

NMIJ International Metrology Symposium, February 17th, 2016

日本における質量定義改定に向けた取り組み Toward the redefinition of the kilogram in Japan

藤井賢一

Kenichi FUJII

工学計測標準研究部門

Research Institute of Engineering Measurement

- X線結晶密度法によるアボガドロ定数 N_A の測定方法
X-Ray Crystal Density (XRCD) method for measuring N_A
- なぜ同位体濃縮シリコンが必要なのか
Why Si isotope enrichment is necessary?
- 国際プロジェクトの概要
Outline of the International Project
- 測定結果と今後の取り組み
Result and future

キログラムの再定義方法

Possible method for the redefinition

➤ 例1 (example 1)

キログラムは基底状態にある静止した自由な $5.018 \cdots \times 10^{25}$ 個の炭素原子 ^{12}C の質量に等しい

The kilogram is equal to the mass of $5.018 \cdots \times 10^{25}$ free ^{12}C atoms at rest and in their ground state

アボガドロ定数 (Avogadro constant) $N_A = 6.022 \cdots \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

➤ 例2 (example 2)

アインシュタインの関係式 (Einstein's relations)

$$E = mc^2 = h\nu$$

$$\nu = mc^2/h$$

キログラムは周波数が $[(299\,792\,458)^2/6.626 \cdots] \times 10^{34}$ ヘルツの光子のエネルギーと等価な物体の質量である

The kilogram is the mass of a body at rest whose equivalent energy equals the energy of a collection of photons whose frequencies sum to $[(299\,792\,458)^2/6.626 \cdots] \times 10^{34}$ hertz

光速度 (speed of light) $c = 299\,792\,458 \text{ m/s}$ (already defined)

プランク定数 (Planck constant) $h = 6.626 \cdots \times 10^{-34} \text{ J s}$

アボガドロ定数とプランク定数との関係

Relation between N_A and h

基礎物理定数の関係式 $m_e = 2hR_\infty/(\alpha^2 c)$



Amedeo Avogadro
(1776-1856)

$$N_A = \frac{M_e}{m_e} = \frac{cM_p \alpha^2}{2R_\infty (m_p/m_e) h}$$



Max Planck
(1858-1947)

N_A と h は反比例

N_A is antiproportional to h

$$cM_p \alpha^2 / [2R_\infty (m_p/m_e)]: u_{c,r} = 4.5 \times 10^{-10}$$

X線結晶密度法

X-Ray Crystal Density (XRCD) method

密度 (density): ρ

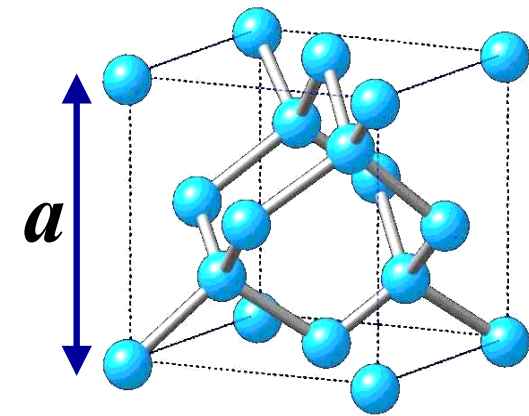
格子定数 (lattice constant): a

モル質量 (molar mass): M

^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si の同位体存在比 (isotope composition)

単位格子の密度 (unit cell density): $\rho = (8M/N_A)/a^3$

$$N_A = 8M/(\rho a^3)$$
$$= 6.022 \cdots \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$



立方晶の単位格子
Unit cell of a cubic crystal

従来はモル質量の測定精度がボトルネック

Molar mass measurement has been the bottle neck in uncertainty

アボガドロ国際プロジェクト

International Avogadro Coordination (IAC) Project

- 国際度量衡委員会 (CIPM)が主導 (coordination)
- 共同研究期間 (term of MoU) : 2004-2011
- シリコン同位体濃縮 (Si isotope enrichment)

	Natural Si	Enriched Si
^{28}Si	92 %	99.994 %
^{29}Si	5 %	0.005 %
^{30}Si	3 %	0.001 %
$\Delta M/M$	1×10^{-7}	1×10^{-8}

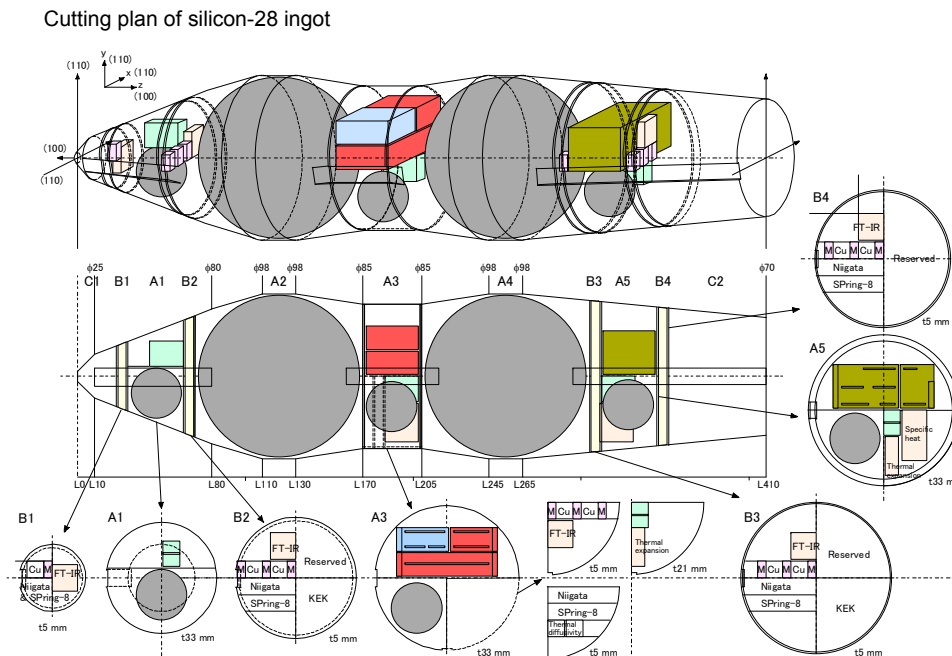
- BIPM (国際度量衡局), INRIM (伊), IRMM (EU), NIST (米), NMIA (豪), NMIJ (日), NPL (英), and PTB (独)
- Target: $\Delta N_A/N_A = 2 \times 10^{-8}$

5 kgの²⁸Si同位体濃縮結晶

Production of isotopically enriched ²⁸Si crystal



Avo28 grown by the float-zoning method at IKZ (May 2007)



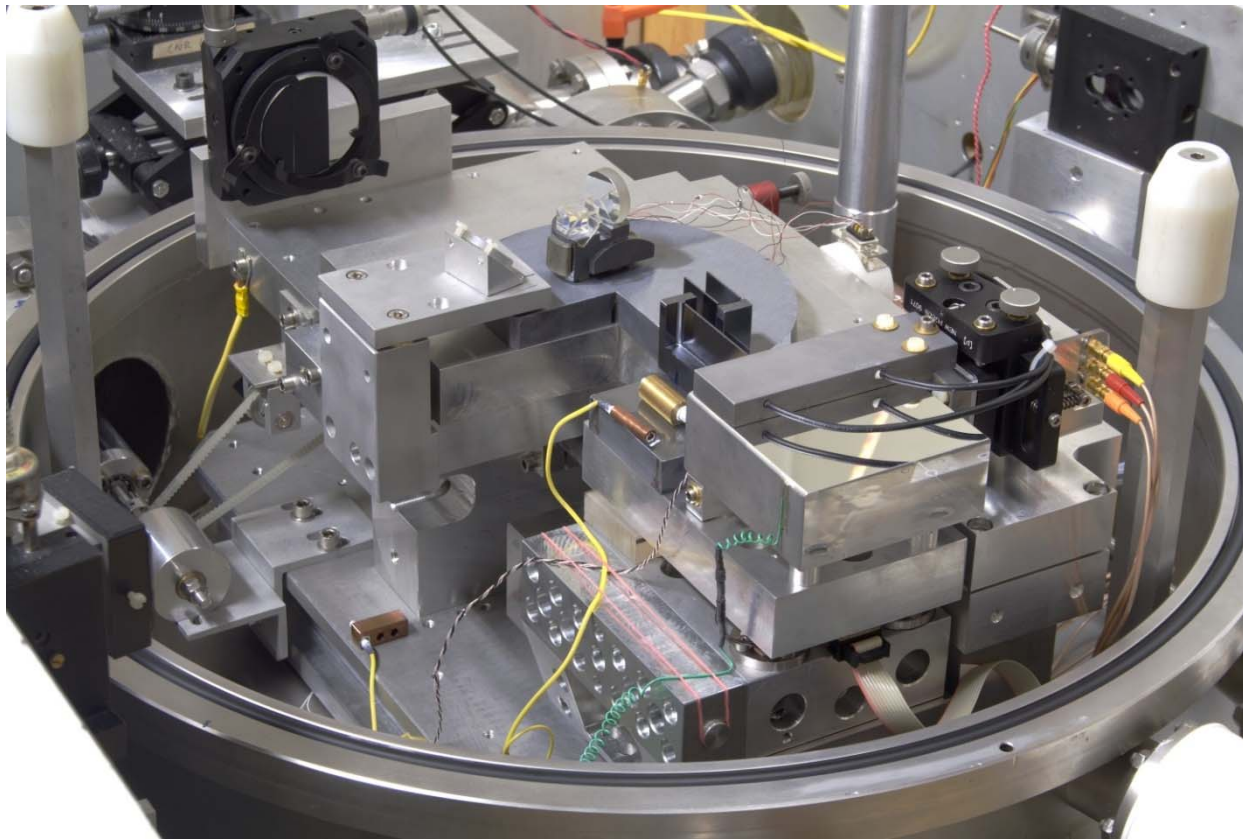
濃縮度 (enrichment): 99.99 %

炭素濃度 (carbon) < $1.0 \times 10^{15} / \text{cm}^3$

酸素濃度 (oxygen) < $3.7 \times 10^{14} / \text{cm}^3$

INRIM (伊) のX線干渉計による ^{28}Si 格子定数の測定

Absolute lattice parameter measurements by INRIM (Italy)

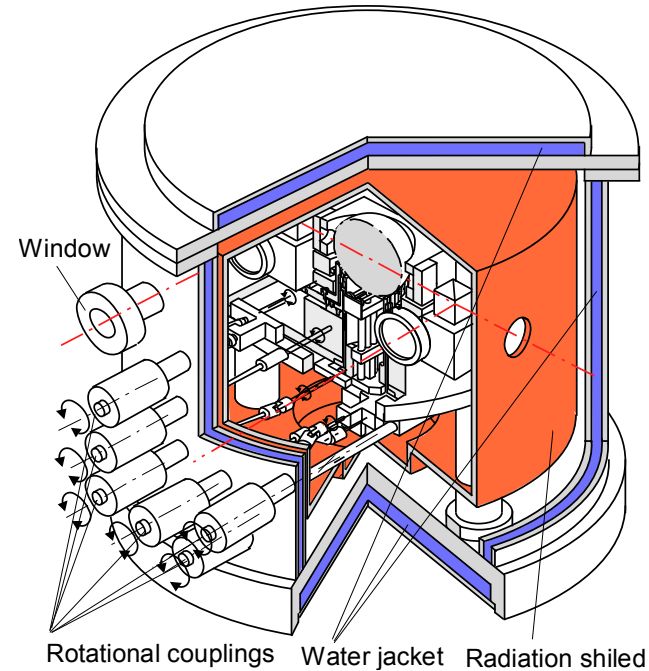
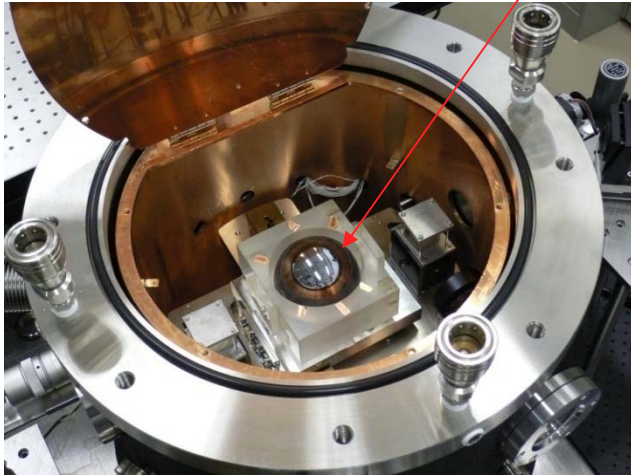


格子定数の測定の相対標準不確かさ
Relative standard uncertainty in a : 1.8×10^{-9}

NMIJのレーザ干渉計によるシリコン球体の直径測定

Diameter measurement of the silicon sphere at NMIJ

²⁸Si silicon sphere



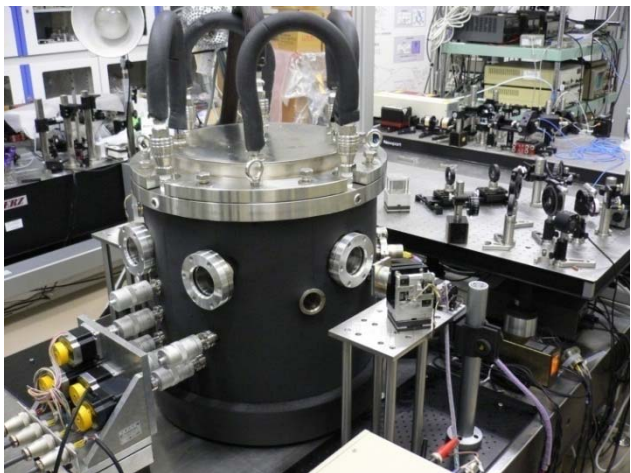
Temperature stability < 1 mK

Diameter measurements from 1000 directions

Standard uncertainty in diameter measurement: 1 nm

Surface evaluation by SE, XRR, XPS, XRF

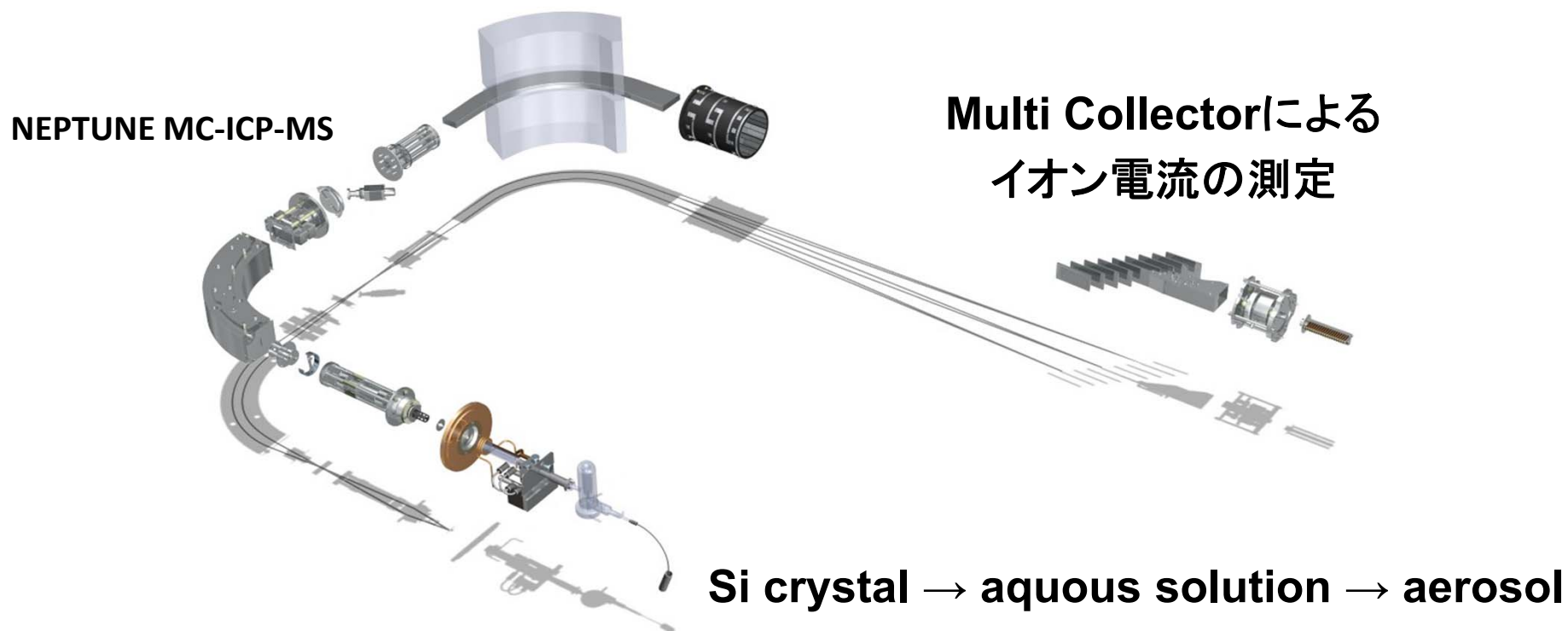
Present state: $u_r(V) = 2 \times 10^{-8}$



同位体希釈分析による ^{28}Si のモル質量の測定

Isotope dilution mass spectrometry

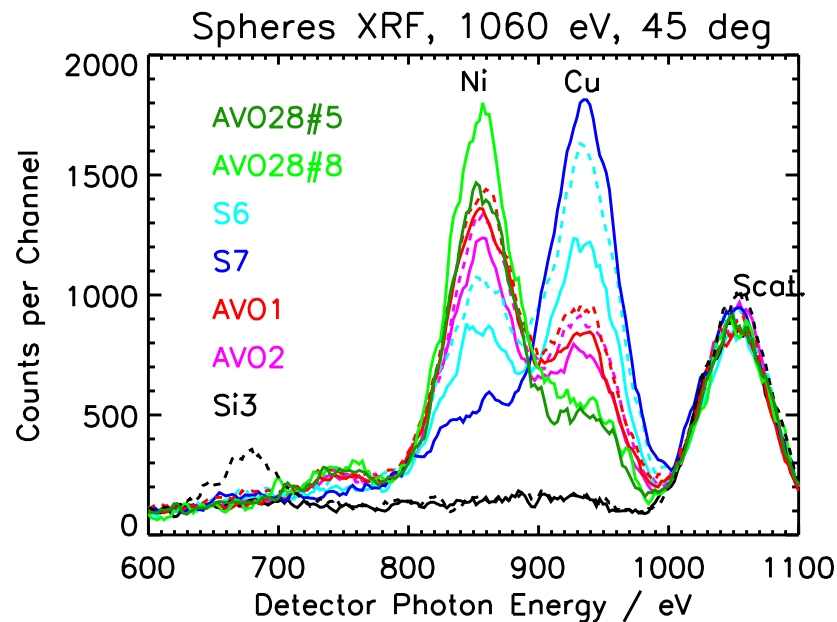
Inductively Coupled Plasma (ICP): 誘導結合プラズマ



Relative standard uncertainty in M : 5.6×10^{-9}

予想外の出来事

Unexpected surface contamination with Ni and Cu



Sphere	Thickness of Ni and Cu
Avo28-S5	0.54(17) nm
Avo28-S8	0.54(16) nm

XRF measurements using the synchrotron radiation facility at PTB

- CSIRO (豪)で研磨した他のシリコン球も全てNiとCuで汚染
- 金属層の厚さ (thickness): 0.5 nm
- 金属層の質量 (mass of the metals): 100 μg

アボガドロ定数の測定結果 (2011)

Quantity	Unit	Avo28-S5	Avo28-S8
格子定数 a	pm	543.099 624 0(19)	543.099 618 5(20)
質量 m	g	1000.087 558(15)	1000.064 541(15)
球体積 V	cm ³	431.059 061(13)	431.049 111(10)
密度 $\rho = m/V$	kg/m ³	2320.070 841(76)	2320.070 998(64)
モル質量 M	g/mol	27.976 970 26(22)	27.976 970 29(23)
N_A	10 ²³ mol ⁻¹	6.022 140 95(21)	6.022 140 73(19)

$$N_A = 6.022\ 140\ 82(18) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Uncertainty budget for Avo28-S5

Quantity	Relative standard uncertainty/10 ⁻⁹
格子定数 a	11
質量 m	4
球体積 V	29
表面 (surface)	15
モル質量 M	8
点欠陥 (point defects)	3
Total	36

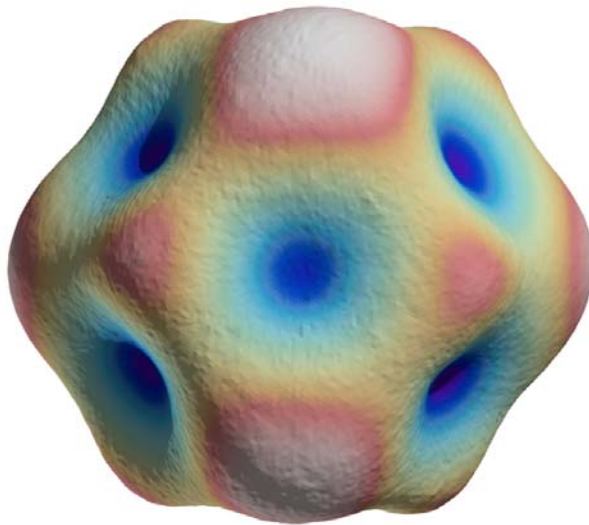
Reference

- Determination of the Avogadro Constant by Counting the Atoms in a 28Si Crystal, **Physical Review Letter**, 106, 030801 (2011).
- Counting the atoms in a 28Si crystal for a new kilogram definition, **Metrologia**, 48 (2011) S1-S13.
- **Metrologia** Special Issue: International determination of the Avogadro constant (2011). A total of 14 papers.

再研磨した ^{28}Si 濃縮結晶球

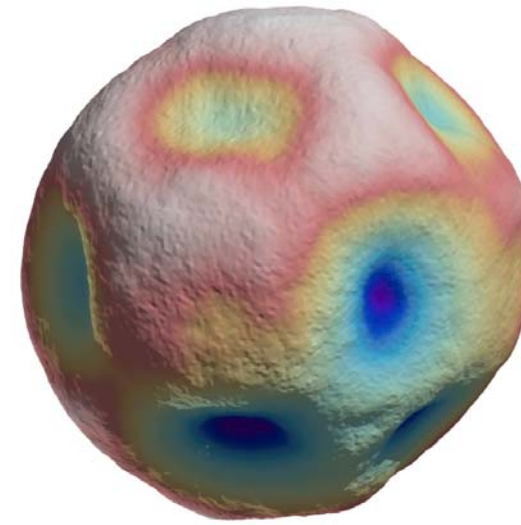
Metallic layer is near-completely removed

Avo28-S5



AVO28-S5c, $(p-v)_{\text{diameter}} = 69 \text{ nm}$

Avo28-S8



AVO28-S8c, $(p-v)_{\text{diameter}} = 38 \text{ nm}$

質量1 kg、直径94 mm、凹凸の標準偏差: 5 nm

New results on the Avogadro constant in 2015

$$N_A = 6.022\,140\,76(12) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Relative standard uncertainty: 2.0×10^{-8}

Quantity	Unit	AVO28-S5c	AVO28-S8c
M	g/mol	27.976 970 07(15)	27.976 970 07(15)
a	pm	543.099 621 9(10)	543.099 616 9(11)
V	cm ³	430.891 289 1(69)	430.763 222 5(65)
m	g	999.698 359(12)	999.401 250(16)
m/V	kg/m ³	2320.070 943(46)	2320.070 976(51)
N_A	10^{23} mol^{-1}	6.022 140 71(13)	6.022 140 79(14)

Quantity	$10^9 u(N_A)/N_A$	Contribution / %
M	5	6
a	5	6
t_{Si}	10	23
V	16	59
m	4	4
m_{deficit}	3	2
Total	21	100

Y. Azuma, P. Barat, G. Bartl, H. Bettin, M. Borys, I. Busch, L. Cibik, G. Agostino, K. Fujii, H. Fujimoto, A. Hioki, M. Krumery, U. Kuetgens, N. Kuramoto, G. Mana, E. Massa, R. Meess, S. Mizushima, T. Narukawa, A. Nicolaus, A. Parmann, S. Rabbo, O. Rientiz, C. Sasso, M. Stock, R. Vocke, A. Waseda, S. Wundrack, S. Zake: Improved measurement results for the Avogadro constant using a 28Si-enriched crystal, Metrologia, Vol. 52, No. 2, pp. 360-375 (2015)

Correlation between 2011 and 2015 results

2011: $N_A = 6.022\,140\,99(18) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (再研磨の前)

2015: $N_A = 6.022\,140\,76(12) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (再研磨の後)

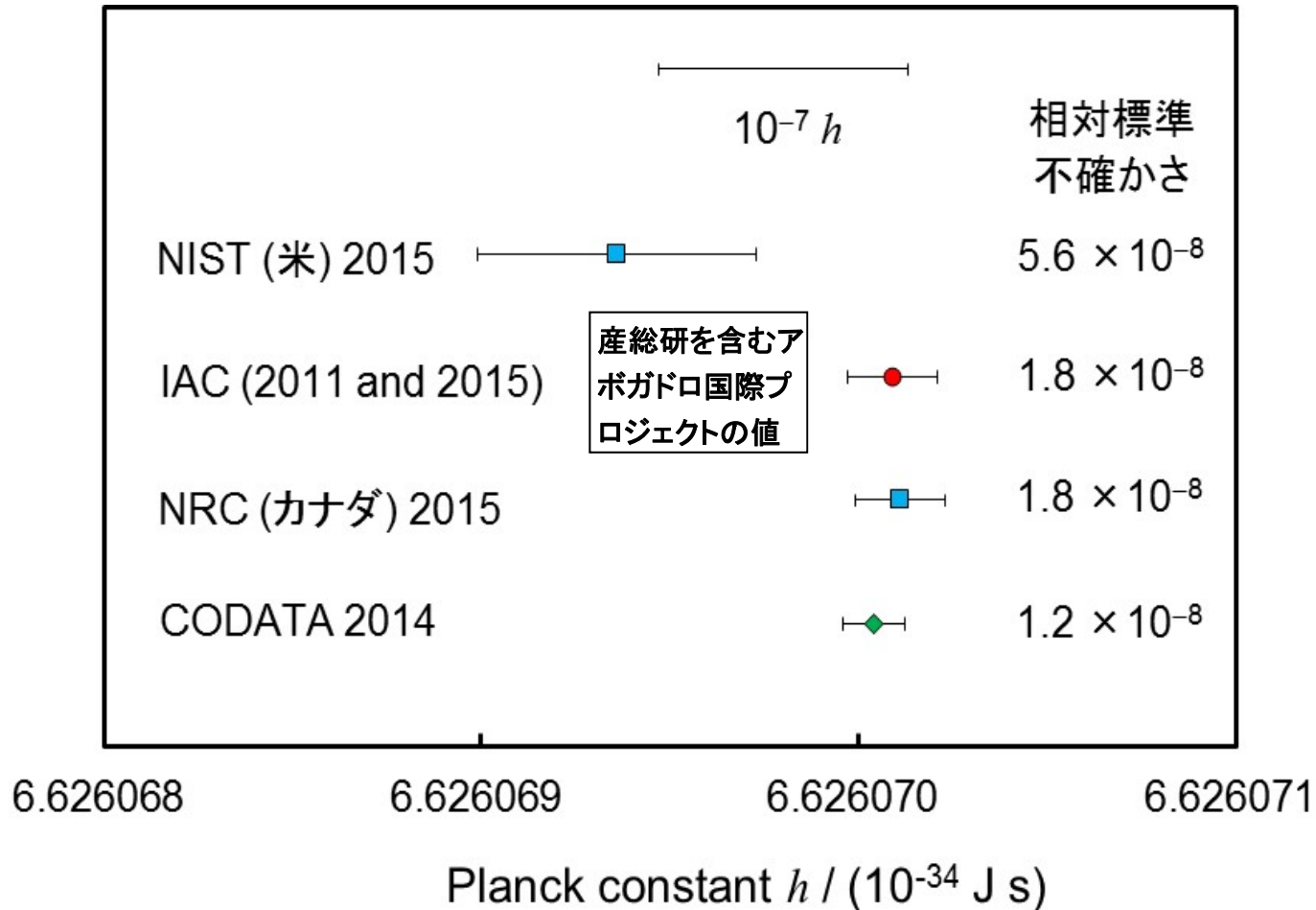
Molar mass	0.00: NaOH to TMAH
Unit cell volume	0.15: aberrations and extrapolation
Sphere volume	0.14: diffraction
Sphere mass	0.32: surface layer mass
Total	0.17

Relative difference: $38(33) \times 10^{-9}$

Weighted mean: $N_A = 6.022\,140\,82(11) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

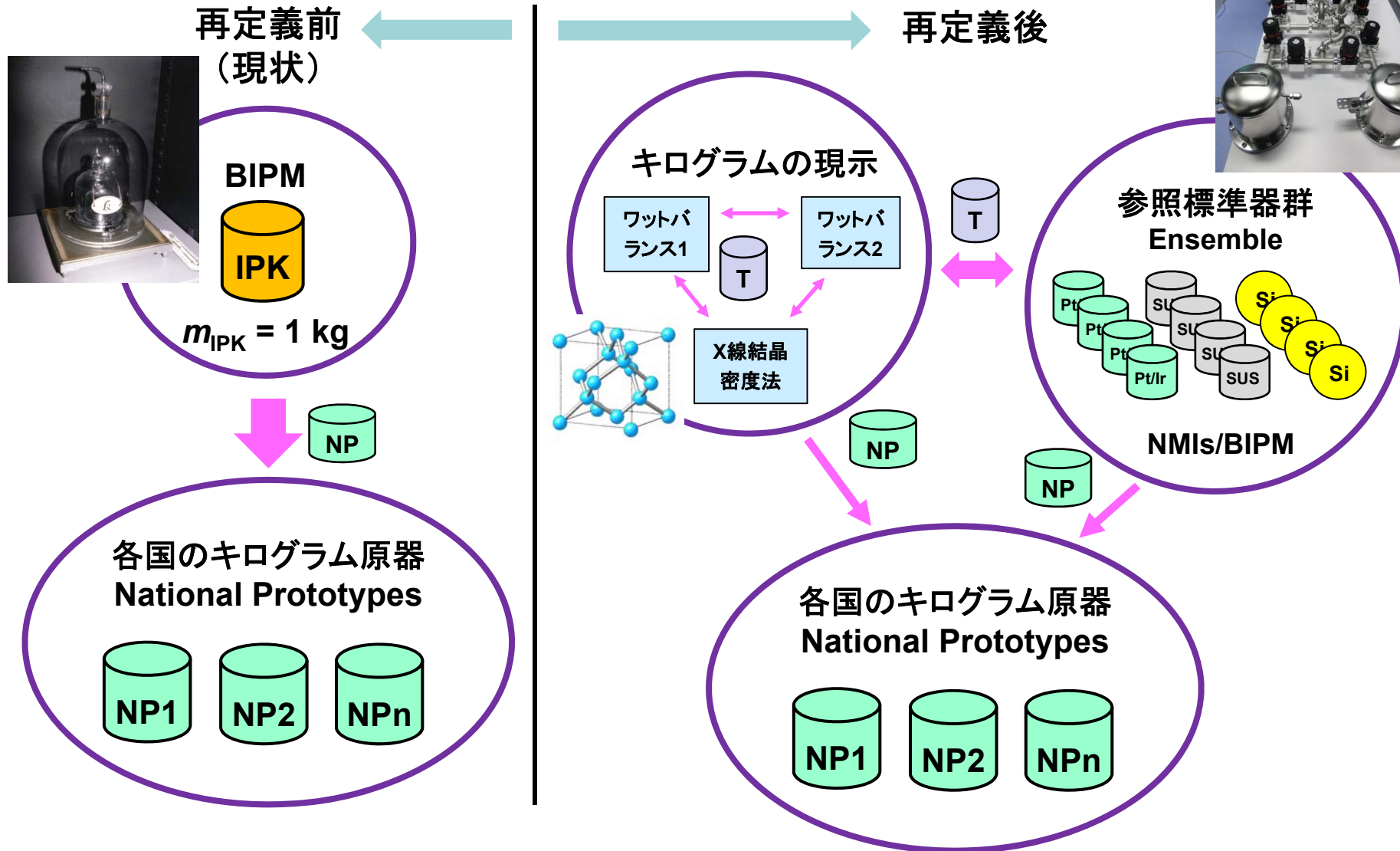
$$u_r(N_A) = 1.8 \times 10^{-8}$$

プランク定数の比較 (2015年)



$\Pr\{\chi^2(\nu) > \chi^2_{\text{obs}}\} = 12 \% > 5 \% \rightarrow \text{consistent !}$

世界の質量標準

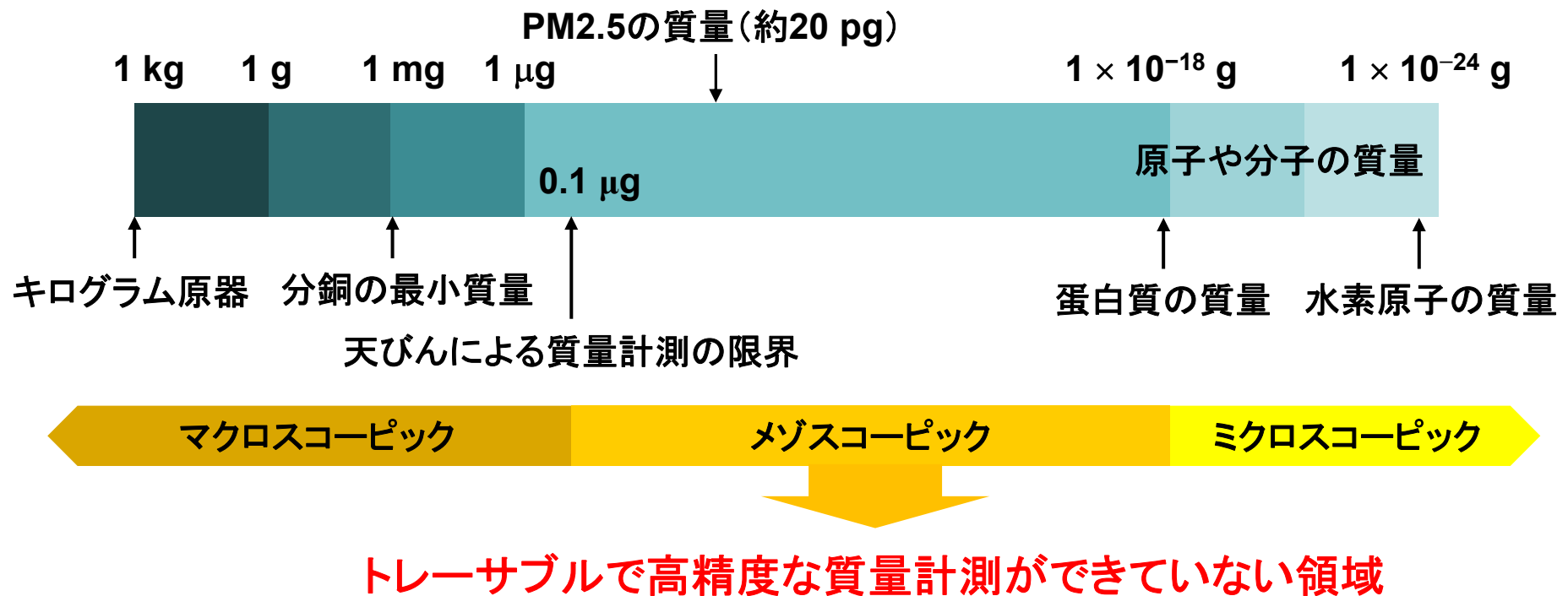


今後の主なロードマップ

- 2015-2017: 質量関連量諮問委員会 (CCM) のキログラムの実現に関する Pilot Study に参加
 - 共通のプランク定数の値 (CODATA の 2014 年推奨値) を使って 1 キログラムを実現 (realize) し、実現結果の整合性を確認 (validation)
 - NMIJ (日)、PTB (PTB)、NIST (米)、NRC (カナダ)、LNE (仏)、METAS (スイス) などが参加
- 2016: キログラムの実現方法 (mise en pratique) を文書化
- 2017: CODATA によるプランク定数 h 、電荷素量 e 、ボルツマン定数 k 、アボガドロ定数 N_A の決定 (データの最終評価)
- 2018: 第 26 回 CGPM の開催 (定義改定を審議)

キログラムの再定義によって何が変わるのか

- メートルが光速度 c で定義され、光周波数さえ測れば誰もが長さの単位を実現できるようになったように、プランク定数 h やアボガドロ定数 N_A を基準として誰もがキログラムを実現することができるようになる。
- 新しい質量の定義 ⇒ **微小質量計測技術**への応用



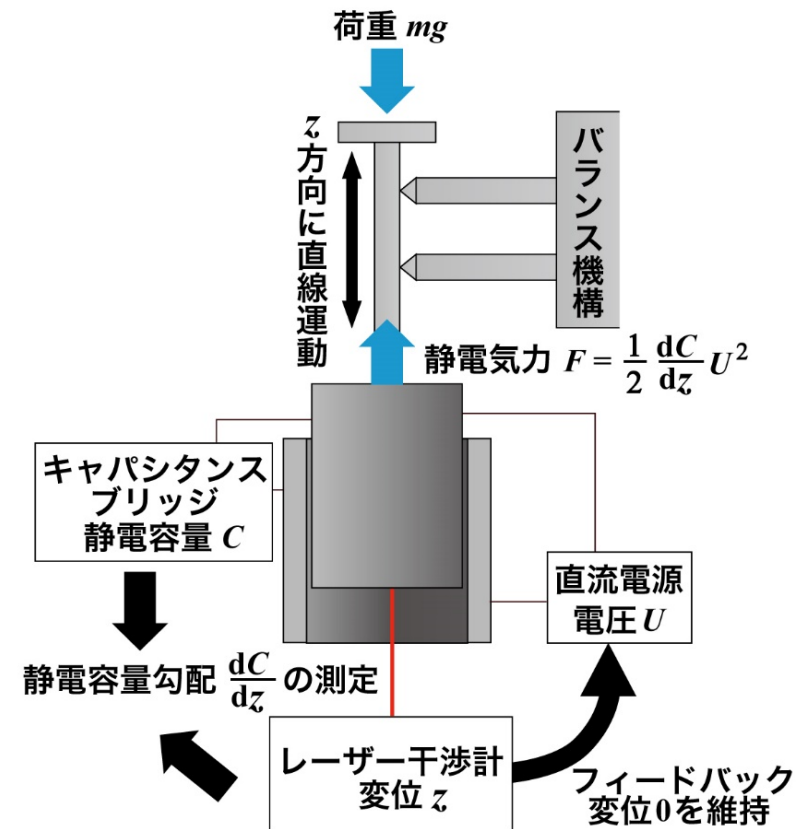
電圧天びんによる微小質量標準の実現(1 ng~1 mg)

測定原理

- 静電容量勾配の測定
電極が直線運動をするキャパシタの、運動方向における静電容量変化率 dC/dz を測定
- 質量(荷重)の測定
荷重と静電気力が釣り合うように電圧 U を制御。そのときの静電気力 F と荷重 mg を釣り合わせる。

$$mg = F = \frac{1}{2} \frac{dC}{dz} U^2$$

- 電圧の調整によって任意の質量を実現
- 電氣的測定、長さ、時間という不確かさの小さい量の測定から微小質量を直接的に実現
- 分銅に頼らない新しい微小質量標準



電圧天びん概要

キログラムの将来

- 1889年に開催された第1回国際度量衡総会(CGPM)で国際キログラム原器(IPK)が質量の単位として定義されて以来、ようやくアボガドロ定数やプランク定数の測定精度のほうが原器の質量安定性よりもよくなってきた。
- 2014年11月に開催された第25回CGPMにおいて、2018年に開催予定の第26回CGPMでキログラムの定義改定が審議されることになった。実現すれば130年ぶりの大改定。
- プランク定数を基準とする微小質量計測が可能