Bereich von 100 Millionen Kelvin stark gestiegen. In diesem Zusammenhang sind in den letzten Jahrzehnten sowohl magnetisch eingeschlossene als auch mit Höchstleistungslasern erzeugte Plasmen intensiv untersucht worden.

## 2 Stoßprozesse

Wegen der großen thermischen Teilchenenergien finden in Plasmen neben den elastischen Stößen der einzelnen Teilchen zahlreiche inelastische Stoßprozesse statt, die für Neutralgase bei niedrigeren Temperaturen praktisch bedeutungslos sind und deshalb vernachlässigt werden. Die wichtigsten dieser Elementarprozesse und die jeweiligen Umkehrprozesse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

An der Hälfte dieser Prozesse sind Photonen des elektromagnetischen Strahlungsfeldes beteiligt. Deshalb muss das materielle Plasma grundsätzlich zusammen mit seinem Strahlungsfeld betrachtet werden, während die Thermodynamik der Neutralgase bei niedrigeren Temperaturen das Strahlungsfeld gewöhnlich völlig vernachlässigt.

<sup>1</sup> Dr. Joachim Seidel,  
Leiter des Fachbereichs „Detektorradiometrie“  
E-Mail:  
joachim.seidel@ptb.de

<sup>2</sup> Dr. Andreas Steiger,  
Leiter der Arbeitsgruppe „Strahlungsquellen für die Radiometrie“  
E-Mail:  
andreas.steiger@ptb.de

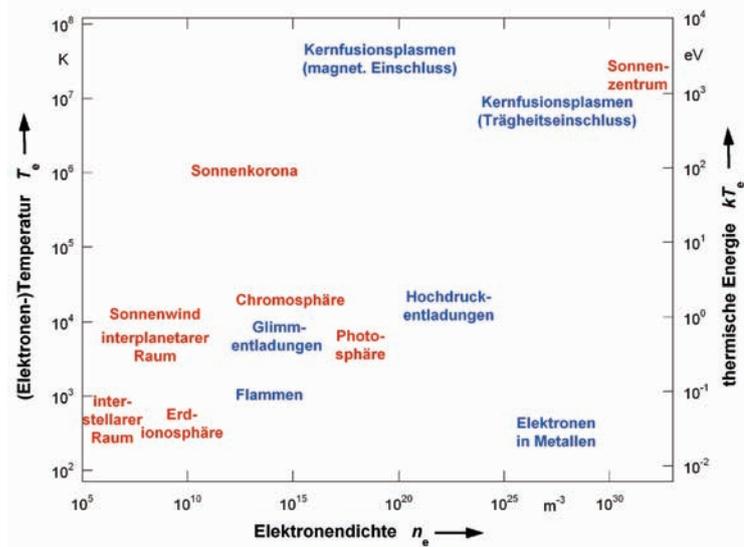


Bild 1:  
Natürliche und Laborplasmen kommen in einem riesigen Bereich von Elektronendichten und -temperaturen vor.

\* Dissoziations-, Anregungs- und Ionisationsenergien liegen im eV-Bereich ( $1 \text{ eV} \approx 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ), also müssen in Plasmen auch die thermischen Teilchenenergien  $kT$  von wenigstens dieser Größenordnung sein. In der Plasmaphysik wird deshalb statt der Temperatur  $T$  in K vielfach die thermische Energie  $kT$  in eV (oder für

Kernfusionsplasmen in keV) angegeben (und häufig fälschlicherweise als *Temperatur in eV* bezeichnet). Die Boltzmann-Konstante ist  $k = 8,617\,343 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$ , also entspricht der thermischen Energie  $kT = 1 \text{ eV}$  eine Temperatur  $T$  von rund 11 600 K (oder für Überschlagsrechnungen grob  $10^4 \text{ K}$ ).

**Tabelle 1:**

Wichtige inelastische Stoßprozesse in Plasmen

 $A^{+Z}$  Z-fach positiv geladenes Ion ( $Z = 0$ : Neutralatom),  $(A^{+Z})^*$ ,  $(A^{+Z})^{**}$  angeregtes bzw. doppelt angeregtes Ion oder Atom,  $e$  Elektron,  $h\nu$  Photon

| Prozess   |                   | Umkehrprozess                                      |
|---|-------------------|--|
| Elektronenstoßionisation<br>$A^{+Z} + e$                | $\leftrightarrow$ | Dreierstoßrekombination<br>$A^{+(Z+1)} + e + e$    |
| Elektronenstoßanregung<br>$A^{+Z} + e$                  | $\leftrightarrow$ | Stoßabregung<br>$(A^{+Z})^* + e$                   |
| Photoionisation<br>$A^{+Z} + h\nu$                      | $\leftrightarrow$ | Strahlungsrekombination<br>$A^{+(Z+1)} + e$        |
| Photoanregung<br>$A^{+Z} + h\nu$                        | $\leftrightarrow$ | spontane Photonenemission<br>$(A^{+Z})^*$          |
| Bremsstrahlungsemission<br>$A^{+Z} + e$                 | $\leftrightarrow$ | Photoabsorption<br>$A^{+Z} + e + h\nu$             |
| induzierte Photonenabsorption<br>$A^{+Z} + h\nu + h\nu$ | $\leftrightarrow$ | induzierte Photonenemission<br>$(A^{+Z})^* + h\nu$ |
| Autoionisation<br>$(A^{+Z})^{**}$                       | $\leftrightarrow$ | dielektronische Rekombination<br>$A^{+(Z+1)} + e$  |
| Ladungsaustausch<br>$A^{+Z} B^{+Y}$                     | $\leftrightarrow$ | Ladungsaustausch<br>$A^{+(Z+1)} + B^{+(Y-1)}$      |

### 3 Thermodynamisches Gleichgewicht und Nichtgleichgewicht

#### 3.1 Stationäre Plasmen

Überlässt man ein einmal erzeugtes Plasma sich selbst, so führen Energieverluste an die kältere Umgebung schließlich zum Erlöschen durch Rekombination der geladenen Teilchen. Dieses Erlöschen kann für kosmische Objekte wie unsere Sonne sehr langsam ablaufen; für Laborplasmen geschieht es nahezu augenblicklich (Kurzzeitplasma). Es ist deshalb nicht möglich, ein makroskopisches Plasma so wie ein Neutralgas in einem Gleichgewichtszustand mit einheitlicher Temperatur zu halten. Bestenfalls lässt sich über einen längeren Zeitraum ein stationärer Zustand aufrechterhalten (Langzeitplasma), wenn die Energieverluste durch ständige Energiezufuhr ausgeglichen werden. Das kann – wie schon die anfängliche Plasmaerzeugung – auf unterschiedliche Weise geschehen: durch chemische Reaktionen (z.B. Verbrennung), durch ohmsche Heizung beim Stromdurchgang, durch magnetische oder sonstige schnelle Kompression, durch elektromagnetische Strahlung (Mikrowellen, Laserstrahlung) oder durch schnelle Teilchenstrahlen. Die Energie kann auch durch Kernspaltungsreaktionen erzeugt werden, und in sehr heißen Plasmen, etwa im Sonneninneren, trägt die Energieerzeugung durch Kernfusion zur Aufrechterhaltung des Plasmazustands bei. Kosmische Objekte können außerdem durch Kontraktion

unter dem Einfluss der eigenen Schwerkraft Gravitationsenergie freisetzen.

Gleichgültig, auf welche Weise die Energiezufuhr erfolgt, mit der ein stationärer Plasmazustand aufrechterhalten wird: Der Aufheizprozess bevölkert unmittelbar niemals genau die Energiezustände wieder, die durch die Energieverluste an die Umgebung entvölkert werden, so dass die zugeführte Energieform durch die Elementarprozesse im Plasma passend umgewandelt werden muss. Ein Plasma (einschließlich des Strahlungsfeldes!) kann sich deshalb nicht im vollständigen thermodynamischen Gleichgewicht (VTG) befinden, in dem jeder einzelne Elementarprozess mit seinem Umkehrprozess im Gleichgewicht stehen muss („detailliertes Gleichgewicht“). Damit ist die Beschreibung eines Plasmas durch eine kleine Zahl einheitlicher thermodynamischer Zustandsgrößen nicht möglich, insbesondere ist „die“ Plasmatemperatur nicht definiert. Für jeden Energiefreiheitsgrad stellt sich vielmehr nach Maßgabe der ablaufenden Energietransferprozesse eine eigene Verteilungsfunktion ein, die vom Ort (und bei nichtstationären Plasmen zusätzlich von der Zeit) abhängt und im Allgemeinen im Rahmen eines so genannten Stoß-Strahlungs-Modells aus einem komplizierten gekoppelten System von Ratengleichungen berechnet werden müsste, dessen Aufstellung die (gewöhnlich nur unvollkommen vorhandene) detaillierte Kenntnis der Stoßquerschnitte für die elastischen und die (oben angeführten) inelastischen Stoßquerschnitte erfordert.

### 3.2 Thermodynamisches Nichtgleichgewicht

Als Beispiel für ein Nichtgleichgewichtsplasma kann eine stationäre Gasentladung dienen. Der Energieverlust durch Strahlung, Wärmeleitung, Konvektion und Diffusion wird in einer solchen Entladung durch die ohmsche Heizung eines Stroms in der Entladung kompensiert, der in einem elektrischen Feld  $E$  fließt, das von außen zwischen zwei Elektroden aufrechterhalten wird. Lassen wir die thermische Bewegung für den Augenblick außer Acht, so bewegt sich ein Ladungsträger (Masse  $m$ , Ladung  $q$ , Geschwindigkeit  $v$ ) in Richtung der elektrischen Kraft  $qE$ , die ihn beschleunigt. Die zeitliche Änderung seiner kinetischen Energie  $W = mv^2/2$  ist durch die Leistung der Kraft gegeben:  $dW/dt = v|q|E = (2W/m)^{1/2}|q|E$ . Wegen der kleinen Elektronenmasse geht nahezu die gesamte zugeführte Energie als kinetische Energie auf die Elektronen über, und zwar bevorzugt zunächst auf die Elektronen, die schon hohe Translationsenergie bzw. -geschwindigkeit haben. Atome und Ionen gewinnen aus dem elektrischen Feld dagegen keine Anregungs- und kaum kinetische Energie. In Niederdruckentladungen, bei Drücken von weniger als etwa 10 kPa, bildet sich deshalb ein heißes Elektronengas in einem kalten Gas aus Atomen und Ionen, denn die Anzahldichten der Plasmateilchen sind so gering, dass die Stoßraten nicht für einen effektiven Energieaustausch zwischen Elektronen und schweren Teilchen ausreichen. Dazu trägt vor allem auch bei, dass bei elastischen Stößen zwischen Teilchen sehr unterschiedlicher Masse grundsätzlich nur ein geringer Bruchteil der Gesamtenergie transferiert werden kann. Betrachtet man als typisches Beispiel den zentralen Stoß eines Elektrons (Masse  $m_e$ , Geschwindigkeit  $v$ ) mit einem anfangs ruhenden Ion (Masse  $m_i \gg m_e$ ), so findet man, dass lediglich der sehr kleine Bruchteil  $4 m_e/m_i$  der Elektronenenergie auf das Ion übertragen wird.

Bei Teilchen gleicher Masse würde bei einem solchen Stoß dagegen die gesamte kinetische Energie ausgetauscht. Deshalb ist es sehr wohl möglich, dass in der Niederdruckentladung (wie auch in anderen Plasmen niedriger Dichte) sowohl die Elektronen als auch die Schwerteilchen (Atome und Ionen) Maxwell-Verteilungen der Geschwindigkeiten aufweisen, dass diese aber deutlich verschiedene Temperaturparameter  $T_e$  und  $T_i$  haben. In diesem Fall spricht man von Elektronen- und Ionen- oder Schwerteilchen-Partialtemperaturen. Dabei bestimmt die Elektronentemperatur in einem solchen Plasma häufig auch noch den Ionisationszustand und die Anregungszustände der Atome und Ionen, wenn dafür die inelastischen Strahlungsprozesse gegenüber den Elektronenstoßprozessen vernachlässigbar sind.

### 3.3 Lokales thermodynamisches Gleichgewicht

In Hochdruckentladungen (Bogenplasmen unter Atmosphären- oder noch höherem Druck) und ebenso im Innern heißer kosmischer Objekte sind alle Teilchendichten und Stoßraten dagegen so hoch, dass ein starker Energietransfer durch Stöße zwischen allen Teilchenarten stattfindet. Dann kann sich ein Zustand ausbilden, der als lokales thermodynamisches Gleichgewicht (LTG) bezeichnet wird. Im LTG hat man an einem Ort  $r$  in einem im Vergleich zum Gesamtvolumen des Plasmas kleinen Volumenelement  $\Delta V$  eine einheitliche Temperatur  $T$ , die den Ionisationszustand (über die Saha-Eggert-Gleichung), die Maxwell-Verteilung der Teilchengeschwindigkeiten und die Boltzmann-Verteilung der Anregungsenergien, jedoch nicht die Energieverteilung im Strahlungsfeld, so bestimmt wie im (hypothetischen) VTG. Diese Temperatur ist jedoch, anders als im VTG, ortsabhängig,  $T = T(r)$ , und mit ihr ändern sich auch die einzelnen Teilchendichten. Die Ortsabhängigkeit stellt sich so ein, dass durch den kleinen Energietransport von einem Volumenelement zum nächsten insgesamt die vorgegebenen Randbedingungen erfüllt werden (etwa die von außen angelegte elektrische Spannung zwischen Elektroden sowie die vorgegebene Temperatur gekühlter Wände). Ändern sich diese Randbedingungen genügend langsam, kann sich auch ein zeitabhängiges LTG mit  $T = T(r, t)$  einstellen.

LTG kann nur vorliegen, wenn sich die Volumenelemente  $\Delta V$  geeignet wählen lassen. Einerseits müssen sie so klein sein, dass die Gradienten von Temperatur und Dichten in ihnen vernachlässigt werden können, andererseits müssen sie immer noch sehr viele, miteinander wechselwirkende Teilchen aller Sorten enthalten, d.h., ihre linearen Abmessungen müssen deutlich größer sein als alle mittleren freien Weglängen (zwischen zwei aufeinander folgenden Stößen) für die Stoßprozesse, die für die Gleichgewichtseinstellung relevant sind. Offenbar sind diese Kriterien bei hohen Drücken eher erfüllt als bei niedrigen. Lassen sie sich wegen der Randbedingungen gar nicht erfüllen, z.B. weil diese zu steile Temperaturgradienten erfordern, kann der Plasmazustand nur mithilfe komplizierter Systeme kinetischer Gleichung beschrieben werden. Das LTG ist deshalb zwar ein im Vergleich zum VTG komplizierter Zustand, aber es ist immer noch sehr viel einfacher (und wird aus diesem Grunde vielfach in Experimenten angestrebt) als der allgemeine Nichtgleichgewichtszustand eines Plasmas.

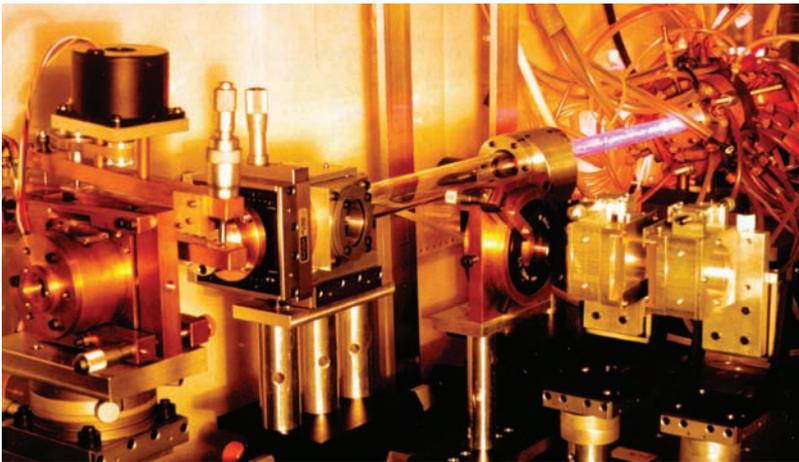
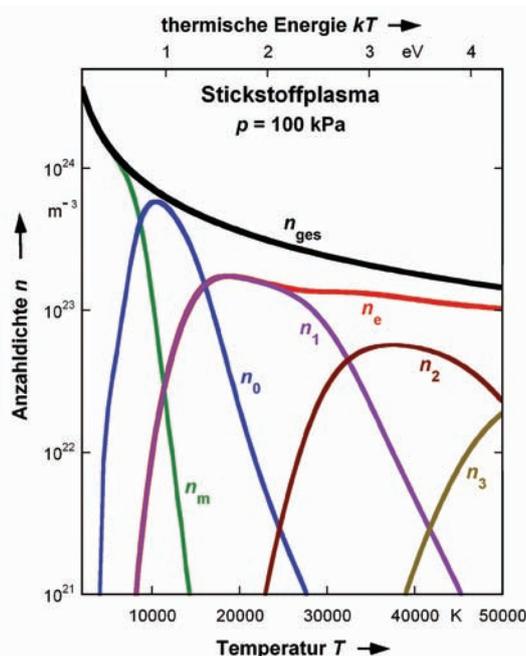


Bild 2:  
Laserspektroskopie an einem wandstabilisierten Wasserstoff-Bogenplasma der PTB. Mit einem Plasmatbrenner, wie er rechts oben im Bild zu sehen ist, lassen sich bei Atmosphärendruck stationäre LTG-Plasmen mit Temperaturen im Bereich von  $10^4$  K und Elektronendichten im Bereich von  $10^{23}$   $m^{-3}$  erzeugen und über viele Stunden stabil betreiben.

#### 4 Spektroskopische Plasmatemperaturbestimmung

Die LTG-Temperatur bezieht sich, wie gesagt, nur auf die materiellen Plasmateilchen, nicht auf das Strahlungsfeld. Die Strahlung von LTG-Plasmen ist nicht die Hohlraumstrahlung des VTG. Sie folgt nicht dem Planck-Gesetz, sondern hängt außer von der Temperatur von den Dichten der Atome, Ionen und Elektronen sowie deren detaillierter quantenmechanischer Struktur ab und enthält daher sehr viel mehr Informationen über das Plasma als die materialunabhängige Hohlraumstrahlung. Die spektrale Messung der vom Plasma emittierten Strahlung bietet daher die meistgenutzte (und für kosmische Objekte gewöhnlich einzige) Möglichkeit der störungsfreien Plasmadiagnostik. So kann man allein aus dem Auftreten der Spektrallinien von Ionen im gemessenen Spektrum eine Abschätzung der Temperatur erhalten.



Zur Temperaturmessung nutzen kann man auch das Intensitätsverhältnis zweier Spektrallinien desselben Atoms oder Ions, das Intensitätsverhältnis von Linien- zu Kontinuumsstrahlung oder die Intensität der Kontinuumsstrahlung. Diese Intensitäten und Intensitätsverhältnisse hängen aber in verhältnismäßig komplizierter Weise zum Teil auch über die Teilchendichten von der Temperatur ab. Im Allgemeinen wird man sich deshalb nach Möglichkeit nicht auf eine Messmethode allein verlassen, sondern zum Beispiel die Intensitätsverhältnisse mehrerer Paare von Spektrallinien nutzen, um zumindest in begrenztem Umfang sicher zu sein, dass das zur Interpretation der Messergebnisse vorausgesetzte LTG auch tatsächlich vorliegt.

##### 4.1 Doppler-Verbreiterung von Emissionslinien

Einen direkteren Zugang jedenfalls zur Schwer- teilchentemperatur (die im LTG mit der Plasmatemperatur identisch ist) bietet die Messung der Doppler-Verbreiterung von Spektrallinien, die von Atomen oder Ionen emittiert werden. Emittiert ein ruhendes Atom oder Ion beim Übergang von einem oberen Energieniveau  $E_o$  zu einem unteren Energieniveau  $E_u$  eine spektral scharfe Spektrallinie der Frequenz  $\nu_0 = (E_o - E_u)/h$ , so ist diese um  $\nu_0 v_x/c$  auf  $\nu_0 (1 + v_x/c)$  verschoben, wenn sich das Teilchen mit der Geschwindigkeitskomponente  $v_x$  auf den Beobachter zu bewegt (Doppler-Verschiebung). Wird die Linie von vielen Teilchen emittiert, deren Geschwindigkeitskomponenten gemäß einer Wahrscheinlichkeitsdichte  $f(v_x)$  verteilt sind, beobachtet man ein verbreitertes Spektrallinienprofil  $P(\nu) \propto f[c(\nu - \nu_0)/\nu_0]$ , das direkt die

Bild 3:  
Temperaturabhängigkeit der Anzahldichten  $n$  der verschiedenen Teilchenarten in einem Stickstoffplasma bei Atmosphärendruck von  $10^5$  Pa ( $n_m$  Moleküle,  $n_0$  Atome,  $n_1, n_2, n_3$  einfach, zweifach und dreifach geladene Ionen,  $n_e$  Elektronen,  $n_{ges}$  Gesamtdichte)

Geschwindigkeitsverteilung widerspiegelt und damit auch zu überprüfen erlaubt, ob tatsächlich eine Maxwell-Verteilung vorliegt. Für diesen Fall wird das Linienprofil für Teilchen der Masse  $m$  mit der Temperatur  $T$  das verbreiterte, gaußförmige Doppler-Profil

$$P(\nu) \propto \exp \left[ - \left( \frac{\nu - \nu_0}{\Delta \nu_D} \right)^2 \right],$$

dessen charakteristische Breite

$\Delta \nu_D = \nu_0 \sqrt{2kT/(mc^2)}$  von der Temperatur abhängt und deshalb zu deren Bestimmung genutzt werden kann. Voraussetzung für eine einfache Temperaturmessung auf diese Weise ist allerdings, dass der Doppler-Verbreiterung keine weiteren Linienverbreiterungsprozesse überlagert sind, die das Linienprofil merklich modifizieren, bzw. dass diese so gut bekannt sind, dass ihre Effekte separiert werden können. Unvermeidlich ist die natürliche Linienverbreiterung aufgrund der endlichen Lebensdauer angeregter atomarer Energiezustände, die aber meist vernachlässigbar ist und ansonsten berücksichtigt werden kann. Dazu kommt im Plasma noch die so genannte Stark-Verbreiterung aufgrund von Störungen der atomaren Zustände durch das fluktuierende mikroskopische elektrische Feld der freien Elektronen und Ionen, die bei genügend hoher Elektronendichte zu erheblicher Modifikation des Linienprofils führt.

#### 4.2 Thomson-Streuung von Laserstrahlung

Ein Nachteil aller „passiver“ spektroskopischer Messmethoden ist, dass sie immer in irgendeiner Form über die Verhältnisse längs der Sichtlinie mitteln. Das Signal enthält deshalb im Allgemeinen Strahlungsanteile aus Plasmabereichen unterschiedlicher Temperatur und Dichten. Die Strahlung wird zudem durch den Strahlungstransport im Plasma modifiziert (Absorption und Reemission der Photonen), bevor sie nach außen abgestrahlt wird.

Dieser Nachteil kann durch geeignete „aktive“ Messmethoden vermieden werden, bei denen das Plasma gezielt geringfügig gestört und seine „Antwort“ darauf registriert wird. Eine Messmethode dieser Art für die Elektronentemperatur, die insbesondere für magnetisch eingeschlossene Kernfusionsplasmen, aber auch für

viele andere Plasmen verwendet wird, nutzt die Thomson-Streuung von Laserstrahlung an freien Elektronen. Im elektrischen Feld einer linear polarisierten elektromagnetischen Welle der Frequenz  $\nu_0$  schwingt ein zunächst ruhendes Elektron mit derselben Frequenz und bildet so einen schwingenden Dipol, der Strahlung mit  $\nu_0$  auch in andere Richtungen  $e_s$  emittiert als die Einfallrichtung  $e_0$  der Welle: Die einfallende Welle wird gestreut. Der Thomson-Streuquerschnitt (Verhältnis der gesamten gestreuten Strahlungsleistung zur einfallenden Bestrahlungsstärke) ist mit rund  $10^{-28} \text{ m}^2$  allerdings klein, so dass nur mit intensiver, praktisch monochromatischer Strahlung, wie sie von Lasern erzeugt wird, messbare Streusignale erreicht werden können.

Bei der Thomson-Streuung an Plasmaelektronen muss noch deren thermische Geschwindigkeit  $v$  berücksichtigt werden, die sowohl für die einfallende als auch für die gestreute Strahlung zu einer Doppler-Verschiebung führt:

$\nu_s - \nu_0 = \nu_0 (e_s - e_0) \cdot v/c$ . Ganz analog zum oben diskutierten Fall atomarer Emissionslinien gibt deshalb das Doppler-Profil der Streustrahlung direkt die Verteilungsfunktion der Elektronengeschwindigkeit wieder. Bei einer Maxwell-Verteilung kann die Elektronentemperatur aus der Breite des dann vorliegenden Gauß-Profiles bestimmt werden.

#### 5 Literaturhinweise

Dieser kurze Beitrag konnte Fragen der Plasmaphysik nur in sehr begrenztem Umfang ansprechen. Eine umfangreichere Einführung mit Literaturhinweisen findet man in:

*J. Seidel* und *B. Wende*: Plasmen. Kapitel 2 in *Bergmann · Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. 5: Vielteilchensysteme* (Hrsg. *W. Raith*). Walter de Gruyter, Berlin, New York 1992.

Detaillierte Informationen (in Englisch) zu allen „klassischen“ Methoden der Plasmadiagnostik geben die insgesamt 15 Kapitel verschiedener Autoren in:

*W. Lochte-Holtgreven* (Hrsg.): *Plasma Diagnostics*. North-Holland, Amsterdam 1968.

Zu Kernfusionsplasmen sei verwiesen auf:

*U. Schumacher*: *Fusionsforschung – Eine Einführung*. Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt 1993, und

*J. Raeder* et al.: *Kontrollierte Kernfusion*. Teubner Studienbücher Physik, Stuttgart 1981.

# Neudefinition der Basiseinheit Kelvin

**Bernd Fellmuth<sup>1</sup>, Wolfgang Buck<sup>2</sup>, Joachim Fischer<sup>3</sup>,  
Christof Gaiser<sup>4</sup>, Joachim Seidel<sup>5</sup>**

## 1 Das Kelvin, der Wassertripelpunkt und die Boltzmann-Konstante

Die Basiseinheit Kelvin der intensiven thermodynamischen Zustandsgröße Temperatur ist seit 1954 wie folgt definiert: Das Kelvin, die Einheit der thermodynamischen Temperatur, ist der 273,16te Teil der thermodynamischen Temperatur des Tripelpunktes des Wassers [1]. Diese Definition leitet die Temperatureinheit aus einer eher zufällig ausgewählten Materialeigenschaft ab. Bei der praktischen Realisierung der Einheit sind damit Einflüsse der Isotopenzusammensetzung (seit 2005 festgelegt, s. [2]) und der Reinheit des verwendeten Wassers von wesentlicher Bedeutung [2]. Hierdurch sind die Langzeitstabilität jeder einzelnen Realisierung und die exakte Übereinstimmung verschiedener Realisierungen gefährdet.

Das *Comité International des Poids et Mesures* (CIPM), das höchste Gremium der Internationalen Meterkonvention zwischen den Sitzungen der Generalkonferenz, hat deshalb im Jahre 2005 den metrologischen Staatsinstituten empfohlen, für das Kelvin, wie auch für das Kilogramm, das Ampere und das Mol, geeignete Vorschläge vorzulegen, damit diese vier Basiseinheiten auf der Generalkonferenz im Jahre 2011 gemeinsam neu definiert werden können [3]. Ziel ist es, die Basiseinheiten künftig mit Hilfe von Naturkonstanten zu definieren und sie damit unabhängig von physikalischen Maßverkörperungen, sog. Artefakten, oder speziellen Messvorschriften zu machen. Da die thermodynamische Temperatur  $T$  in allen fundamentalen Gesetzen stets in der Kombination  $kT$  als „thermische Energie“ auftritt, ist die Boltzmann-Konstante  $k$  die festzulegende Naturkonstante.

Dabei muss man sich darüber im Klaren sein, dass die Boltzmann-Konstante (die im Übrigen von Boltzmann selbst nie verwendet, sondern erst von Planck eingeführt und so benannt wurde) keine wirkliche Naturkonstante von der Art etwa der Feinstrukturkonstanten oder der elektrischen Elementarladung ist, sondern lediglich ein Skalenfaktor, dessen Bestimmung im Rahmen des gegenwärtigen Internationalen Einheitensystems (SI) überhaupt erst deshalb nötig ist, weil dieses das Kelvin als Basiseinheit

mit Hilfe des Wassertripelpunktes unabhängig von den anderen Basiseinheiten (insbesondere Meter, Sekunde und Kilogramm) definiert. Implizit wird dadurch nämlich für die thermische Energie  $kT$  eine zusätzliche eigene Einheit neben dem Joule (definiert als die Arbeit 1 Newton  $\times$  1 Meter), der SI-Einheit der Energie, eingeführt. (Diese zusätzliche Einheit hat keine eindeutig vereinbarte Bezeichnung. Verwirrend ist dabei, dass man häufig die mechanische Energie auch in Newtonmetern, Wärmeenergie und chemische Energie, die direkt mit  $kT$  in Beziehung stehen, in der SI-Einheit Joule sowie elektrische und magnetische Energie in Wattsekunden angibt.) Das macht es erforderlich, das Verhältnis der beiden Energieeinheiten experimentell zu bestimmen, damit auch die thermische Energie  $kT$  in der SI-Einheit angegeben und mit anderen Energieformen verglichen werden kann, etwa der kinetischen Teilchenenergie  $mv^2/2$  oder der Photonenenergie  $h\nu$ . Die unbefriedigende Situation, dass das SI zwei unabhängige Energieeinheiten einführt, wird in Zukunft vermieden, wenn die Temperatureinheit Kelvin durch Festlegung des Wertes der Boltzmann-Konstanten direkt auf die Energieeinheit Joule zurückgeführt wird (ähnlich wie seit 1983 die Längeneinheit Meter durch Festlegung des Wertes der Lichtgeschwindigkeit auf die Zeiteinheit Sekunde).

Allgemein sollten bei der Neudefinition von Basiseinheiten folgende Richtlinien beachtet werden [4]: Es besteht derzeit keine Notwendigkeit, die Struktur des internationalen Einheitensystems zu verändern und andere Einheiten als Basiseinheiten zu wählen. Erklärtes Ziel dabei ist, das gegenwärtige, weltweit vereinbarte Einheitensystem nicht in Frage zu stellen. Das Kelvin sollte also nicht aus diesem System verschwinden. Eine neue Definition sollte sowohl für die tägliche Anwendung in Entwicklung und Produktion als auch für die physikalische Grundlagenforschung von Nutzen sein. Schließlich sollte keine Diskontinuität in der Größe der Einheit entstehen, um Rekalibrierungen und Umrechnungen zu vermeiden. Die Unsicherheit des Wertes der zu verwendenden Naturkonstanten sollte somit in der gleichen Größenordnung liegen wie die Unsicherheit bei der Realisierung der bisherigen Definition.

<sup>1</sup> Dr. Bernd Fellmuth, Leiter der Arbeitsgruppe „Grundlagen der Thermometrie“

E-Mail: bernd.fellmuth@ptb.de

<sup>2</sup> Dr. Wolfgang Buck, Leiter der Abteilung „Temperatur und Synchrotronstrahlung“

E-Mail: wolfgang.buck@ptb.de

<sup>3</sup> Dr. Joachim Fischer, Leiter des Fachbereichs „Temperatur“

E-Mail: joachim.fischer@ptb.de

<sup>4</sup> Christof Gaiser, Arbeitsgruppe „Grundlagen der Thermometrie“

E-Mail: christof.gaiser@ptb.de

<sup>5</sup> Dr. Joachim Seidel, Leiter des Fachbereichs „Detektorradio-metrie“

E-Mail: joachim.seidel@ptb.de

Der derzeit international akzeptierte Wert von  $1,380\,6505 \cdot 10^{-23}$  J/K für die Boltzmann-Konstante wurde 2005 zusammen mit den neuesten Werten der anderen Naturkonstanten veröffentlicht [5] und hat eine relative Standardunsicherheit von  $1,8 \cdot 10^{-6}$ . Dieser Wert und seine Unsicherheit beruhen im Wesentlichen auf nur einer Messung der Gaskonstanten  $R$  mit Hilfe der akustischen Gasthermometrie am amerikanischen National Institute of Standards and Technology (NIST) im Jahre 1988. Die relative Unsicherheit von  $1,7 \cdot 10^{-7}$  der Avogadro-Konstanten  $N_A$ , die zur Umrechnung auf die Boltzmann-Konstante nach  $k = R/N_A$  benötigt wird, ist hierbei vernachlässigbar. Dieser Zustand mit nur einer einzigen genauen Messung wird nicht als ausreichende Basis für eine Festlegung des Zahlenwerts angesehen. Deshalb wurden auf zwei Workshops in der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) in Berlin mit den Experten aller wichtigen Metrologie-Institute ein Konzept diskutiert und ein Zeitplan erarbeitet, um bis 2011 einen auf mehrere unterschiedliche Methoden abgestützten zuverlässigen neuen Wert von  $k$  zu erhalten [6]. Die dafür ins Auge gefassten Methoden werden im Folgenden mit den zu erwartenden Unsicherheiten dargestellt.

Da die mittlere mikroskopische thermische Energie  $kT$  nicht direkt experimentell zugänglich ist, müssen zur Bestimmung von  $k$  am Tripelpunkt von Wasser makroskopische Größen gemessen werden, deren Temperaturabhängigkeit mit der thermischen Energie eindeutig theoretisch beschreibbar korreliert ist [7]. Tabelle 1 gibt einen Überblick über derartige Abhängigkeiten, deren Anwendung Primärthermometrie genannt wird. Das Messprinzip basiert in allen Fällen darauf, dass die thermodynamische Temperatur nur mit anderen messbaren Größen und bekannten Konstanten in Verbindung steht. Für Gase ist die thermische Energie proportional zur mittleren kinetischen Energie der Atome oder Moleküle, aus denen das Gas besteht. In einem abgeschlossenen Volumen  $V$  ist diese Energie für den Druck  $p$  des Gases verantwortlich. Dieser Zusammenhang wird bei vernachlässigbarer Wechselwirkung zwischen den Teilchen durch die Zustandsgleichung des idealen Gases beschrieben. Das auf diesem Gesetz beruhende Thermometer ist das klassische Gasthermometer, von dem es heute mehrere Modifikationen gibt. Die günstigste Variante mit konstantem Volumen, bei der die exakte Bestimmung der effektiven Gasmenge problematisch ist, hat für absolute Messungen eine zu große Unsicherheit. Stattdessen kann die sich mit der Temperatur ändernde Dichte eines Gases über die damit verbundene Änderung der Dielektrizitätskonstanten (DCGT) oder des Brechungsindex (QSCR, RIGT) ermittelt werden. Auch

die Schallgeschwindigkeit  $u_0$  in einem Gas ist temperaturabhängig und kann im akustischen Gasthermometer (AGT) als Temperaturindikator benutzt werden. Die kinetische Energie der Gasteilchen kann auch mit Laserspektroskopie aus der Doppler-Verbreiterung von Absorptionslinien (DBT) bestimmt werden. Verwendet man die Leitungselektronen eines metallischen Widerstandsmaterials als „Messsubstanz“, eignet sich das elektrische Johnson-Rauschen (JNT) nach der Nyquist-Formel zur Thermometrie. Schließlich emittiert ein isothermer Hohlraum, in dem die Lichtquanten mit den Wänden im thermischen Gleichgewicht sind, Strahlung, die integriert über alle Wellenlängen nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz durch das Gesamtstrahlungsthermometer (TRT) und spektral aufgelöst nach dem Planck'schen Strahlungsgesetz durch das spektrale Strahlungsthermometer (SRT) gemessen wird. In Tabelle 1 sind auch die derzeit erreichten sowie die mittelfristig zu erwartenden Unsicherheiten für die Bestimmung von  $k$  aufgeführt. Eine kompakte Darstellung aller gängigen Methoden findet sich in dem Übersichtsartikel [7].

## 2 Die Gasthermometrie

In einem Gas hängen eine Reihe von Messgrößen von der Temperatur ab. Da die Gesetzmäßigkeiten in der Regel für ideale Gase abgeleitet sind und die Wechselwirkung zwischen den Gasteilchen durch Virialkoeffizienten berücksichtigt wird, welche für die Genauigkeitsanforderungen an  $k$  nicht ausreichend exakt bekannt sind, werden die Messungen durch Extrapolation auf verschwindenden Druck oder verschwindende Dichte so durchgeführt, dass die Näherung des idealen Gases genügt.

### 2.1 Akustische Gasthermometrie (AGT)

Der derzeit international akzeptierte Wert für die Boltzmann-Konstante wurde, wie erwähnt, am NIST mit AGT erhalten. Zur Bestimmung von  $k$  wurde die Schallgeschwindigkeit eines Gases (hier das Edelgas Argon) bei der Temperatur des Wassertripelpunktes mit einem Kugelresonator (Bild 1) ermittelt und  $k$  aus der entsprechenden Formel in Tabelle 1 berechnet, wobei man  $R$  durch  $kN_A$  ersetzt. Die Schallgeschwindigkeit  $u_0$  für den idealen Fall erhält man durch Messung bei verschiedenen Drücken und Extrapolation auf verschwindenden Druck.

Kugelresonatoren, in die das Messgas gefüllt wird und die auf der Temperatur des Wassertripelpunktes gehalten werden, sind jetzt auch in anderen Instituten im Einsatz [6]. Eine Unsicherheitskomponente ist die Inhomogenität der Temperatur über das gesamte Thermometervolumen. Die Schallgeschwindigkeit wird durch die Untersuchung der Resonanzen akustischer

**Tabelle 1:**

Übersicht über die primären Thermometer, die für die Bestimmung der Boltzmann-Konstante in Frage kommen, mit den gegenwärtigen und den mittelfristig zu erwartenden relativen Unsicherheiten.

| Methode   | Physikalisches Gesetz   | Relative Standardunsicherheit |   |
|---|---|-------------------------------|---|
|   |   | gegenwärtig                   | mittelfristig                           |
| Akustisches Gas-thermometer (AGT)               | $u_0 = \sqrt{\frac{\gamma_0 RT}{M}}$  | $2 \cdot 10^{-6}$             | $1 \cdot 10^{-6}$                       |
| Dielektrizitätskonstanten-Gasthermometer (DCGT) | $p = kT \frac{(\epsilon - \epsilon_0)}{\alpha_0}$   | $15 \cdot 10^{-6}$            | $1 \cdot 10^{-6}$ bis $2 \cdot 10^{-6}$ |
| Gesamtstrahlungsthermometer (TRT)               | $L = \frac{2\pi^4}{15c_0^2 h^3} (kT)^4$   | $32 \cdot 10^{-6}$            | $10 \cdot 10^{-6}$                      |
| Spektrales Strahlungsthermometer (SRT)          | $L_\nu = \frac{2h}{c_0^2} \nu^3 \left[ \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1 \right]^{-1}$ |                               | $50 \cdot 10^{-6}$                      |
| Johnson-Rauschthermometer (JNT)                 | $\langle U^2 \rangle = 4kTR_{el} \Delta\nu$   |                               | $10 \cdot 10^{-6}$                      |
| Quasi-sphärische Hohlraumresonatoren (QSCR)     | $p = kT \frac{(n^2 - 1)\epsilon_0}{\alpha_0}$   | $20 \cdot 10^{-6}$            | $10 \cdot 10^{-6}$                      |
| Brechungsindex-Gasthermometer (RIGT)            | $p = kT \frac{(n^2 - 1)\epsilon_0}{\alpha_0}$   | $300 \cdot 10^{-6}$           | $30 \cdot 10^{-6}$                      |
| Doppler-Verbreiterungsthermometer (DBT)         | $\Delta\nu_D = \sqrt{\frac{2kT}{mc_0^2}} \nu_0$   | $200 \cdot 10^{-6}$           | $10 \cdot 10^{-6}$                      |

- $T$  Temperatur
- $u_0$  Schallgeschwindigkeit im Grenzfall verschwindenden Drucks und sehr niedriger Frequenz
- $\gamma_0 = c_p/c_v$  Verhältnis der spezifischen Wärmen
- $M$  Mol-Masse des Gases
- $R$  molare Gaskonstante
- $p$  Druck
- $k$  Boltzmann-Konstante
- $\epsilon$  Permittivität (Dielektrizitätskonstante)
- $\epsilon_0$  elektrische Feldkonstante
- $\alpha_0$  statische elektrische Polarisierbarkeit
- $L$  (Gesamt-)Strahlendichte
- $L_\nu$  spektrale Strahlendichte
- $c_0$  Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
- $h$  Plancksches Wirkungsquantum
- $\nu$  Frequenz
- $\langle U^2 \rangle$  mittlere quadratische Rauschspannung
- $R_{el}$  elektrischer Widerstand
- $n$  Brechungsindex (Brechzahl)
- $\Delta\nu_D$  Doppler-Breite einer Spektrallinie der Frequenz  $\nu_0$
- $m$  Atom- oder Molekülmasse

Wellen bestimmt. Die Resonatorabmessungen wurden am NIST durch Füllung mit hochreinem Quecksilber bekannter Dichte ermittelt. Künftig soll der Resonator mit Hilfe von Mikrowellen-Resonanzen ausgemessen werden, um die Abhängigkeit von der Quecksilberdichte zu vermeiden. Allerdings erfordert das, die Skintiefe genügend genau zu bestimmen. Außer aus dem Anschluss an die Tripelpunkttemperatur und der Bestimmung der Resonatorabmessungen resultieren wesentliche Unsicherheitskomponenten aus der Abhängigkeit der Molmasse von der Isotopenzusammensetzung, der Reinheit des Messgases, der Extrapolation auf verschwindenden Druck und der Position der Schallgeber und -empfänger. Durch Verwendung von Helium als Messgas kann die Unsicherheit reduziert werden, da dessen Molmasse sehr genau bekannt und die Zahl der relevanten Parameter in der Virialentwicklung klein ist. Mit der gegenwärtigen Messtechnik sollte bei diesem Verfahren eine Unsicherheit von  $1 \cdot 10^{-6}$  erreichbar sein.

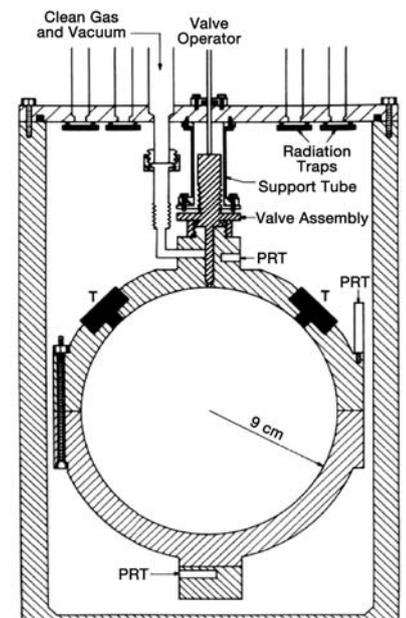


Bild 1: Am NIST wurde mit diesem AGT der bislang genaueste Wert von  $k$  ermittelt. (PRT: Platin-Widerstandsthermometer)

## 2.2 Dielektrizitätskonstanten- Gasthermometrie (DCGT)

Der Verwendung der Zustandsgleichung des idealen Gases und damit des klassischen Gasthermometers konstanten Volumens zur Bestimmung von  $k$  sind dadurch Grenzen gesetzt, dass sich die erreichbaren Unsicherheiten bei der Gasmengenbestimmung nicht weit genug reduzieren lassen. Als Ausweg bietet sich an, die Dielektrizitätskonstante oder den Brechungsindex des Messgases zu verwenden, weil diese beiden Messgrößen eine direkte Information über die Gasdichte liefern. Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante von Helium wird in der Thermometrie bei tiefen Temperaturen schon seit längerem benutzt und ist, verglichen mit der Messung des Brechungsindex, das ausgereiftere und eher Erfolg versprechende Verfahren mit den weitaus kleineren Unsicherheiten.

Für ein ideales Gas ist die Dielektrizitätskonstante gegeben durch  $\epsilon = \epsilon_0 + \alpha_0 \cdot N/V$ , wobei  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante,  $\alpha_0$  die statische elektrische Polarisierbarkeit der Gasatome und  $N/V$  deren Teilchenzahldichte sind. Durch Kombination mit der Zustandsgleichung bekommt man als Zusammenhang zwischen Druck und Dielektrizitätskonstante  $p = kT(\epsilon - \epsilon_0)/\alpha_0$ . Der Hauptunsicherheitsbeitrag kam bis vor kurzem von  $\alpha_0$  von Helium. Große Fortschritte bei dessen Ab-initio-Berechnung, deren Unsicherheit in den letzten Jahren deutlich unter  $1 \cdot 10^{-6}$  reduziert werden konnte, haben das DCGT erst konkur-

renzfähig gemacht. Sehr kritisch ist allerdings, dass man ein  $\epsilon$  bestimmen muss, dessen Wert ganz nahe bei Eins liegt. Um  $k$  auf  $1 \cdot 10^{-6}$  angeben zu können, muss  $\epsilon$  mit einer Unsicherheit von  $1 \cdot 10^{-9}$  gemessen werden. Das ist auch bei der heute verfügbaren Technik nicht über absolute Kapazitätsmessungen möglich. Deshalb wird das Experiment in der PTB (Bild 2) mit zwei identischen Kondensatoren durchgeführt, die gemeinsam auf der Temperatur des Wassertripelpunktes gehalten werden. Die Kammer, die den Messkondensator  $C$  enthält, wird mit Helium gefüllt und  $\epsilon$  aus der relativen Änderung  $(C - C_0)/C_0$  abgeleitet ( $C_0$  ist die Kapazität bei verschwindendem Druck). Der Referenzkondensator befindet sich im Vakuum und wird zum Brückenabgleich genutzt. Auch eine solche vergleichende Anordnung stellt extreme Anforderungen an die Kapazitätsmessung und erfordert eine neu zu entwickelnde Messtechnik.

Aus der Steigung von  $\epsilon$  als Funktion von  $p$  wird durch Extrapolation zum Druckwert Null schließlich  $k$  ermittelt. Eine erhebliche Fehlerquelle bei dieser Messung ist die Deformation des Messkondensators durch den Gasdruck auf Grund der Kompressibilität des Kondensatormaterials. Dieses Problem soll durch ein spezielles Design der Kondensatoren und die interferometrische Kontrolle der Längenänderung gelöst werden. Auch die Druckmessung muss durch den Einsatz neuer Drucknormale bis an die Grenzen des Machbaren verbessert werden. Die Abschätzung aller Unsicherheitsfaktoren lässt

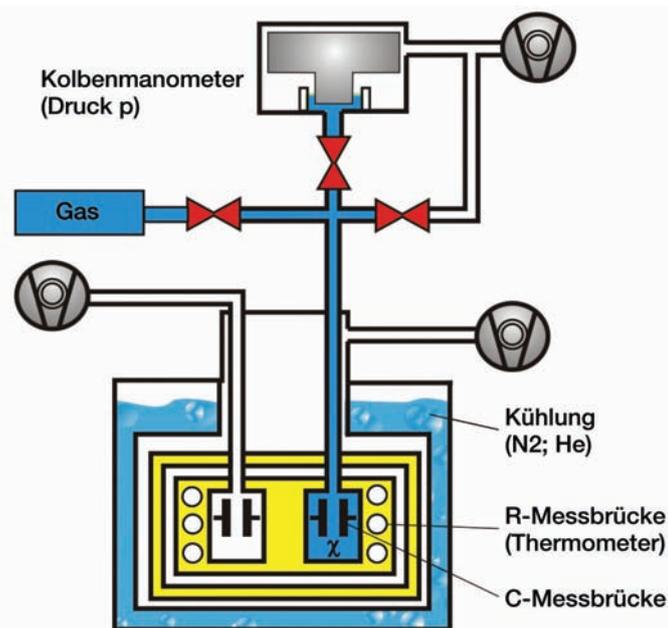


Bild 2:  
Zentrales Element der an der PTB eingesetzten DCGT-Apparatur ist der Thermometerblock (links), der den Mess- und den Referenzkondensator enthält. Im Prinzipbild (rechts) sind die beiden identischen Kondensatoren zu erkennen, die auf derselben Temperatur (hier bei tiefen Temperaturen, später am Wassertripelpunkt) gehalten werden.

eine mit der akustischen Thermometrie vergleichbare Gesamtunsicherheit von etwa  $1 \cdot 10^{-6}$  erwarten. Diese Abschätzung wird durch die Ergebnisse gestützt, die vor kurzem bei der Aufstellung einer neuen DCGT-Skala im Temperaturbereich von 2,4 K bis 26 K erzielt wurden [6].

### 3 Die Strahlungsthermometrie

Die Strahlungsthermometrie basiert auf der emittierten Strahlungsleistung eines Schwarzen Körpers, die unabhängig von Material und Form nur von der Temperatur und Naturkonstanten abhängt. Primäre Thermometrie, wie sie zur Bestimmung von  $k$  am Wassertripelpunkt erforderlich ist, setzt eine absolute Bestimmung der Strahlungsleistung voraus. Das heißt, dass die Flächen der Aperturblenden und deren Abstand sowie der Emissionsgrad des Schwarzen Körpers unabhängig ermittelt werden müssen. Misst man die spektrale Strahlungsleistung, wird das Planck'sche Strahlungsgesetz (SRT in Tabelle 1) verwendet, bei der über alle Wellenlängen integrierten Gesamtstrahlungsleistung (Bild 3) das Stefan-Boltzmann-Gesetz (TRT in Tabelle 1).

Für die absolute radiometrische Messung wird ein elektrisches Substitutionsradiometer eingesetzt, bei dem die in einem Empfängerhohlraum absorbierte Strahlung dessen Temperatur erhöht. Wenn dieser Empfänger im verwendeten Wellenlängenbereich möglichst „schwarz“ ist, d.h. einen Emissionsgrad sehr nahe bei Eins besitzt, erreicht man die geringste Unsicherheit. In einer zweiten Messung wird bei geschlossener

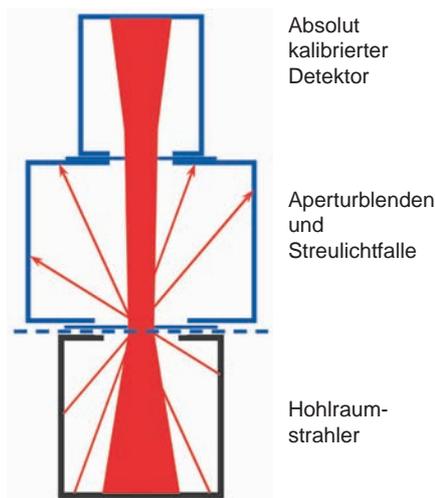


Bild 3: Das Gesamtstrahlungsthermometer basiert auf dem Zusammenhang zwischen emittierter Strahlungsleistung eines Schwarzen Körpers (Hohlraumstrahler) und seiner Temperatur, der unabhängig von Material und Form nur durch Naturkonstanten bestimmt ist. Um es als primäres Thermometer nutzen zu können, gilt es, die Flächen der Aperturblenden und deren Abstand sowie den Emissionsgrad des Schwarzen Körpers unabhängig zu ermitteln.

Eingangsapertur dieselbe Temperaturerhöhung durch elektrische Heizleistung erzeugt, die sich aus dem Produkt von Heizstrom und angelegter Spannung sehr genau bestimmen lässt. Um die benötigte Empfindlichkeit zu erreichen, muss die Wärmekapazität des Hohlraums möglichst klein sein. Dies erreicht man durch Kühlung auf Temperaturen in der Nähe der Siedetemperatur von flüssigem Helium (4,2 K). Man nennt diese absoluten Empfänger deshalb Kryoradiometer.

Die heute erreichte relative Unsicherheit dieser Detektoren liegt bei einigen  $10^{-5}$ . Das National Physical Laboratory in Teddington bei London erwartet mit einem speziellen Gesamtstrahlungsthermometer, dem „Absolute Radiation Detector“, der derzeit entwickelt wird, eine Unsicherheit von  $2 \cdot 10^{-5}$  für die Stefan-Boltzmann-Konstante  $\sigma$ , was eine Unsicherheit für  $k$  von  $5 \cdot 10^{-6}$  bedeuten würde. Dies dürfte aufgrund von Beugungs- und Streulichtanteilen nur schwer zu unterbieten sein.

Der Vorteil der SRT besteht darin, dass mit einem Bandpassfilter ein Spektralbereich ausgewählt werden kann, innerhalb dessen sich die Absorption und die anderen optischen Eigenschaften des Hohlraumempfängers sehr genau bestimmen lassen. Da aber nur ein Teil des emittierten Spektrums gemessen wird, ist die Intensität im Detektor geringer als bei der TRT. Außerdem muss die Durchlasskurve des Filters außerordentlich genau vermessen werden. Es ist deshalb nicht zu erwarten, dass die relative Standardunsicherheit auch bei größter experimenteller Sorgfalt weiter als auf einige  $10^{-5}$  gedrückt werden kann.

### 4 Die Rauschthermometrie

Auch durch die Beobachtung von statistischen oder Quanteneffekten kann die Temperatur eines Objekts bestimmt werden. Angewandt in der Thermometrie wird schon seit vielen Jahren die Rauschthermometrie (JNT), die mit Hilfe der Nyquist-Formel (Tabelle 1) die Temperatur aus dem mittleren Quadrat der Rauschspannung bestimmt, die an einem elektrischen Widerstand abfällt. Als Parameter müssen der elektrische Widerstandswert der Probe am Wassertripelpunkt und die Bandbreite der Messelektronik genau ermittelt werden. Da es sich um eine Messmethode handelt, deren Statistik sich mit der Messzeit verbessert, ergeben sich hohe Ansprüche an die Langzeitstabilität der Apparatur und an die Unempfindlichkeit gegenüber Störsignalen aus der Umgebung.

Die Rauschthermometrie ist bisher bei sehr tiefen und sehr hohen Temperaturen gut etabliert. Bei hohen Temperaturen nutzt sie die dort größeren Messsignale und ist somit weniger anfällig gegen Störungen. Bei tiefen Temperaturen kann man hochempfindliche supraleitende

Detektoren einsetzen und die kleinen Signale mit ausreichender Dynamik nachweisen. Im Bereich um den Wassertripelpunkt muss man zu besonderen elektronischen Schaltungen wie alternierend schaltenden digitalen Korrelatoren und zum Vergleich mit bekannten Referenzrauschquellen greifen, um Verstärkung und Bandbreite stabil zu halten und den Einfluss von Driften und Empfänger- und Leitungsrauschen zu eliminieren. Ein entsprechendes Projekt wird derzeit vom NIST und dem Measurement Standards Laboratory in Neuseeland verfolgt. Wie angedeutet, ist die lange Messzeit, die für geringe Unsicherheiten benötigt wird, das Hauptproblem. Eine realistische Abschätzung ergab eine Messzeit von acht Wochen, um bei einer Bandbreite von 20 kHz eine Unsicherheit in der Größenordnung von  $1 \cdot 10^{-5}$  zu erreichen. Selbst wenn sich die Messzeit bei um eine Größenordnung höheren Bandbreiten, wie sie schon bei anderen Rauschthermometern verwendet wurden, um eine halbe Größenordnung verringert, sind damit diesem Verfahren bei der Präzisionsbestimmung der Boltzmann-Konstanten klare Grenzen gesetzt.

### 5 Die Doppler- Verbreiterungsthermometrie (DBT)

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Boltzmann-Konstante durch Laserspektroskopie wurde vor nicht allzu langer Zeit vorgeschlagen [6]. Sie beruht auf der Bestimmung der Doppler-Verbreiterung einer Absorptionslinie durch die Bewegung von Atomen oder Molekülen in einer Absorptionszelle bei homogener Temperatur. Aus der Halbwertsbreite des Absorptionsprofils, das mit durchstimmbarer Laserstrahlung abgetastet wird, erhält man die Information über die Temperatur (DBT in Tabelle 1). Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass man keine absolute Radiometrie benötigt, da die Strahlungsleistung die Halbwertsbreite außer durch Aufheizeffekte nicht beeinflusst.

An der Universität Paris Nord wurden bisher Experimente an einer Ammoniak-Linie bei 30 THz mit einem CO<sub>2</sub>-Laser durchgeführt. Durch Auswertung von 2000 einzelnen Absorptionsprofilen konnte eine relative Standardunsicherheit des Wertes von  $k$  von  $2 \cdot 10^{-4}$  erreicht werden. Mittelfristig kann mit einer Verringerung der Unsicherheit auf etwa  $1 \cdot 10^{-5}$  durch die Reduzierung des Rauschens mit längeren Messzeiten gerechnet werden. In einem zweiten Projekt kooperieren in Italien die Seconda Università di Napoli und das Polytecnico di Milano. Hierbei wird hochauflösende Spektroskopie mit einem Diodenlaser im nahen Infrarotbereich eingesetzt. Die relative Unsicherheit liegt derzeit bei  $8 \cdot 10^{-4}$ .

### 6 Varianten und Konsequenzen der Neudefinition des Kelvin

Als Ergebnis der Betrachtung der einzelnen Methoden zur Bestimmung der Boltzmann-Konstanten kann man festhalten, dass die Erwartung berechtigt ist, in wenigen Jahren einen Wert für  $k$  mit einer relativen Standardunsicherheit von  $1 \cdot 10^{-6}$  ermitteln zu können, der auf verschiedenen Experimenten mit mindestens zwei unterschiedlichen Methoden (AGT und DCGT) beruht. Außerdem kann erwartet werden, dass die Strahlungsthermometrie und vielleicht auch die DBT Ergebnisse mit größeren Unsicherheiten liefern, die aber die anderen Resultate stützen.

Dies sollte für eine neue Definition des Kelvin ausreichen, die folgendermaßen lauten könnte [4]: Ein Kelvin ist diejenige Änderung der thermodynamischen Temperatur  $T$ , die einer Änderung der thermischen Energie  $kT$  um exakt  $1,380\,65XX \cdot 10^{-23}$  Joule entspricht. Diese Formulierung steht in Analogie zu der 1983 gewählten Meterdefinition und kann als explizite Definition der Einheit selbst angesehen werden. Als Alternative ist eine explizit auf die Naturkonstante bezogene Formulierung denkbar, die lautet: Das Kelvin, die Einheit der thermodynamischen Temperatur  $T$ , ist so festgelegt, dass die Boltzmann-Konstante exakt den Wert  $1,380\,65XX \cdot 10^{-23}$  J/K besitzt. Beide Formulierungen sind faktisch äquivalent.

Welche Konsequenzen hat eine solche Neudefinition? Zunächst werden, wie bereits erwähnt, die praktischen Auswirkungen nicht spektakulär ausfallen, ja, sie dürfen gar nicht zu spüren sein, damit das bisherige internationale Messwesen ungestört weiter funktionieren und die weltweit arbeitsteilige Entwicklung und Produktion der Industrie unbeeinflusst fortgesetzt werden kann. Alles andere würde enorme Kosten verursachen. Damit dies erreicht wird, arbeitet das Konsultativkomitee für Thermometrie des CIPM bereits an einer „mise en pratique“, einer Umsetzungsempfehlung, die sowohl Empfehlungen zur direkten Messung der thermodynamischen Temperatur  $T$  als auch die definierenden Texte der gültigen Internationalen Temperaturskalen ITS-90 und PLTS-2000 [1] sowie eine Diskussion der Unterschiede  $T-T_{90}$  und  $T-T_{2000}$  mit deren Unsicherheiten enthält. Dabei sind  $T_{90}$  und  $T_{2000}$  Temperaturwerte, die entsprechend den jeweiligen Skalenvorgaben bestimmt werden. Durch dieses Vorgehen werden direkte thermodynamische Temperaturmessungen vor allem weit vom Wassertripelpunkt entfernt zugelassen, z.B. bei hohen Temperaturen, wo das Strahlungsthermometer, wenn es absolut kalibriert ist, sowohl als Interpolationsinstrument der ITS-90 als auch als primäres Thermometer verwendet werden kann. Damit können die Unsicherheiten, die beispielsweise bei den

höchsten Fixpunkten der ITS-90 bei 1300 K fast tausendmal größer sind als die Reproduzierbarkeit des Wassertripelpunkts, künftig erheblich reduziert werden.

Der Wassertripelpunkt, der derzeit per Definition mit einer exakten Temperatur versehen ist, wird bei einer Neudefinition des Kelvin seine herausgehobene Position verlieren und ist dann ein Temperatur-Fixpunkt wie jeder andere mit genau der Unsicherheit, die die Boltzmann-Konstante zum Zeitpunkt ihrer Neudefinition besitzt. (Die oben genannte relative Unsicherheit von  $1 \cdot 10^{-6}$  entspricht 0,25 mK.) Es ist auch kein primäres Thermometer ausgezeichnet vor den anderen. Die Unterschiede bestehen nur in den durch die jeweiligen Thermometer erreichbaren Unsicherheiten.

Die wesentlichen Konsequenzen sind allerdings langfristiger Natur, da eine aus heutiger Sicht unveränderliche Naturkonstante zum Maßstab erhoben wird. Das Maßsystem wäre stabil und überall im Universum dasselbe, da Naturkonstanten die konstantesten Maßstäbe sind, die man sich heute denken kann, sowohl über die Zeit als auch in kosmischen Dimensionen. Für den Konversionsfaktor  $k$  zwischen mechanischer und thermischer Energie gilt das in jedem Fall. Dieses langfristige Ziel lohnt die weltweite Anstrengung.

## Literatur

- [1] J. Seidel, J. Engert, B. Fellmuth, J. Fischer, J. Hartmann, J. Hollandt, E. Tegeler: Die Internationalen Temperaturskalen: ITS-90 und PLTS-2000. PTB-Mitteilungen 117 (2007), S. 236 in diesem Heft
- [2] S. Rudtsch, L. Wolber: Verbesserte Fixpunkte der ITS-90. PTB-Mitteilungen 117 (2007), S. 251 in diesem Heft
- [3] Recommendation 1 (CI-2005) of the CIPM (englischer Text: [www.bipm.org/cc/CIPM/Allowed/94/CIPM-Recom1CI-2005-EN.pdf](http://www.bipm.org/cc/CIPM/Allowed/94/CIPM-Recom1CI-2005-EN.pdf))
- [4] I. M. Mills, P. J. Mohr, T. J. Quinn, B. N. Taylor, E. R. Williams: Redefinition of the kilogram, ampere, kelvin and mole: a proposed approach to implementing CIPM recommendation 1 (CI-2005). Metrologia 43 (2006) 227–246
- [5] P. J. Mohr, B. N. Taylor: CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2002. Rev. Mod. Phys. 77 (2005) 1–106.
- [6] B. Fellmuth, J. Fischer (Eds.): Talks of the 221. PTB Seminar: Workshop on Progress in Determining the Boltzmann Constant. Report PTB-Th-3, Braunschweig, 2007
- [7] B. Fellmuth, Ch. Gaiser, J. Fischer: Determination of the Boltzmann Constant – status and prospects. Measurement Science and Technology, 17 (2006), R145–R159