

1. まえがき
2. 実用温度計とその使い方
  - 2-1 温度目盛
  - 2-2 IPTS-68
  - 2-3 温度目盛が狂っていたら  
どんな不都合が起こるか
  - 2-4 液体温度計
  - 2-5 熱電対                    以上(1)

### 2-6 抵抗温度計

電気抵抗の測定から温度を知る方式の温度計を抵抗温度計 (resistance thermometer) といっているが、これには種々の方式のものがある。金や白金などの純金属や合金線を使うもの、ゲルマニウムやカーボン、あるいはニッケルとマンガンの混合酸化物などの半導体を使うものに大別することができる。このほか最近話題になっている無定形合金や超電導体を使った例もある。ここでは室温を中心として最もよく使われるものの代表として白金抵抗温度計について説明しよう。

IPTS-68で標準器として指定されている白金抵抗温度計については厳重な規格があって、これを手製するためにはかなり大がかりな設備がある。日本ではまだその試作品も完成していない状態なので、取扱い法だけを述べることになるが、それにしてもどんなふうにならされているかを知っておく必要がある。Leeds & Northrup社の温度計は0℃で25Ωの抵抗をもっているが、これは直径0.075mmの“hard-drawn”の線(線引きによって硬化したもの)61cmを、マイカの板を2枚十字に組合わせたもののふちに切り込みをつけた枠に巻いてある(図4)。白金線は高純度のもので0℃と100℃での抵抗値の比が1.3925以上のものを使うが、化学的な純度だけでなく、多結晶質の線が高温で再結晶を起こした粒度成長や不純物の析出などによっても抵抗値が変化

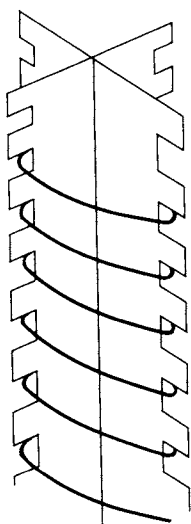


図 4

してしまう。絶縁体の材料であるマイカも高温では脱水がはじまり、その中に含まれる酸化鉄が表面に出て来て白金線と接触している部分で白金を酸化したり、金属不純物が白金の中に拡散したりする。これは白金線の抵抗を変化させるだけでなく絶縁抵抗の低下をひき起こすおそれもある。そのためマイカにかわる絶縁体として高純度アルミナや熔融シリカを使う研究も行なわれている。マイカに巻く方式も広い温度範囲での使用に堪えられるように歪みの生じない巻き方を採用する。これは白金線とマイカの熱膨張率が異なるから、きつく巻いてあると線に力が加わるからである。白金線をマイカ枠と同じ外径の別の円筒に巻き、それをはずしてマイカにかぶせ、両端をすこし引いて線が切り込みにゆるくはまるようにする。白金線を2重コイルにした巻き方もある。これを白金や金のさやに取めて焼きなまし、熱交換用のヘリウムガスを封入してある。四端子法(後述)で測定するのがふつうであるから、抵抗線は両端でそれぞれ2本の金または白金のリード線に接続してある。

標準白金温度計はその構造からわかるように、機械的衝撃に弱い。ガラス封入したものについて、それを一度叩いたとすると、ガラスが割れるほどでなくても音が聞こえるくらいの強さの場合には1~100μΩ程度の永久的な抵抗値変化を生ずる。100μΩは約0.001℃に相当する。1年の期間にわたって手荒な取扱いをした温度計について水の三重点を測定したところ、0.1℃に相当する変化が実際に認められている。これは時間とともに抵抗値が増加する方向への変化である。この事実から校正ずみの温度計の取扱いには細心の注意が必要になることがわかる。特に加速度を生ずるような動きを与えると白金線が局部的にまがる。たえず振動する場所にセットしたり、輸送のときに振動を受けることも抵抗値に影響する。アメリカ標準局で校正した温度計がわれわれの手にはいるまでには商社、輸送業者、税関の役人などの非専門家の手を何重にも通りぬけるので、0.001~0.005℃に相当する変化を受けていることも考えられる。もしそうだとすると日本のデータはほとんど全部がIPTSからはずれていることになってしまう。

\* 大阪大学理学部：豊中市待兼山町1-1

Hideaki Chihara: Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University

ゲルマニウム温度計は、ゲルマニウムに微量のガリウム（あるいはヒ素）をドーピングした p 型（あるいは n 型）半導体の単結晶を図 5 のように切り出したものがよく使われている（Cryo-Cal 社など）。この場合はマイカなどの絶縁体を使っていないで、リード線だけで支えているから歪みが発生する可能性は白金温度計よりも少なく、また絶縁体による汚染の心配もない。しかし原因のはっきりしない経年変化の例が報告されている<sup>6)</sup>。

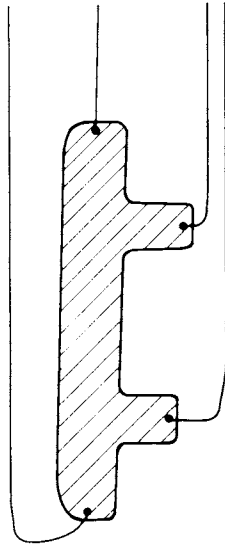


図 5

カーボン抵抗は特に温度計としては市販されていないが、ラジオ用のソリッド抵抗をそのまま使えばよい。セラミックで被ふくされている場合は、セラミックの部分の割って、カーボンだけが自由に膨張・収縮できる状態にして使用する。測定温度領域にもよるが室温で 10～47Ω 程度（1/8W）のものが手頃である。ただしゲルマニウムにくらべて抵抗値は不安定であるから、使用のたびに校正が必要で、校正後は大きな温度変化を避けて使用しなければならない不便さがある。

サーミスターは種々の抵抗値およびその温度係数をもったものが市販されている。形態もいろいろあるがビード型やガラス封入型がよく用いられる。サーミスターもカーボン抵抗と同様に抵抗値は不安定であって、使用の都度校正する必要がある。

これら 4 種の抵抗温度計の性質を表 4 にまとめておく。

表 4 抵抗温度計の比較

抵抗体	温度範囲	耐衝撃性	熱安定性	応答時間
白金	11K-630℃	弱い	400℃以下では安定	高温ほどおそい
ゲルマニウム	30mK-100K	強い	低温で安定	白金と同じ
カーボン	10 K 以下	弱い	不安定	ややおそい
サーミスター	室温以上	強い	不安定	速い

2.6.1 抵抗の測定

電気抵抗の測定はすべて 4 端子法で行なう。いま 0℃で 25Ω の白金温度計を使って 1.0001℃ の精度を得たいときは、温度係数がほぼ 0.1Ω/K<sup>-1</sup> であるから 0.0001Ω のケタを読みとらなければならない。したがって 2 端子

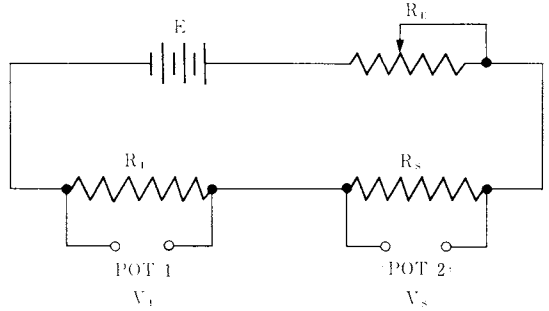


図 6

ではリード線の抵抗を含むため、この精度を実現できない。4 端子の温度計用の抵抗ブリッジには直流用、交流用の区別があり、どちらも 1 ppm 程度の精度のものが市販されているが高価である。ブリッジ自身の使用法をここで説明するのは適当でないから、精度はやや悪いが簡便に抵抗を 0.001Ω まで測る方法を説明しておく。図 6 はその回路図で R<sub>T</sub> が温度計、R<sub>S</sub> は標準抵抗器、R<sub>E</sub> は回路の電流を調節するための可変抵抗、E は電池である。この回路に電流（R<sub>T</sub> に関して約 10 μW 以内）を流し、R<sub>T</sub> の両端の電位差 V<sub>T</sub> と R<sub>S</sub> の両端の電位差 V<sub>S</sub> とをポテンシオメーター 1 と 2 で測定し、

$$R_T = \frac{V_T}{V_S} \cdot R_S \quad (1)$$

によって温度計の抵抗を求める。もちろん 1 台のポテンシオメーターで切替えスイッチによって V<sub>T</sub> と V<sub>S</sub> を測ってもよいが、スイッチは端子の熱容量の大きいものを選び端子間に温度差がつかないように配置にして迷起電力を避ける。R<sub>S</sub> は R<sub>T</sub> に近い値のものを用いる。電池は容量が大きく自己放電の少ないタイプを選び、なるべく高電圧で、R<sub>E</sub> を大きくすれば、R<sub>T</sub> の変化による V<sub>S</sub> の変化を小さくおさえることができる。温度計と標準抵抗からポテンシオメーターまでのリード線の途中で発生する迷起電力の影響をうち消すため、電池 E の向きを逆転させてもう一回測定し、その平均値を V<sub>T</sub> および V<sub>S</sub> とした後に式(1)を使う。このときポテンシオメーターの入力も逆転させなければならない。国産のポテンシオメーターでは最小のケタのダイヤルは切替えスイッチでなく連続可変抵抗になっているから、目盛では 1μV がよみとれても、その数値は信用できない。むしろ可変抵抗部分は零位置に固定しておき、ガルバノメーターのふれを読みとるほうがよい。もちろん V<sub>T</sub>、V<sub>S</sub> をデジタルボルトメーターで測ってもよく、マルチファンクションメーターには V<sub>T</sub>/V<sub>S</sub> の比を直接指示する機能をもっているものもある。

測定のために温度計に流す電流の大きさをきめるため

には(i)温度計の自己加熱と(ii)よみとり精度とのかね合いを考慮しなければならない。どんな小さな測定電流でも自己加熱は避けられない。温度計が接している熱浴(試料など)の熱容量や断熱性にもよるが、大体のめやすとして測定電流による発熱速度が $10 \mu W$ の場合、温度の誤差は $5/10\ 000^\circ C$ 程度である。

最後に測定のための配線に関する注意をかいしておく。結線はすべて2芯のシールドケーブルを使い、銅の単線でつなぐのが最善である。もし燃り線を使っている、そのうちの1本が途中で切れていると雑音の原因になる。交流ブリッジあるいはAD変換器を内蔵した機器を使うときは配線がなるべくインダクタンスとキャパシタンスを持たないようにしなければならない。この目的には単芯のシールドケーブルの方がよい。リード線間の絶縁抵抗は $R_T$ を1 ppmまで測るためには $10^9 \Omega$ 程度が必要となる。これは抵抗温度計使用上の盲点であって、特に温度計本体のガラスからリード線を引き出す部分の汚れに注意しなければならない。サーミスターやゲルマニウムでは比較的高抵抗の領域を使うことが多いから、絶縁の劣化は重大な誤差を生ずる可能性がある。

### 2.7 その他の温度計

カロリメトリー用の実用温度計として使われているものには、以上述べたもののほか蒸気圧温度計、磁気温度計、光高温計などがある。

蒸気圧温度計は気・液または気・固平衡状態にあるときの気相の圧力を測定して既知の飽和蒸気圧データから温度を知るわけである。これはただ一つの量だけを測定すればよいので簡単のように見えるが、実際にはいろいろな問題点がある。液体を収容する容器は測るべき物体とよく熱接触させるとともに、気相は圧力計につながっていないから、気相を通して外部と熱交換が起こることが避けられない。気相の部分の細管にすれば熱伝導を減らすことができるが、あまり細くすると熱分子圧の補正が必要になる。液体容器が常に最低温度になるように導管を加熱し、液体の蒸留を防がないと正しい圧力が測れず、導管の途中に冷部があると、その冷部の温度を測ってしまうことになる。また蒸気圧は不純物に対して鋭敏な物性であるから、温度計の液体は高純度でなければならない。このような問題点はあるものの、沸点に近い液体の蒸気圧は温度係数が大きいので非常に敏感な温度計である。たとえば液体酸素は $-190^\circ C$ 付近で約 $5.1 \text{ kPa K}^{-1}$ の温度係数をもっている。 $10 \text{ Pa}$ ( $0.1 \text{ Torr}$ くらい)の誤差で圧力をよみとるのは容易であるから $2/1\ 000^\circ C$ の誤差で温度が簡単にきめられる。 $4.2 \text{ K}$ 以下の液体ヘリウム領域では、ヘリウム-4の蒸気圧温度計の目盛が $T_{98}$ 目盛として、実用温度計の校正に広く

使われている。

磁気温度計は極低温( $T < 4 \text{ K}$ )で有効なものでクロムメチルアミン明ばんなどの常磁性塩の帯磁率がキュリー・ワイスの法則に従うことを利用する温度計である。実際には球形に作った常磁性塩結晶をコイルに入れ、その自己インダクタンスまたは相互インダクタンスを測定する。これは使用する温度計物質ごとに $T_{98}$ 目盛などによって校正しなければならない。

光高温計は $1\ 063^\circ C$ 以上でIPTSの標準器となっている温度計である。被測定物からの放射線を対物レンズで集め、その焦点に基準ランプを置き、この両者を赤外フィルターを通して観測する。たとえば金の凝固点での放射線を背景におき、その中に基準ランプのフィラメントが埋没するようにランプに流す電流を調節する。他の温度でも同様な操作によってランプ電流を測定する。プランクの法則を一つの波長(ふつう $0.65 \mu$ )について適用するので、被測定物が「黒体」の条件を満していなければならない。実際のカロリメトリーに光高温計が使われる場合としてはいわゆるdrop calorimetryの高温側があるが、これも実例はほとんどない。

そのほか、ヘリウムを用いる気体温度計、音速による温度計、核四極共鳴温度計などがあるが、特殊なものであるから省略する。

## 3. カロリメトリーの原理<sup>7)</sup>

温度測定について一応の要点を述べたので、カロリメトリーに進むことにする。カロリメトリーは測定すべき量が熱容量であるか、溶解熱、蒸発熱のような相変化の熱か、燃焼熱、中和熱などの反応熱であるか、また対象が固体か気体か、測定する温度が室温か $600^\circ C$ かあるいは $0.1 \text{ K}$ かなど、その目的がさまざまであるから一般的にカロリメトリーを論ずるのはむづかしい。しかしカロリメトリーをいくつかの要素の組立てとみることができその各要素についてある程度の検討を加えることはできる。すなわちカロリメトリーは次のような要素にわけることができる。

- (i) 系を所定の温度までもっていく手段
- (ii) その温度で系にある変化を起こさせる手段
- (iii) 変化によって系に生じた新しい状態を同定する手段
- (iv) 変化にともなう熱量を測定する手段

まえに書いたように熱は目に見えないため捕えにくく、これを検出する手段として温度測定があるだけである。したがってある2点間に有限の温度差があり、その2点の間の熱交換(熱伝導、放射、対流など)がゼロでなければ、熱が高温側から低温側へ移動していると考えられるわけである。逆にいえば、ある物体の温度が変化するとき

は必ず熱の出入がある\*。

上述の四つの要素はカロリメーターのタイプによっていろいろの具体的な形をとる。たとえば燃焼熱を測定する場合を考えてみると (i) 試料とカロリメーター全体を室温付近のある一定温度の恒温にし, (ii) ヒーターに電流を通じて試料に着火し, (iii) 生じた燃焼生成物を分析し, (iv) カロリメーターの温度上昇から発熱量を知るわけである。熱容量測定の場合ならば, (i) 試料のある所定の温度まで加熱または冷却して断熱状態にする, (ii) ヒーターによって加熱してべつの温度へ移す, (iv) 加熱のために加えたジュール熱をはかる。熱容量はカロリメトリーのなかでは比較的単純なので, 筆者の専門でもあり, まずこれを例として各要素の説明をしよう。

### 3-1 低温熱容量の測定

本稿では基礎的なことから中心とするので, カロリメーターの設計上の要点をのべる。これはほかの型のカロリメーターにもほとんどそのまま通用する。熱容量測定用としては断熱型と熱伝導型とがあり, 前者にはネルンスト型と連続昇温型がある。そのほかに最近発達している AC カロリメーターもあるが, どのくらいの精度を要求するかによって, また試料の量や状態によってタイプを選択する。精度と確度の両方の点で断熱ネルンスト型がすぐれており, 他のタイプはこの方式の変形とみなすこともできる。

断熱ネルンスト型では, 試料を入れた容器に温度計とヒーターを取付け, これをやはりヒーターを備えた熱ジャケットの中におさめる。試料容器とジャケットとの間の温度差を常にゼロに保ち, 試料容器のヒーターに電流を一定時間流して昇温させ, そのときの温度上昇  $\Delta T$  と加えたエネルギー  $E$  とから, みかけの熱容量  $C = E/\Delta T$  を求める。試料をとり出して, からの容器について同様の測定を行ない, 容器の熱容量を求めてこれを  $C$  から差し引き, 試料の熱容量を得る。

#### 3-1-1 試料容器

試料容器はカロリメーターの心臓部で, これの設計の良否は測定結果に大きな影響がある。設計・製作上留意すべき点をまず挙げる

(i) 十分な機械的強度をもっていること。加熱, 冷却のサイクルによって変形したり, 真空もれを生じたり, 付属の温度計を歪ませるような構造は避けなければならない。肉薄の金属板で作るときは必要に応じて補強のリングや棒を表面に熔接しておく, 熱容量をあまり大きくせず強度をもたせることができる。図7は筆者の研究室で使用しているものの一例である。

(ii) 熱容量をなるべく小さくすること。容器の熱容量が試料を含めた全熱容量の50%を占めているとすると, 測定誤差が0.1%のとき, 試料自身の熱容量には0.2%の誤差を生ずることになる。材料としては比熱容量(質量あたりの熱容量)の小さい材料を選ぶのが賢明であるが, これはもちろん機械的強度や熱伝導度との兼ね合いになる。

(iii) 熱伝導をよくすること。試料容器は全体が(試料を含めて)均一な温度に保たれることが理想であるが, 実際の系では加熱を電熱線によって行なうため, どうしても不均一な温度になる。もし容器の壁に温度勾配がついていると, まわりのジャケットが均一な温度になっていたとしても断熱条件は実現しない。すなわち, 容器の低温部分ではジャケットから熱を受取り, 高温部分では熱をジャケットへ与えることになる。平均としては, みかけ上ジャケットとの温度差が0で, 容器が一定温度のようになっているとしても実は定常的な熱の流れが存在する。特に試料を加熱している期間における容器の温度不均一性は測定の誤差に直接影響する。測定誤差の原因は多種多様であるが, 温度目盛から生ずる誤差のほかでは, この温度勾配による誤差がおそらく大きく, しかも補正が不可能であるという意味でやっかいなものである。

容器自体の温度勾配のほかに, 容器と試料との間の熱伝達の問題がある。金属試料で, インゴットの形になっているものではあまり問題はないが, 粉末試料についてはこの点の配慮が重要である。金属(合金)製の容器に粉末を入れた場合, 粒子間の接触面は極端に小さく, 点接触以上のものとはならない。したがって, 熱交換を促進するためにヘリウムガスを低圧で封入したり, 極低温の測定などでヘリウムが使えない場合には液体で粉末を浸して容器に入れ, 液体の熱容量は容器の熱容量とともにあとで測定して差し引くなどの方法をとる。

#### 3-1-2 試料ヒーター

試料ヒーターの電力は, 1回の加熱時間とそれによる温度上昇をいかにしたいかによってきまる。だいたい

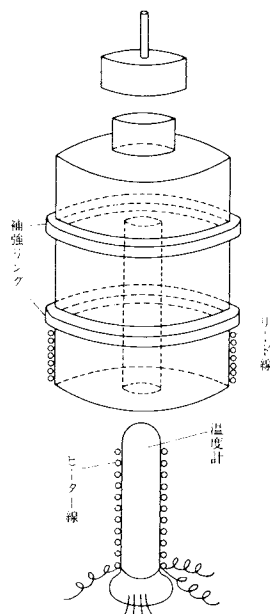


図7 試料容器の一例

\*断熱消磁のような外場の影響のある場合を除く。

のめやすは $100\ \Omega$ の程度である。測定回路は図6の $R_T$ のところにヒーターを挿入すればよいが、試料容器のどの部分にどのように装着するかが問題点である。試料容器は円筒形の場合が多いので、その外側に無誘導式に巻くことが多い。無誘導式というのはヒーターに直流を流して加熱したとき磁場を生じないように、ヒーター線を中央から折りまげて、往復部分を密着させて巻くものである。ヒーター線に限らず、直流が流れる部分はすべて無誘導式に巻くのがよい。試料容器の外側に巻いたとき一つ不都合な点は、加熱のあいだ容器の外壁が高温で、内部の試料の温度上昇がおくれるが、断熱制御は外壁の温度とジャケットとが等温になるように行なうから、ヒーター電流を切った後は外壁は急速に冷却するのに対してジャケットの冷却が追従できず、断熱条件が一時的に破れることがある。これはジャケットに工夫をすればある程度克服できるが、完全には除去できない。このことについてはあとで再びとりあげる。

もしヒーターを容器中央の井戸の中の温度計の周囲に巻けば、外壁は比較的ゆるやかな温度変化をし、断熱制御の点では好都合であるが、この場合まず加熱されるのが温度計であるから、加熱停止後温度計が急速に大幅な冷却を示すことになる。したがって温度計をにらみながら加熱停止時期をきめることはできなくなる。全般的に見て、ヒーターは容器内部に収納する方式の方がすぐれている。

ヒーター線は容器と極めて熱接触よく巻かなければならない。2重ナイロン被覆線をグリプタールセメントなどで固めるのがよく、容器に作った井戸の中にヒーターエレメントを単にさし込むだけでは点接触にしかならない。ヒーター線と容器との熱接触が悪いと加熱停止後容器全体が均一な温度になるのに長い時間がかかる。そうすると平衡温度を読みとるまでにジャケットとの熱交換がおこり、それだけ測定誤差がふえる。ネルンスト型のカロリメーターでなく、連続昇温型の比熱計では、ヒーター、温度計と容器の熱接触が悪いと、たとえば温度計が $120\text{ }^\circ\text{C}$ を示しているのに試料は $95\text{ }^\circ\text{C}$ で、ヒーターは $120\text{ }^\circ\text{C}$ になっているような事情が発生し、何度における熱容量を測っているのかわからなくなってしまう。熱は目に見えず、その動きを捕える道具が温度計だけであることを思い出す必要があろう。

再び精密な話にもどろう。ヒーターの両端はリード線各2本ずつ(合計4本)に接続するわけであるが、ヒーターのどの部分も真空中に浮いていることのないようにしなければならない。むしろリード線も容器または温度計に数回巻いてから引き出さなければならない。リード線各2本と書いたが、実は図8のように結線するのがよ

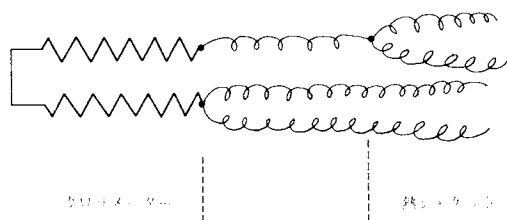


図8 ヒーター線のつなぎ方

い。すなわち、ヒーターの1端は容器のところで2本のリード線につなぎ、他端は1本のリード線に接続する。このリード線を熱ジャケットのところで2本にわけると、このようにするとリード線(これにも抵抗がある)で発生するジュール熱を2等分して一方を容器へ、他方を熱ジャケットに割当てたことになる。リード線がB.S.38番(直径 $0.01\text{ cm}$ )の銅線 $10\text{ cm}$ が2本とすると、その抵抗が $0.4\ \Omega$ ある。ヒーターが $100\ \Omega$ あればこれは $0.4\%$ に相当するから、熱容量の測定誤差にかかる大きさである。さらにリード線からの放射熱を防ぐためにシールドを設けるのがよいという実験結果もある。

### 3.1.3 断熱制御

熱ジャケットと試料容器との断熱の良否は断熱型カロリメーターの性能を支配する因子である。試料容器の温度に追従して温度がすばやく変化できるように熱ジャケットを設計するのが理想であるが、実際にはなかなかむづかしい。ジャケットは試料容器を完全にとり囲む形にしなければ制御・測定の不可能な熱流を生じてしまう。そして試料の出し入れに便利のように頭部、側部、底部の三つに分け、それぞれに温度制御する方式が多い。試料容器とジャケットの間の温度差の検出には通常熱電対を使う。検出感度を高め、試料容器の壁の温度勾配の影響を最小におさえるために容器の上中下の各部に熱電対接点をつけることも考えられるが、ジャケットとの間に多数の線が往復することになり、熱交換を大きくするので、むしろ一ヶ所にとどめ、そのかわり数対の熱電対を直列に接続して感度の向上をはかる方がよい。試料容器とジャケット側部の間にこの熱電対を渡し、頭部と底部は側部に対して温度差がないように制御すれば、試料とジャケットとの間を往復する線の数を減らすことができる。

熱電対の接点の取付けは熱接触はなるべく良く、電気的には絶縁をなるべく良くする必要がある。その一つの方法を紹介しよう。熱電対接点を小さなマイカ板ではさみ、そのすき間にグリプタールセメントを流し込む。これをうすい銅板で包んで、銅板を試料容器の外壁にハン

ダまたはウッド合金づけするかまたは外壁に作ったポケットにグリースとともにさし込む。

熱ジャケットの設計上最もむづかしいのは、その熱容量と熱伝導とのかね合い、つまり thermal diffusivity のきめ方である。もし速い温度変化にもついていけるように熱容量を小さく作ると、肉厚にできないので、熱ジャケットに温度勾配がついてしまう。反対に温度が均一になるようにしようとする、熱容量も大きくなる傾向になる。これは電気的には等価回路として抵抗とコンデンサーから成る時定数回路と考えればよいが、実際の熱ジャケットではヒーターによる加熱は比較的均一にすることができても、低温熱源との接触はふつうリード線を通しての熱伝導と放射熱によるので、熱ジャケットの各部から均一に熱を奪うことは困難である。つまり試料容器の速い温度変化によく追従させるためには大きな低温熱源と大きな高温熱源とをバランスさせる方式が望ましいが、これはジャケットに温度勾配をつける結果になってしまうのである。

この困難を避ける一つの方法は熱ジャケットまたは断熱シールドを2重にすることである。そして外側のジャケットは試料容器よりもやや低温に保ち、内側のジャケットは厳密に断熱条件に保つ、ジャケットを増設することは精度の向上に寄与することは確かであるが、どれだけ向上するかは個々の装置によって異なる。

ごく一般的にいって、試料容器とジャケットとの温度差は  $\pm 0.002$  K 程度に制御されるから、ジャケットの壁にこれ以上の温度勾配がついたのでは、断熱制御をいくら精度よく(回路に凝って)作ってもあまり意味がないことがわかるだろう。

伝導型カロリメーターでは、断熱にするかわりにわざとジャケットを高温側にずらして、試料容器との間に一定の温度差を保つ。この方式のカロリメーターでは試料容器とジャケットの温度勾配の影響はもっと深刻であって、補正できない熱の流れが生じてしまう。いわゆる等温壁カロリメーターでも同様である。

熱ジャケットに生ずる温度勾配を小さくするもう一つの方法は、熱ジャケットと低温熱源(たとえば液体窒素容器)との中間に熱ステーションを設け、これの温度を制御してジャケットよりも僅かに低い温度を保ち、ジャケットから低温熱源へ大量急速な熱流が生じないようにするものである。ただし、こうすると、前に述べたように試料容器が急に冷却したとき、ジャケットがこれについていけなくなる危険がある。

以上の説明から明かなように、熱は目に見えず、伝わるのがおそいので、断熱制御の外部回路の時定数を下げることよりも熱流をうまくコントロールすることの方が

はるかに重要である。

### 3-1-4 クライオスタット

低温熱容量の測定に付随して、系全体を冷却するための部分をクライオスタットといっている。これは液化ガスなどの寒剤容器と、これを使って試料を所定の温度まで冷却するための道具からできている。この部分の設計もカロリメーターの性能を左右する大切なものであるが、カロリメトリーに直接の関係がないので、基本的な考え方だけを述べておく。

まず寒剤容器の容量については、用いる寒剤によって冷却すべき部分から奪わなければならないエンタルピーの大きさを計算し、これに測定に要する時間のあいだに外部から流入する熱量と内部で発生する熱量とを考慮して決定する。寒剤が豊富に入手できる場合には、このことはあまり重要ではないが、液体水素や液体ヘリウムの場合には与えられた量の寒剤でどれだけかの測定ができるかがきまる。

つぎに、試料を望みの温度まで冷却するために何時間かかるかを見積る必要がある。断熱型カロリメーターでは、試料容器はなるべく理想に近い断熱条件に置くように設計してあるから、これを速く冷却するためには、べつの工夫が必要であって、20 K 以上ならばヘリウムガスを真空部分に導入して冷却するか、熱スイッチを用いる。試料を急冷したり、長時間アニールしたりする場合にも特殊な工夫が必要になる。

### 3-2 他の型のカロリメトリー

既に予定の紙数が尽きているので、他の型のカロリメトリーについて簡単にふれておく。すでに低温熱容量の項で説明した設計の考え方はそのまま他のカロリメトリーにもあてはまるものである。

完全断熱型でなく、一定量の熱リークを許すタイプのカロリメーター、たとえば室温付近における溶解熱カロリメーターなどでは、熱リークの様式(熱伝導か放射か対流か)とその割合が測定中に急変しないことが必須要件である。また電気エネルギーを加えて温度上昇の校正を行なうことがよくあるが、溶解による発熱とジュール熱の発熱が試料容器に同一の温度勾配を生じていることが仮定されている。もしそうでなければ加熱終了後の熱流は混合による発熱終了後の熱流とは異なったものとなり、校正の精度が悪くなる。双子型カロリメーターにおける双子の相似性についても全く同様である。

伝導型熱容量計は、冷却方向での熱容量が測定できるという大きな長所をもっているが、加熱方向と冷却方向とは、単に熱流の向きが逆転するだけでなく、壁の温度勾配などに質的な変化があるはずである。

要するにカロリメーターは全体としてのバランスがと

れた設計になっていることが、うまく動作させるコツであって、設計上どこか一ヶ所に無理があると全体の性能を悪くする。この意味で一つの芸術品であるということもできよう。

## 引用文献

- 6) M.R. Moldover, Phys. Rev. **182**, 342 (1969).
- 7) Experimental Thermodynamics Vol. I, Calorimetry of Non-reacting Systems Ed. by J.P. McCullough and D.W. Scott, Butterworth, London, 1968.

## 資 料

## 国際単位系 (SI) について

## ----- 近代化されたメートル単位系 -----

## 1. はじめに

桜井弘久\* 三井清人\*

物理量を測定するには、必ずその量の単位を正確に定める必要がある。測定された量の客観性は、究極的には単位実現の精度によって支配される。また、2つ以上の同種の測定値を間接的に比較する際には、比較を媒介する単位の定義が問題となる。したがって、単位は一義的に定まる不変量で、地域や分野をこえて統一されていることが望ましい。「メートル条約」は、この理想をめざす国際的 efforts の成果である。

「メートル系単位」が学問や技術の向上に及ぼした貢献は大きかったが、ある種の学問分野や技術分野においては、メートル系以外の特別な単位系が便利であることから、多数の単位系が派生した。これらは、1つの分野内でのデータの取扱いには便利であるが、いくつかの分野にまたがる場合や、境界領域での研究には不便である。この混乱を收拾するため、1量1単位を原則とした一貫性ある単位系\*\*が第11回国際度量衡総会において採択され、「国際単位系」(Système International d'Unités, 略称「SI」)と命名された。以下は、この単位についての簡単な解説である。

## 2. 国際単位系の構成

国際単位系は、国際単位 (SI 単位) と接頭語とから成っている。

SI 単位は、明確に定義された7個の単位 (基本単位)、空間的な量に関する2つの単位 (補助単位)、及びこれらの単位の代数的組み合わせによって得られる単位 (組立単位) から構成されている。すなわち SI 単位は、基本単位7個を互に独立、完全とみなし、各単位間に一貫性

をもたせた単位系である。

基本単位は、「長さ」、「時間」、「質量」、「電流」、「温度」、「物質質量」、「光度」を表わす単位であり、次のように定義されている。

長さの単位は「メートル (m)」であり、1メートルは、クリプトン86の原子の準位  $2p_{10}$  と  $5d_5$  との間の遷移に対応する光の、真空中における波長の1650 763.73 倍に等しい長さである。

時間の単位は「秒 (s)」であり、1秒はセシウム133の原子の基底状態の2つの超微細準位の間の遷移に対応する放射の、9 192 631 770 周期の継続時間である。

質量の単位は「キログラム (kg)」であり、1キログラムは、国際キログラム原器の質量に等しい質量である。

電流の単位は「アンペア (A)」であり、1アンペアは、真空中に1メートルの間隔で平行に置かれた無限に小さい円形断面積を有する無限に長い2本の直線状導体のそれぞれを流れ、これらの導体の長さ1mごとに  $2 \times 10^{-7}$  ニュートンの力を及ぼし合う一定の電流である。ただし「ニュートン」はメートル、秒及びキログラムで表わされる組立単位である (表4参照)。

熱力学温度の単位は「ケルビン (K)」であり、1ケルビンは、水の三重重点の熱力学温度の  $1/273.16$  である。

物質質量の単位は「モル (mol)」であり、1モルは0.012キログラムの炭素12の中に存在する原子の数と等しい数の構成要素を含む系の物質質量である。モルを使用するときは、構成要素が指定されなければならないが、それは原子、分子、イオン、電子、その他の粒子、または、この種の粒子の特定の集合体であってよい。

\* 計量研究所第2部温度計測課：東京都板橋区加賀1-10-4

Hirohisa Sakurai, Kiyoto Mitsui: National Research Laboratory of Metrology.

\*\* 一貫性ある (coherent) 単位系とは、基本単位と組立単位、及び各組立単位間の変換係数が1であるような単位系を指す。