

日本学術会議 公開シンポジウム、2018年12月2日、日本学術会議講堂

「新しい国際単位系(SI)重さ、電気、温度、そして時間の計測と私たちの暮らし」

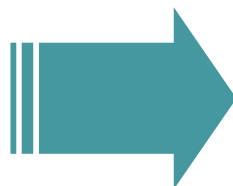
主催: 日本学術会議 物理学委員会・総合工学委員会合同IUPAP 分科会、化学委員会IUPAC分科会

共催: 一般社団法人 日本物理学会、公益社団法人 日本化学会、国立研究開発法人 産業技術総合研究所 計量標準総合センター

国際単位系(SI)の定義改定が拓く新しい計測技術

産業技術総合研究所、計量標準総合センター(NMIJ)、工学計測標準研究部門
藤井 賢一

メートル条約における質量の基準
国際キログラム原器(1889年～)



130年ぶりの定義改定(2019年～)

プランク定数

$$h = 6.626\,070\,15 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

電磁気力: キップルバランス法

原子の数: X線結晶密度法

これまで測定が困難だった
超微小質量の計測が可能

これまでの1 kgの基準：国際キログラム原器

International Prototype of the Kilogram (IPK)

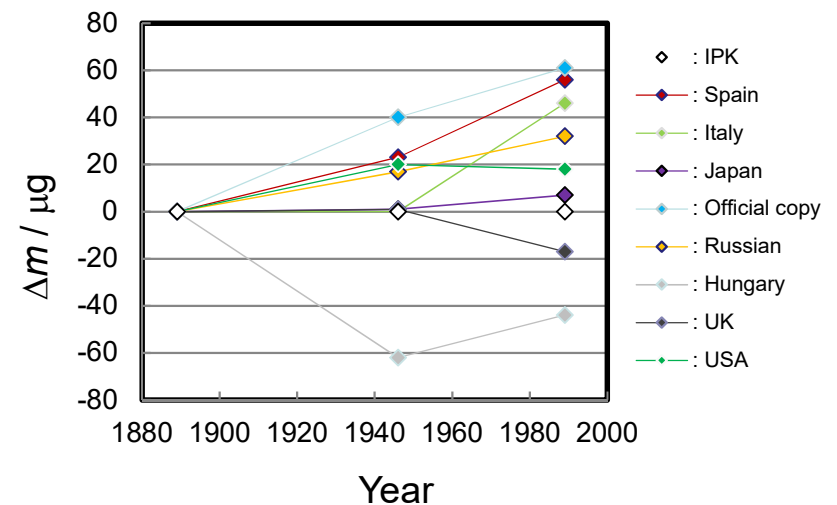
- 1790年代: ラボアジェによる純水1リットルの質量測定
確定キログラム原器(白金100%)
- 1889: 第1回国際度量衡総会 (CGPM)
質量の単位: IPK(白金90%、イリジウム10%)
- 1988: 第3回定期校正 (IPKの表面洗浄)
60 μg の質量減少、相対変化: 6×10^{-8}
IPKの質量の長期安定性: 5×10^{-8}



国立公文書館に保管されている確定キログラム原器



BIPMが保管するIPK



過去100年間に渡るIPKと各国原器との質量比較

人工物に頼らない新しい定義

➤ 定義案(1): 原子の数

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

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

原子や分子の数を表す定数

➤ 定義案(2): 相対論と光量子仮説

アインシュタインの関係式

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

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

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質量である

光速度 $c = 299\,792\,458 \text{ m/s}$ (定義)

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

光のエネルギーと周波数との関係を表す定数

アボガドロ定数 N_A とプランク定数 h との関係

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



$$N_A = \frac{M_e}{m_e} = \frac{cM_e \alpha^2}{2R_\infty h}$$



M_e : 電子1モルの質量

m_e : 電子1個あたりの質量

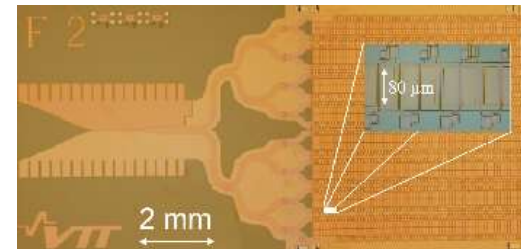
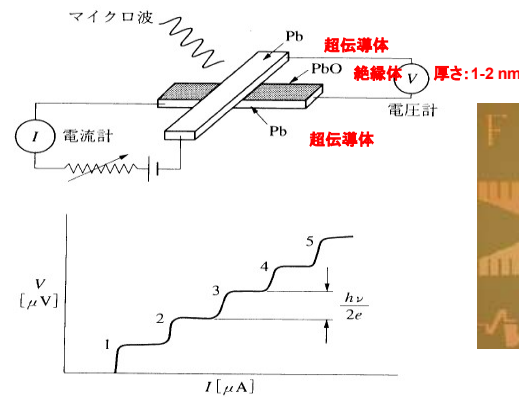
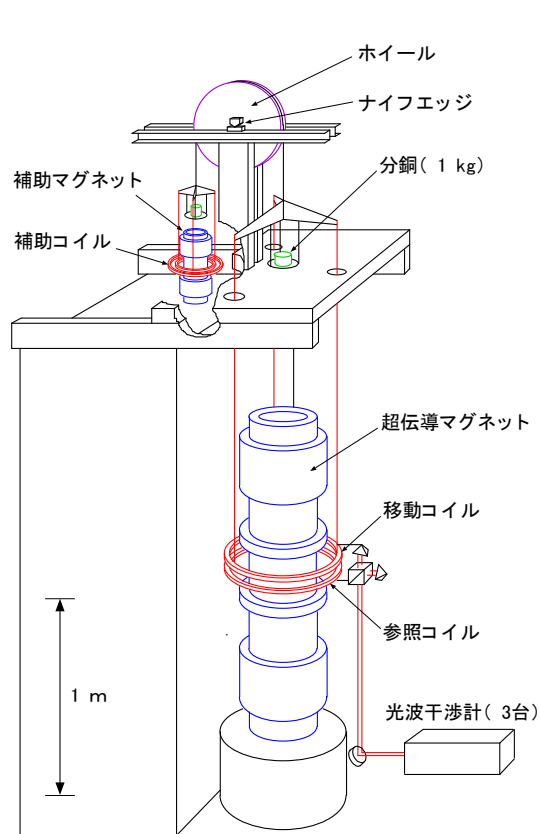
c : 光速度

α : 微細構造定数

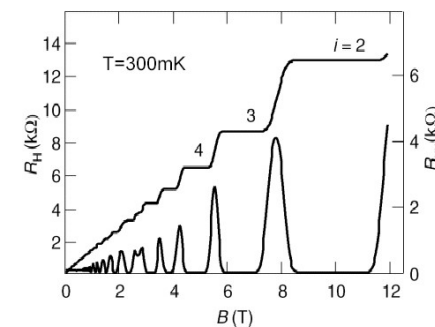
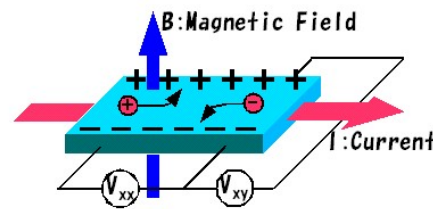
R_∞ : リュードベリ定数

$cM_e \alpha^2/(2R_\infty)$ の相対標準不確かさ: 4.5×10^{-10}

キップル(ワット)バランス法によるプランク定数の測定原理



ジョセフソン効果: 電圧 $U = n\phi_0(2e/h)$



量子ホール効果: 電気抵抗 $R = (h/e^2)/i$

- ジョセフソン効果と量子ホール効果からプランク定数を測定
- 米、カナダ、仏が測定に成功
- スイス、BIPM、韓国、中国などが開発中

X線結晶密度法によるアボガドロ定数の測定原理



JST理科ねっとわーく「単位換算機能と映像で学ぶモルの世界」より
<https://rika-net.com/contents/cp0020d/contents/07.html>

アボガドロ定数の測り方

X線結晶密度法

格子定数: a 原子と原子の間の距離: X線の干渉によって測定

密度: ρ 球体の質量と体積の測定

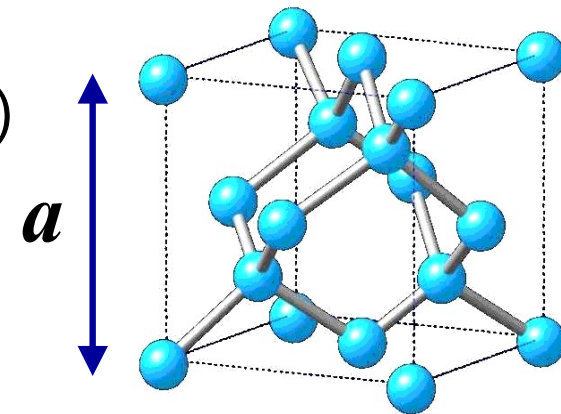
モル質量: M (^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si の割合)

同位体: 陽子の数(原子番号)は同じでも
陽子と中性子の和(質量数)が異なる元素

単位格子の密度: $(8M/N_A)/a^3 = \rho$

$$N_A = 8M/(\rho a^3)$$

$$= 6.022 \cdots \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

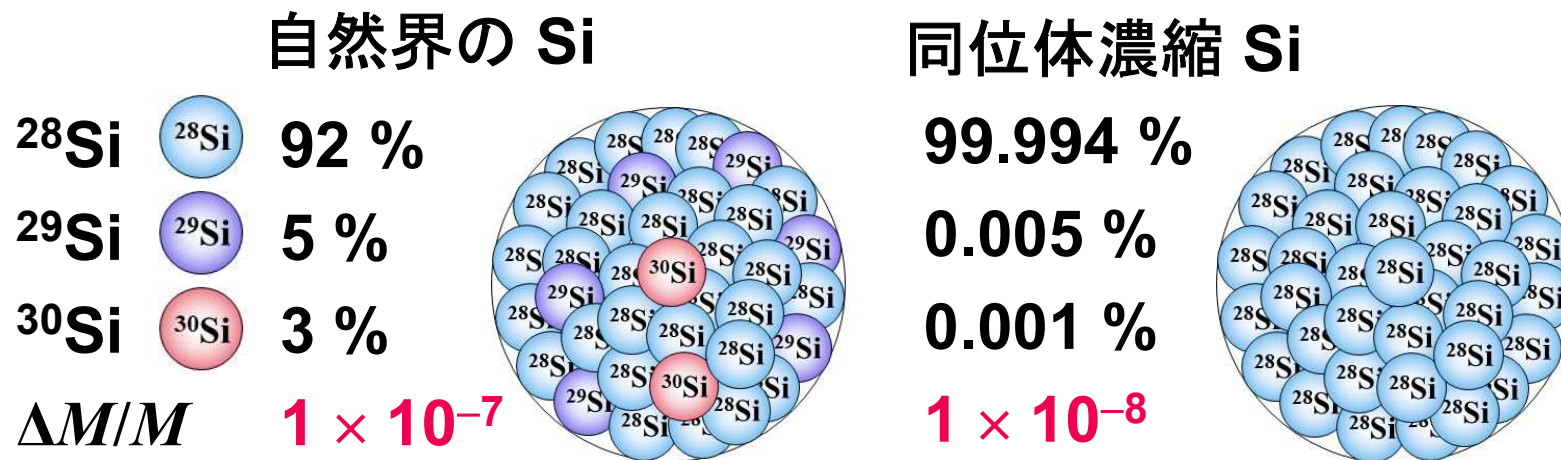


立方晶の単位格子
Unit cell of a cubic crystal

従来はモル質量の測定精度がボトルネック

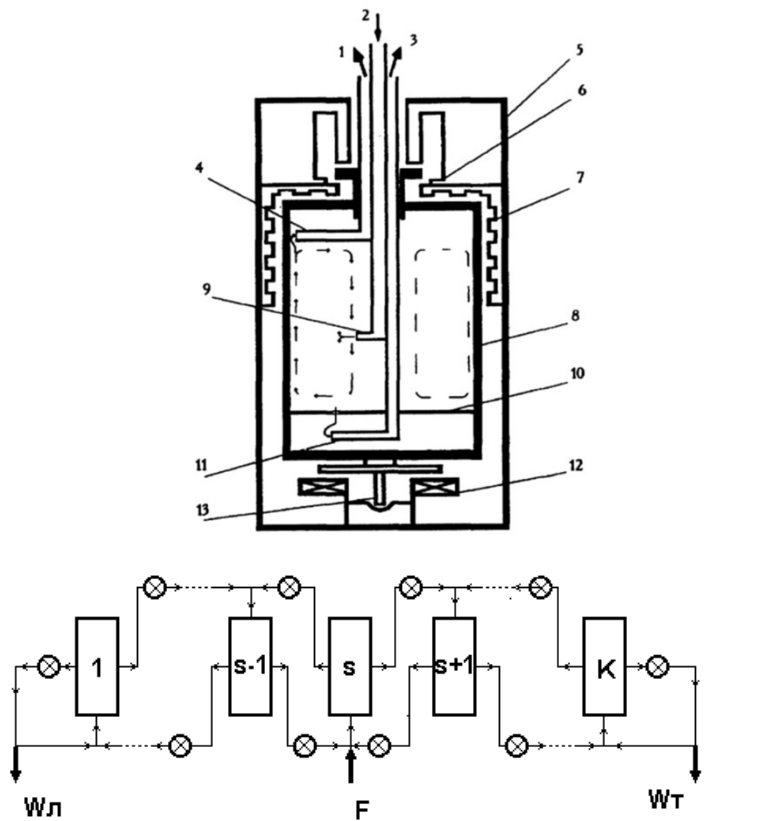
アボガドロ国際プロジェクト

- 研究協力協定：2004-2018
- シリコンの同位体濃縮



- BIPM (国際度量衡局), INRIM (伊), IRMM (EU), NIST (米), NMIA (豪), NMIJ (日), NPL (英), and PTB (独)

ロシアの研究機関によるシリコン同位体濃縮



Denominations:

WЛ - outlet of light fraction of cascade

WТ - outlet of heavy fraction of cascade

F - feed flow (inlet point "S")

⊗ - devices for regulation and control of the flow system

1 / K - "accumulator" of light / heavy impurities of cascade

stage number "S"

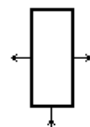
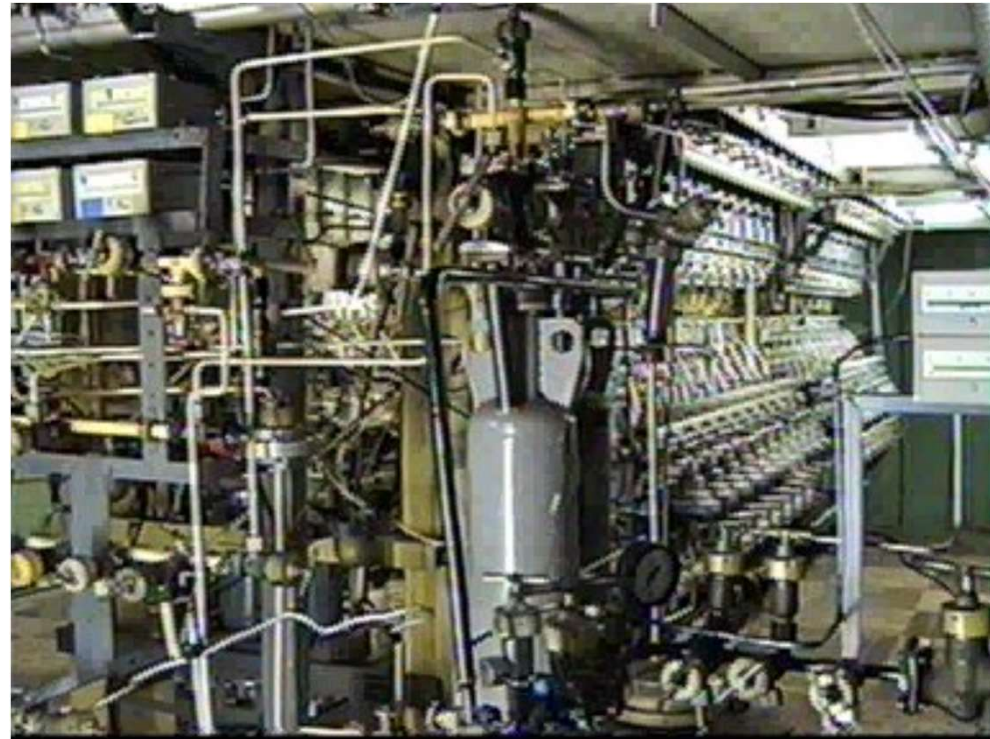


Fig.2 Cascad of Gas Centrifuges



カスケード型の遠心分離システム

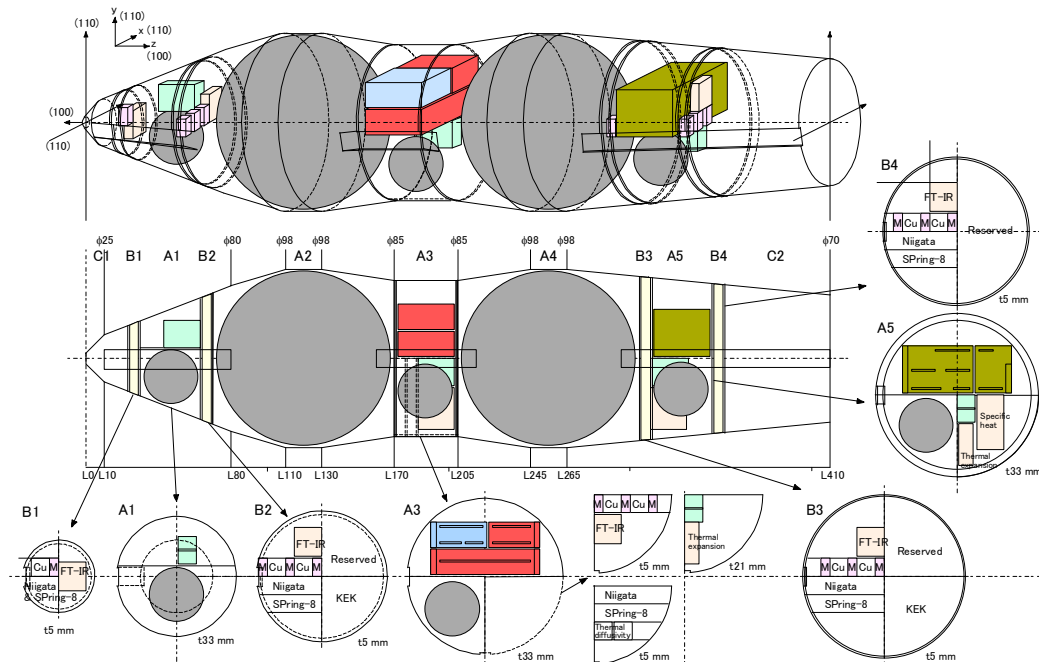
$^{28}\text{SiF}_4$ ガス: 28 kg

5 kgの²⁸Si同位体濃縮結晶



²⁸Si同位体濃縮結晶Avo28
(FZ法、2007年5月)

Cutting plan of silicon-28 ingot



濃縮度: 99.99 %

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

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

キログラムの定義改定に至る長い道のり(1)

原子質量標準の概念

1870年: マクスウェル(Maxwell)が原子の数でキログラムを定義することを提案

格子定数 a の測定

1913年: ブラッグ(Bragg)がX線回折を発見

1965年: ボンゼ(Bonse)によるX線干渉計の開発

X線の波長やX線の回折角が分からなくても、光の波長を基準とした格子定数の測定が可能

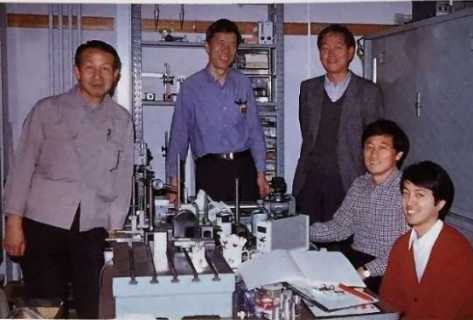
1974年: 米国標準局(NBS、現在のNIST)のデラッツ(Deslattes)らがX線干渉計による格子定数の絶対測定に成功(ただし、測定に1.8 ppmの偏り)

X線結晶密度法にアボガドロ定数の決定

1970年代: 旧工業技術院 計量研究所(現在の産総研NMIJ)でX線干渉計による格子定数の絶対測定を中山らが開始

日本におけるアボガドロ定数測定の実験

キログラムの定義は変えられるか 計量研究所アボガドログループに聞く



通商産業省工業技術院計量研究所アボガドログループ

左から内川恵三郎さん(1935年生)、中山貫さん(1943年生)、増井良平さん(1945年生)、田中充さん(1949年生)、藤井賢一さん(1959年生)

アボガドロ定数を測る (田中さんの話)

アボガドロ定数(注1)は御存知ですね。そうです、1モルの原子や分子の中に含まれる粒子の数です。普通 $6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$ といいますが、私達計量研究所アボガドログループはこの値を更に精密に測定することを目的として結成されました。アボガドロ定数がなぜ大事かと言いますと、アボガドロ定数が決まればそれを基準にしてキログラムの正しい値が決められる。つまり今の合金の塊のようなキログラム原器はいらなくなってしまうからなのです(注2)。時間、長さ、質量の三つの基本的な単位で原子標準が使用されていないのは質量だけです(注3)。後で内川さんの話に出てくると思いますが、キログラム原器の維持は大変なことなんです。ほこり一つついてもいけないんです。

アボガドロ定数は単結晶を用いてその体積、質量、結晶格子の一方の長さ、モル質量から求めることができます(注4)。これらの値を一つずつ正確に求めることにより正確なアボガドロ定数が求められるという

さて、けい素の単結晶を使ってアボガドロ定数を測るとします。まずモル質量です。けい素には質量数28、29、30の3種類の同位体があって28のけい素が約92%を占めています(注8)。測定に用いる結晶のけい素のモル質量は先ほどの核計量研究所で測定してもらう予定です。これから私が早速の測定です。大まかにお話しすると、第1番目の体積ですが、実験には球を使っています。直径を全表面にわたってレーザー干渉計で測定し体積を算出します。この測定はメートルの定義に従って行います。これを絶対測定と言います。第2番目に質量です。キログラム原器用天びんでけい素球の質量を測ります。これも、キログラムの定義にもとづいた絶対測定です。3番目はけい素単結晶中の原子の間隔をX線干渉計とレーザー干渉計で測ります。この三つの実験装置を私達はアボガドログループ「三種の神器」と呼んでいるんです。

一つ目の体積測定は増井、藤井が担当し、二つ目の質量測定は内川が担当して共に現在進行中です。三つ目のX線干渉計は中山と田中が担当して現在3号機を製作中で1990年3月までに完成して測定に入る予定です。

わけてです。

1976年にアメリカの国立標準局でかなり正確なアボガドロ定数の測定値(注5)をだしています。この話は高校の教科書に載ったこともあるのでお読みになったかもしませんが、その後1989年に西ドイツの物理工学研究所とECの核計量研究所が共同で先アメリカの数字と6 ppm(注6)以上違うより正確な数字(注7)を測定しました。そしてこの値を追いこそうというのが早速のグループなのです。

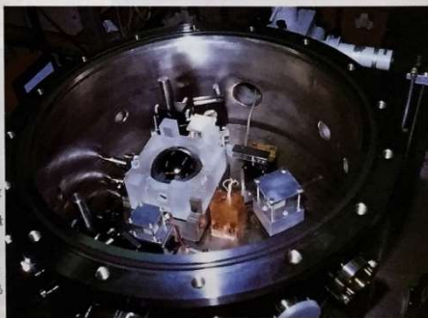
具体的に話をすすめます。この測定にはけい素の結晶を使います。けい素は99.99999以上の純度のものです。なぜけい素かと言うと、けい素は超S I Iなどのような素子をつくるために人類が研究し尽くしてきています。その結果としてけい素はとてもいい単結晶がつかれる。つまり巨視的にも微視的にも格子欠陥が少ない完全結晶とも言える結晶がつかれるということです。原子のレベルでむらなくきちんと結晶格子が続いていないと精度のよい実験はできません。

です。測定が終了した時にはきっと日本が一番正確なアボガドロ定数をだせる、と期待しているのですが、「三種の神器」について、それぞれの担当者から説明しますので聞いてください。

体積の測定 (藤井さんの話)

限りなく真の球に近いけい素の玉が要求されます。以前は立方体を使っていましたが、角が欠けるので誤差がでますし、球だと直径だけで体積を決定できるので最近ではもっぱら球体を使っています。

けい素の球をつくらせたら世界一という方をイタリアのトリノ大学アボガドロ記念物理学部からお招きして教わりながらつくってみました。3ヶ月かかって一つ完成しました。そうです。大変貴重な球です。つぶくりのことですか？急ぐと必ず失敗するのが原則、ということですか。最後はラップ状の入れ物の中で回して、石英の粒に化学薬品を混ぜた液で仕上げました。先ほど田中さんの話にけい素の結晶は格子欠陥が少ないので実験に適していると言いましたが、けい素は表面にガラスの膜ができるので酸化がすすまないんです。



球体の直径を測る
光波干渉計
測定はふたをして
真空中で行う

アボガドロ
Amedeo
Avogadro
(1776~1856年)
イタリアの化学者、物理学者
1811年アボガドロの法則「一定体積の気体および質量は、一定温度一定圧力で同数の分子を含む」の基礎となる考え方を提議

注1 1865年ドイツのロシュミットが測定したとえは質量数12の炭素原子 0.02×10^{23} (アボガドロ定数) 個をもつて0.012kgとする」と定義できる

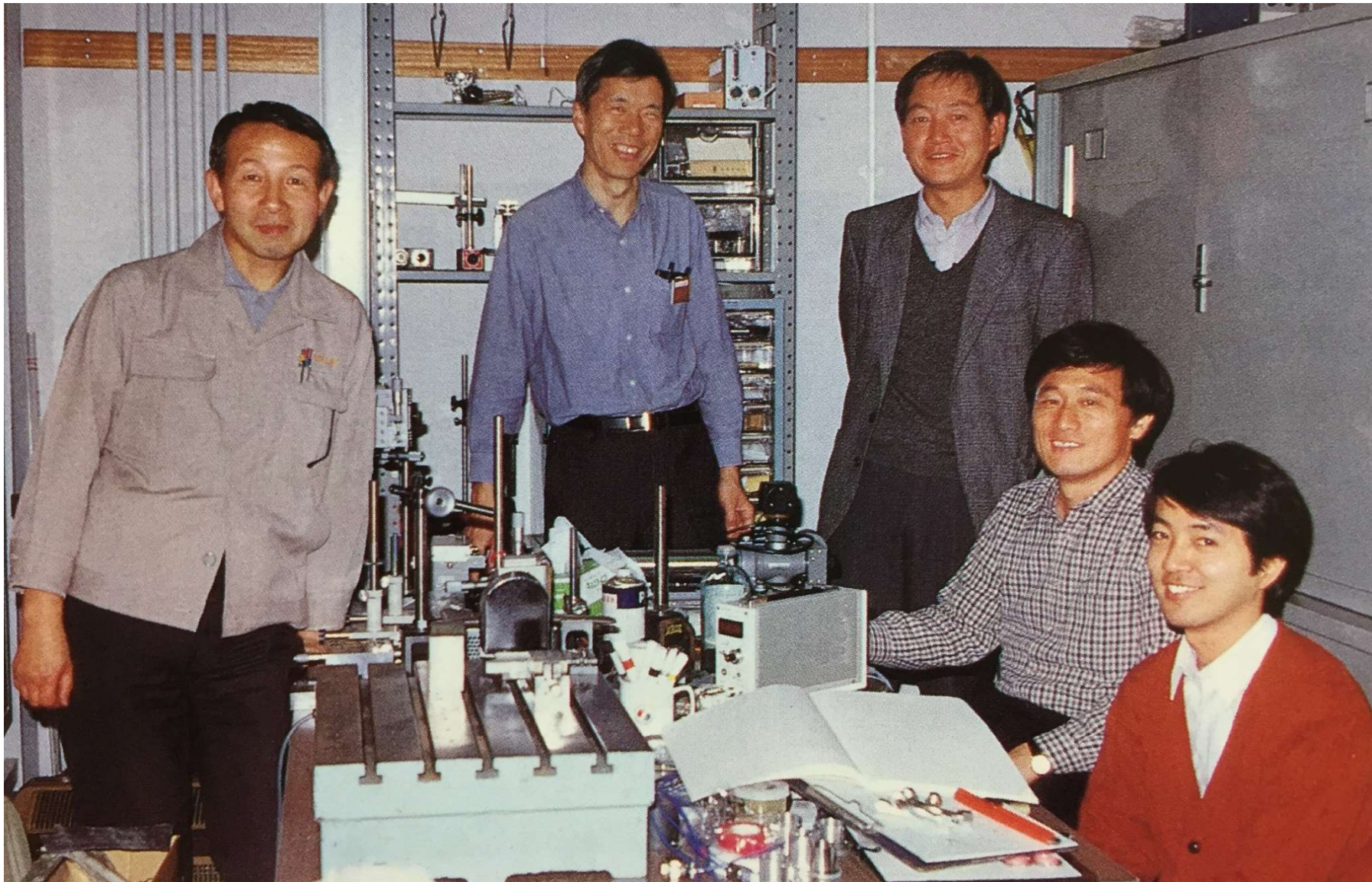
注2 時間 θ 、長さ l 、原子の基底状態の2つの超微細単位間の遷移に対応する放射の9102631770周期の継続時間を1秒と定めている。ちなみに1989年にノーベル物理学賞を受賞者はこの単位を決めるために必要な精密測定を行ったラムゼー博士であった

注3 長さ l 、メートルは光が真空中で $1/(299\,792\,458)$ sの間に進む距離である

注4 質量 M 、国際キログラム原器の質量によって定義されている

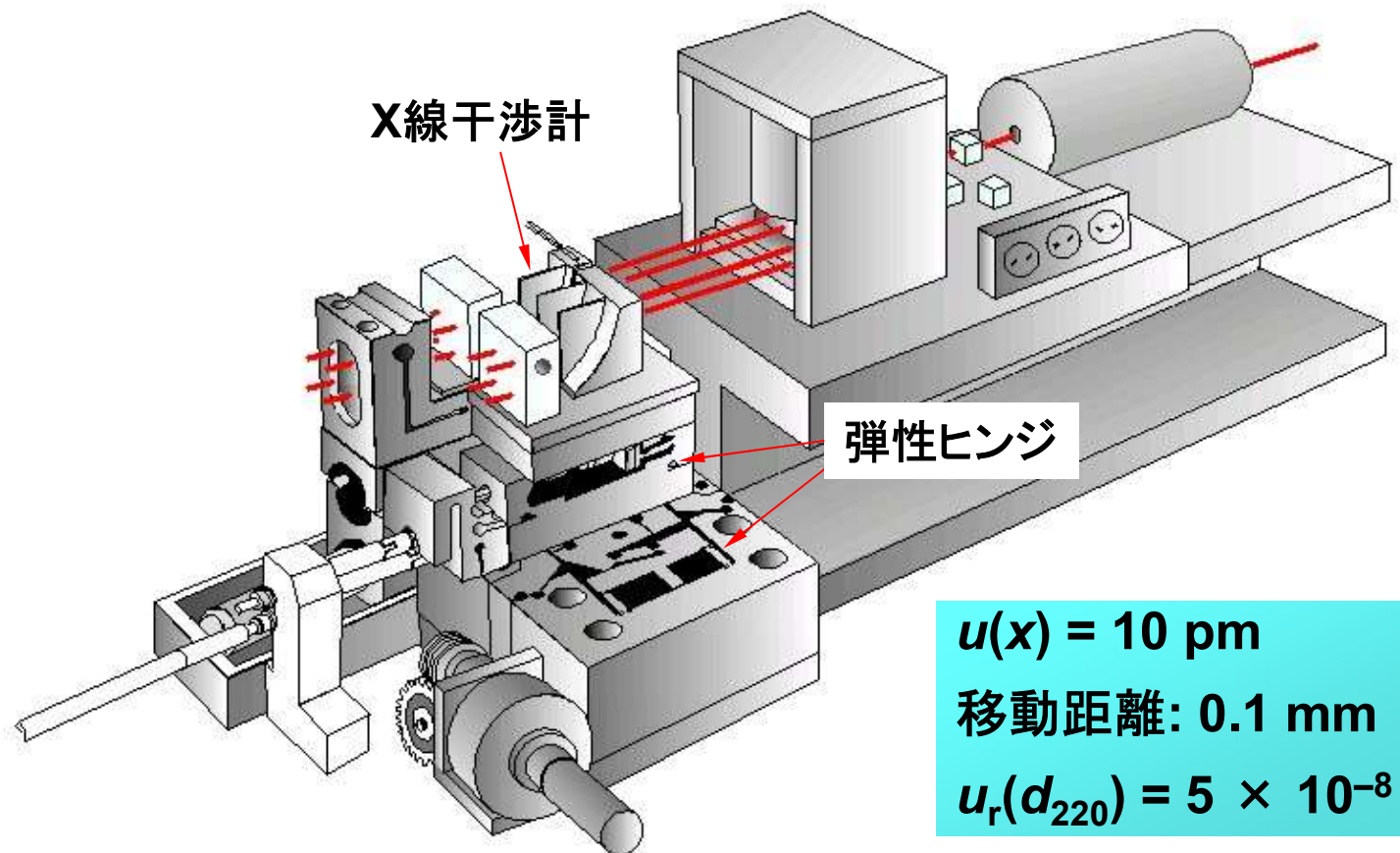
注4 アボガドロ定数 $N_A = \frac{nMV}{a^3 m}$
n: 単位格子に含まれている原子の数
M: モル質量 V: 体積
a: 単位格子の一方の長さ m: 質量
注5 $6.0220978 \times 10^{23} / \text{mol}$
注6 ppm (ピーピーエム): 100万分の1
注7 $6.0221341 \times 10^{23} / \text{mol}$
注8 国立科学博物館=ユース第242号サイエンスノート「原子量を定める」島正子、参照

国立科学博物館ニュース、1990年2月号(第250巻)



国立科学博物館ニュース、1990年2月号(第250巻)

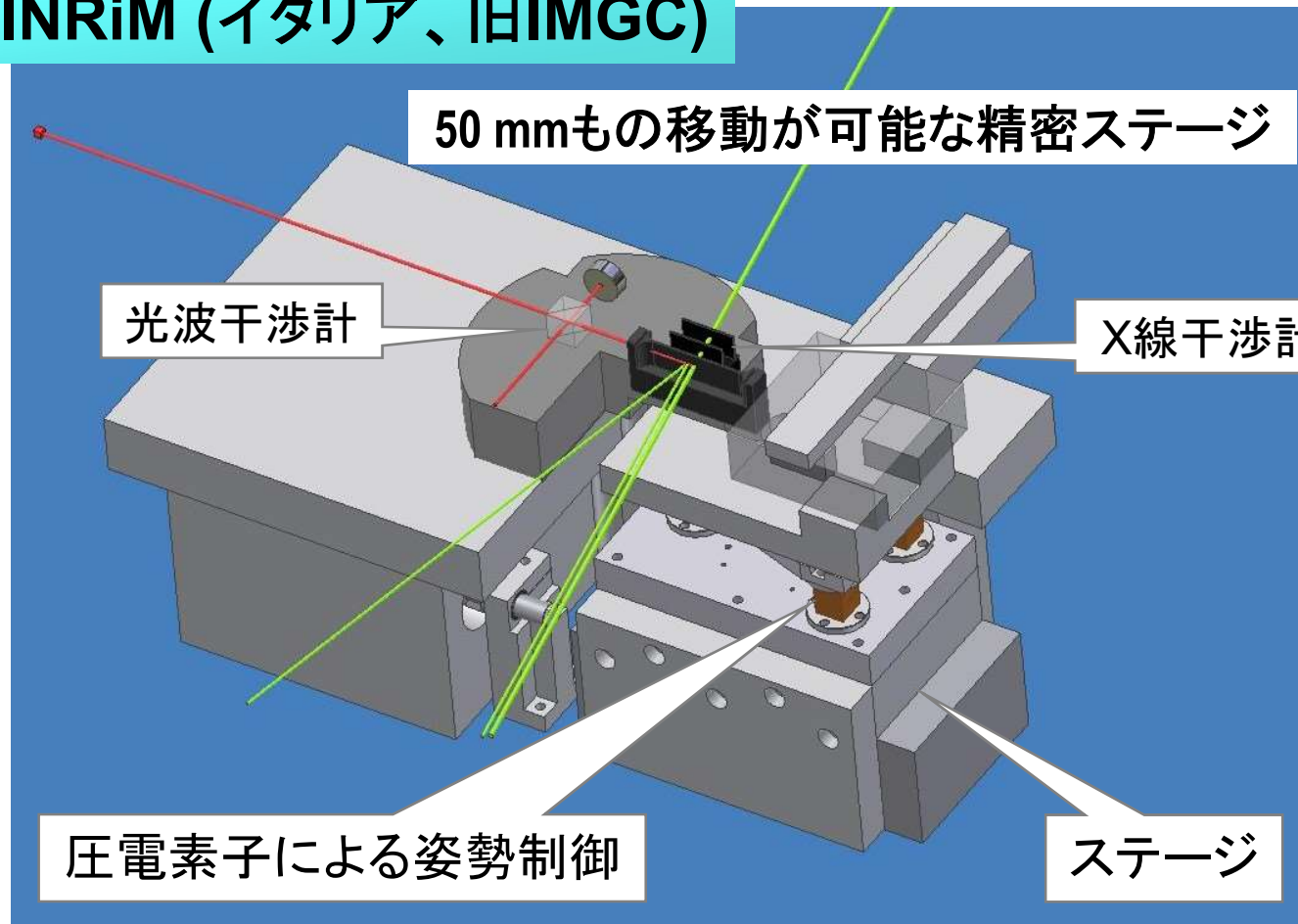
産総研NMIJで開発したX線干渉計(2004年頃)



G. Cavagnero, H. Fujimoto, G. Mana, E. Massa, K. Nakayama and G. Zosi, "Measurement repetitions of the Si(220) lattice spacing," *Metrologia*, 2004, Vol. 41, pp. 56–64.

イタリアのグループが開発した新しいX線干渉計

INRiM (イタリア、IEMGIC)



弾性ヒンジを用いないことで長い距離の移動が可能
格子定数の測定の不確かさ: 1.8×10^{-9}

キログラムの定義改定に至る長い道のり(2)

結晶の密度測定

1970年代: 米国標準局(NBS、現在のNIST)のBowmanらがアボガドロ定数の測定のために液中ひょう量法を開発(アルキメデスの原理)

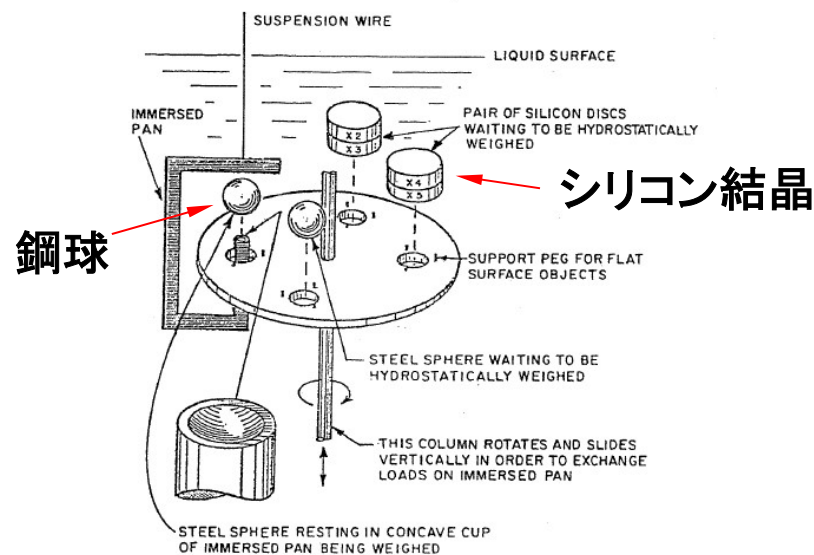
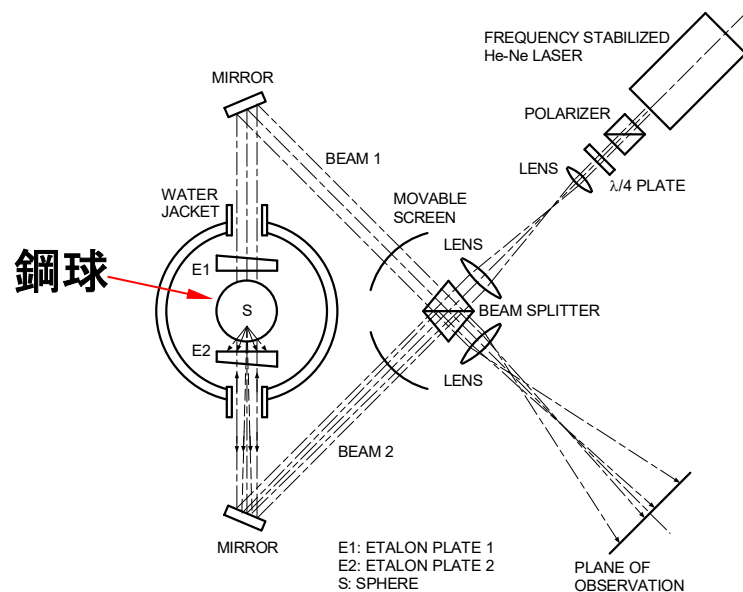


FIGURE 5. Immersed pan loading mechanism.

鋼球の直径を測るレーザー干渉計

Saunders J. B. Sr., "Ball and Cylinder Interferometer,"
J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. C, 1972, 76, 11-20

シリコン結晶の密度測定

Bowman H. A., Schoonover R. M., Carroll C. L., "A Density Scale Based on Solid Objects," *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A*, 1974, 78, 13-40.



CSIRO(豪)によるシリコン球 研磨技術の開発

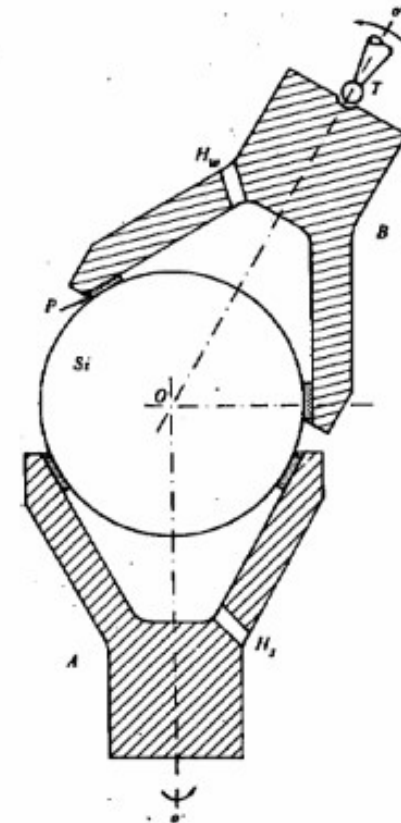
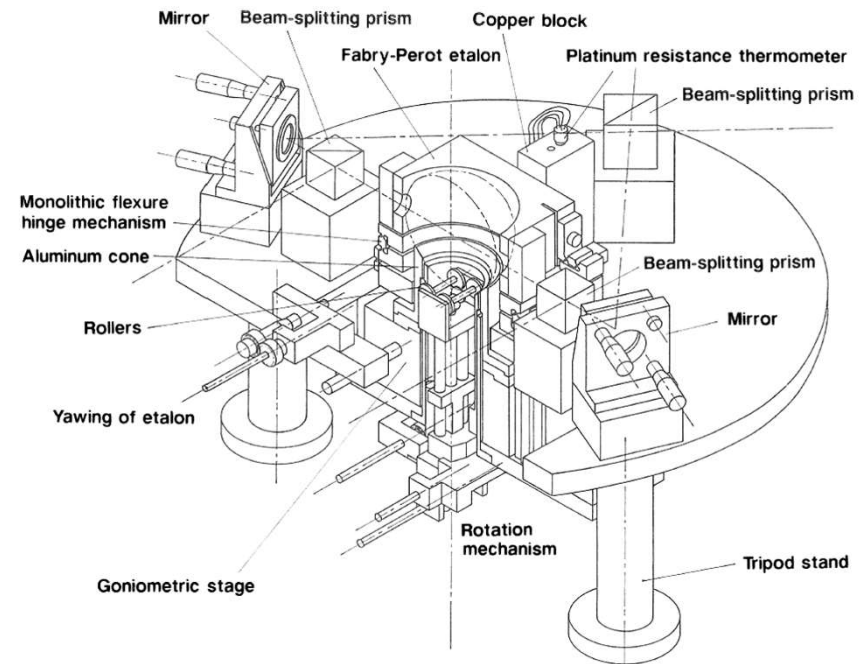
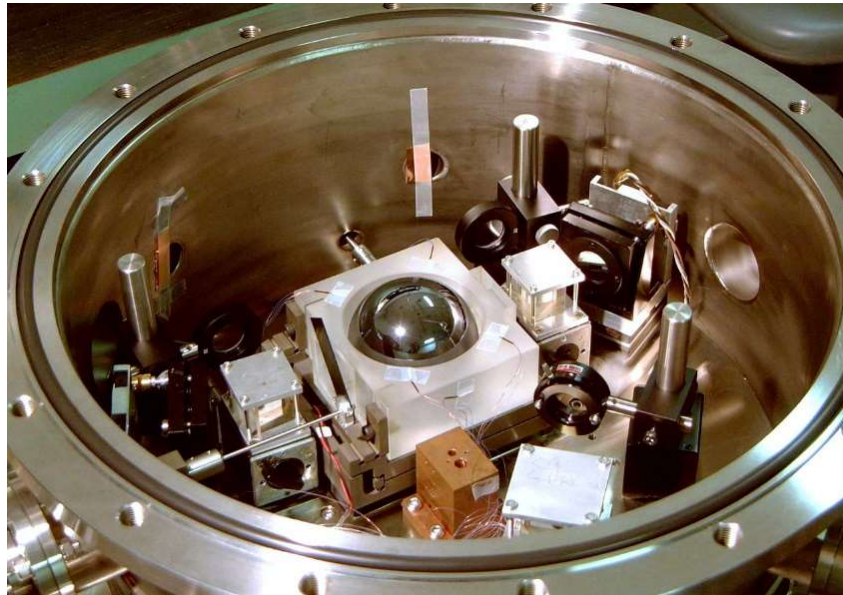


Fig. 1. Arrangement of cones A and B during final polishing. Cone A rotates around the fixed axis $O-o'$; cone B, while rotating around the axis $O-o''$, is driven by the extremity T of an oscillating arm (not shown in the figure). The suspension of titanium dioxide and water is added through the hole H_1 ; slurry flows out of cone A through the hole H_2 . P indicates the pitch ring, and Si is the silicon sphere.

Applied Optics, Vol. 26, No. 4, pp. 600-601, 1987

1988年：シリコン球の直径を測るレーザー干渉計の開発に着手

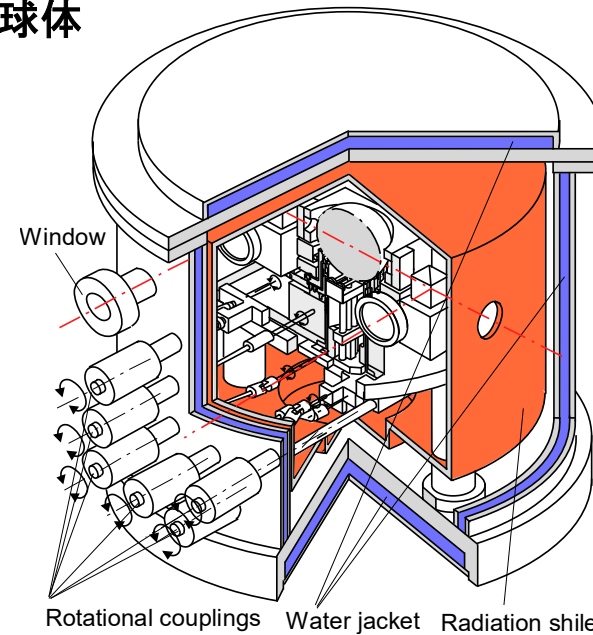
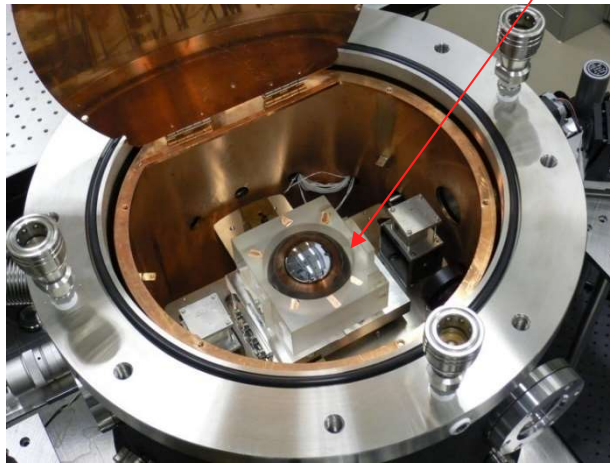


- シリコン球の登場により、形状と質量の測定から密度を求めることが可能
- 真空中での直径測定
- 密度測定の相対不確かさ： 10^{-7} から 10^{-8} のオーダーに向上

Fujii K., Tanaka M., Nezu Y., Nakayama K., Masui R., Zosi G., “Interferometric Measurements of the Diameters of a Single-crystal Silicon Sphere,” *Rev. Sci. Instrum.*, 1992, 63, 5320-5325.

2010年代：産総研NMIJのレーザ干渉計によるシリコン球の直径測定

単結晶シリコン球体



温度の均一性と安定性 < 0.3 mK

約2000方位からの直径測定

直径測定の不確かさ: 0.6 nm

表面酸化膜の評価: SE, XRR, XPS, XRF

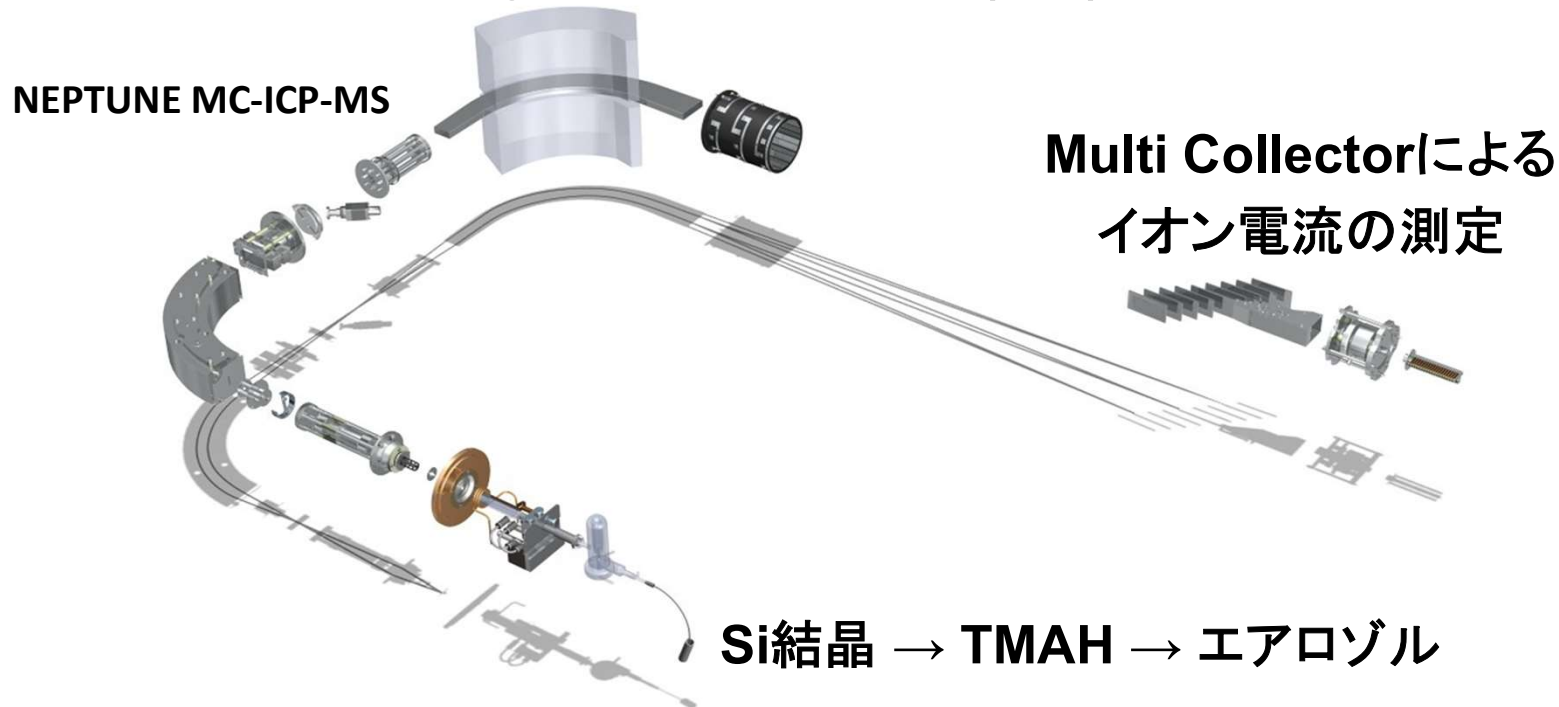
体積の測定の不確かさ: 2.0×10^{-8}



N. Kuramoto, K. Fujii, and K. Yamazawa: Volume measurements of ^{28}Si spheres using an interferometer with a flat etalon to determine the Avogadro constant, *Metrologia*, 48, S85-S95 (2011)

同位体希釈分析による ^{28}Si のモル質量の測定

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

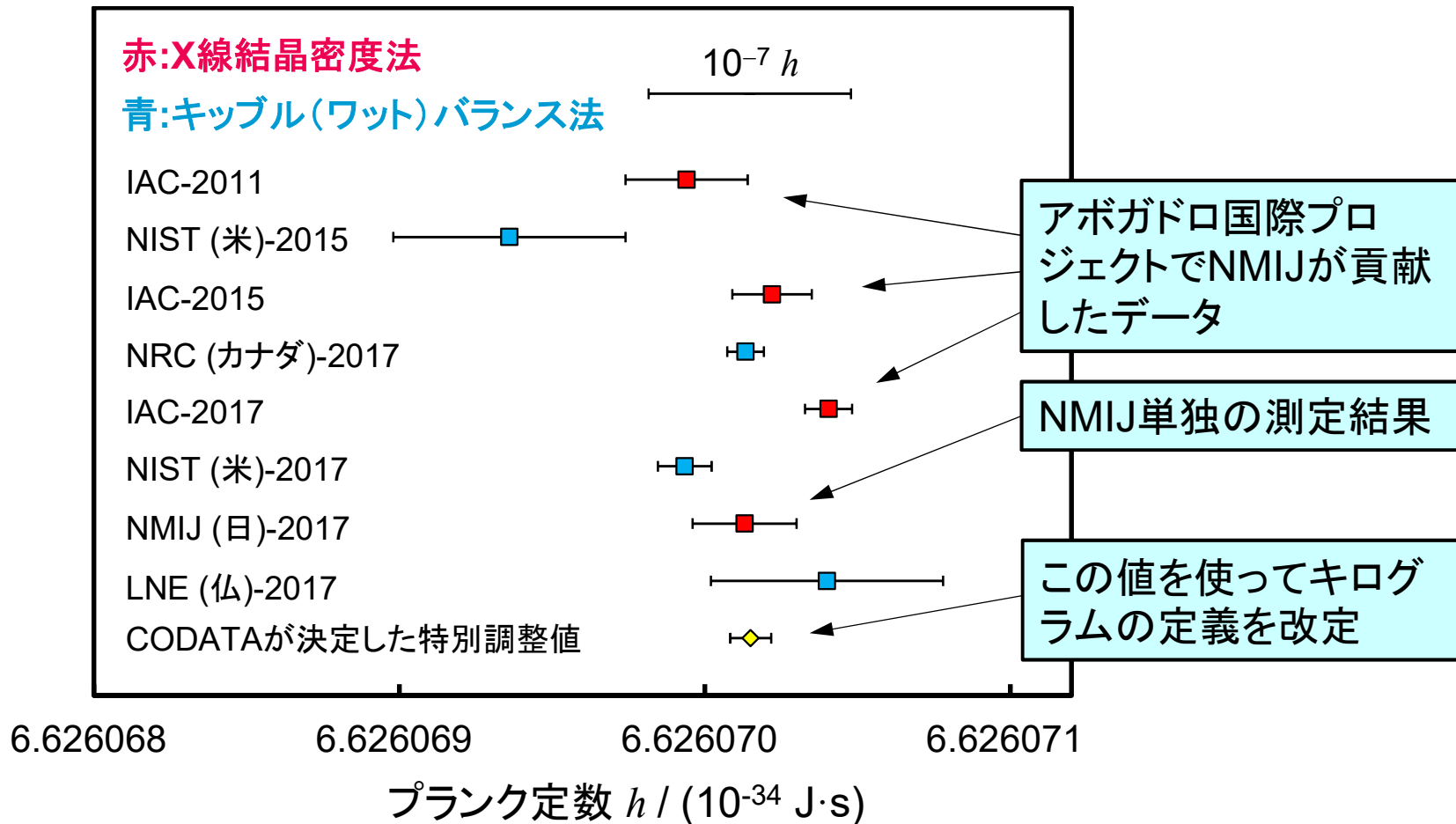


最初はPTB(独)が開発、現在ではNMIJ(日)とNIST(米)でも測定可能

モル質量の測定の不確かさ: 5.6×10^{-9}

T. Narukawa, A. Hioki, N. Kuramoto, K. Fujii: Molar-mass measurement of a ^{28}Si -enriched silicon crystal for determination of the Avogadro constant, *Metrologia*, 51, 161-168 (2014)

科学技術データ委員会(CODATA)によるプランク定数の決定



日本が大きく貢献するかたちでキログラムの定義改定が実現

SIの新しい定義で用いられる基礎物理定数 CODATA 2017 Special Adjustment

➤ CODATAによる2017年特別調整結果

基礎物理定数	値	相対標準不確かさ u_r
プランク定数 h	$6.626\ 070\ 150(69) \times 10^{-34} \text{ J s}$	1.0×10^{-8}
電気素量 e	$1.602\ 176\ 6341(83) \times 10^{-19} \text{ C}$	5.2×10^{-9}
ボルツマン定数 k	$1.380\ 649\ 03(51) \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	3.7×10^{-7}
アボガドロ定数 N_A	$6.022\ 140\ 758(62) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	1.0×10^{-8}

➤ SIの新しい定義で用いられる値

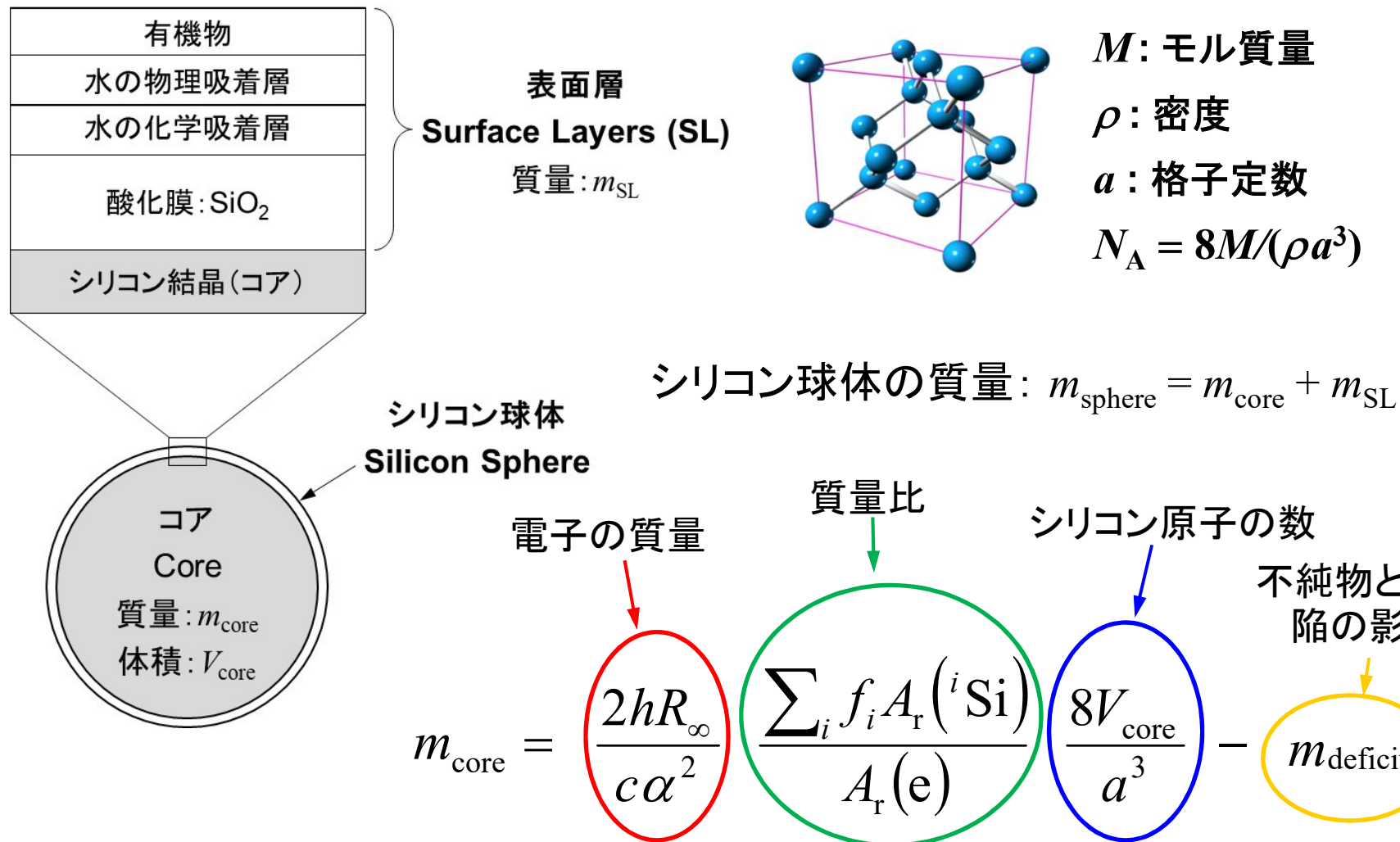
基礎物理定数	値
プランク定数 h	$6.626\ 070\ 15 \times 10^{-34} \text{ J s}$
電気素量 e	$1.602\ 176\ 634 \times 10^{-19} \text{ C}$
ボルツマン定数 k	$1.380\ 649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
アボガドロ定数 N_A	$6.022\ 140\ 76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$$\mu_0 = \frac{2\alpha h}{ce^2}$$

$$N_A = \frac{cM_e \alpha^2}{2R_\infty h}$$

D. Newell, F. Cabiati, J. Fischer, **K. Fujii**, S. Karshenboim, H. S. Margolis, E. de Mirandes, P. J. Mohr, F. Nez, K. Pachucki, T. J. Quinn, B. N. Taylor, M. Wang, B. M. Wood, Z. Zhang: The CODATA 2017 Values of h , e , k , and N_A for the Revision of the SI, *Metrologia*, 55 (2018) L13-L16.

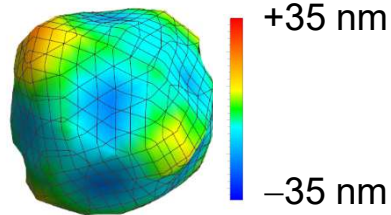
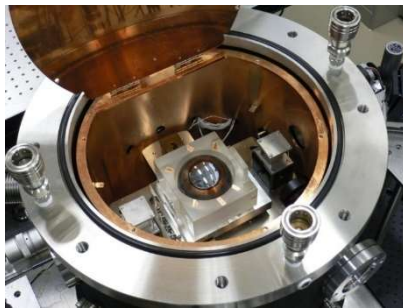
X線結晶密度法によるキログラムの実現方法



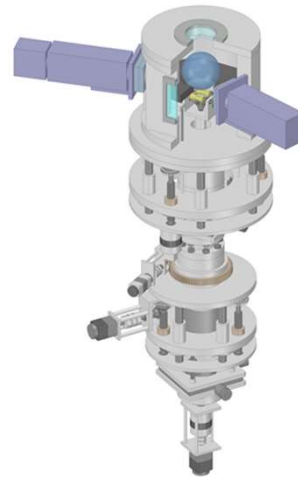
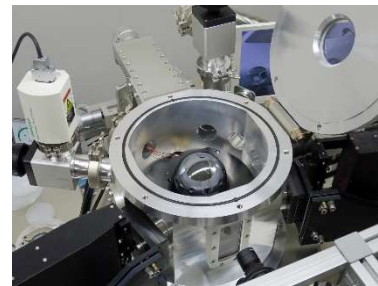
K. Fujii, H. Bettin, P. Becker, E. Massa, O. Rienitz, A. Pramann, A. Nicolaus, N. Kuramoto, I. Busch, M. Borys:
Realization of the kilogram by the XRCD method, *Metrologia*, 53, A19-A45 (2016)

NMIJにおけるキログラムの実現

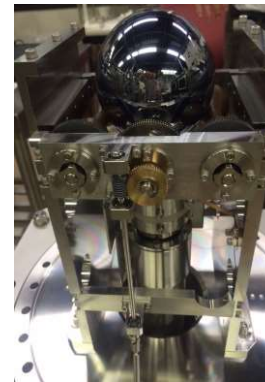
シリコン球体の直径
及び体積の測定



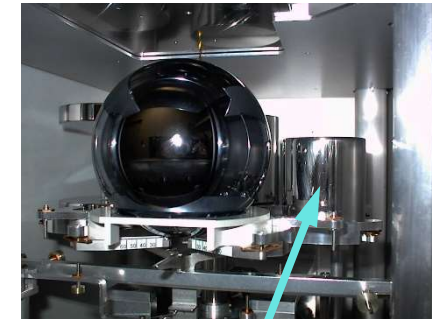
エリプソメトリーによる
表面層の厚さの測定



X線光電子分光による
表面層の質量の測定



分銅との質量比較



1キログラムを測る
ときの標準不確か
さ: 24 μg

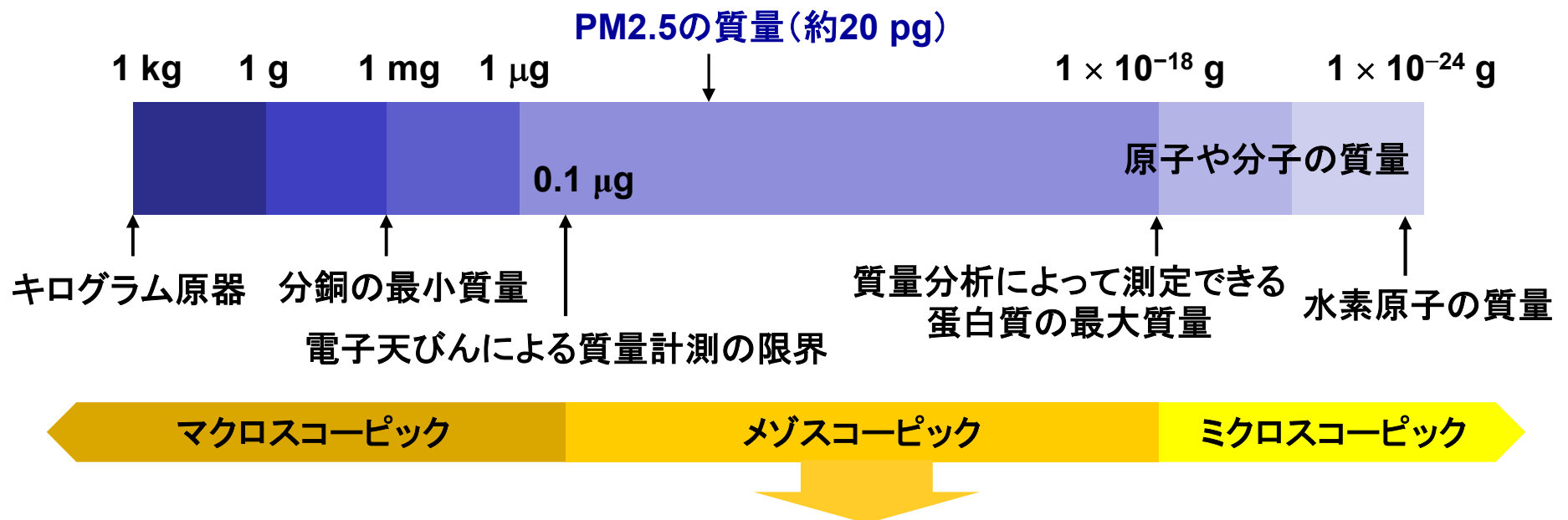
国際キログラム原
器 (IPK) の質量の
安定性: 50 μg

IPKの質量の長期安定性よりも高い精度で1キログラムを測ること
ができるのは今のところ**カナダ、ドイツ、日本、米国**の4カ国のみ

N. Kuramoto, L. Zhang, S. Mizushima, K. Fujita, Y. Azuma, A. Kurokawa, K. Fujii: Realization of the Kilogram Based on the Planck Constant at NMIJ, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, 66, 1267-1274 (2017)

キログラムの新しい定義がもたらすもの

- メートルが光の速さ c で定義され、光周波数さえ測ることができ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 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。
- キログラムの新しい定義 ⇒ **超微小質量計測技術**へ応用



トレーサブルで高精度な質量計測ができていない領域

キログラムの新しい定義を利用した超微小質量計測技術の開発

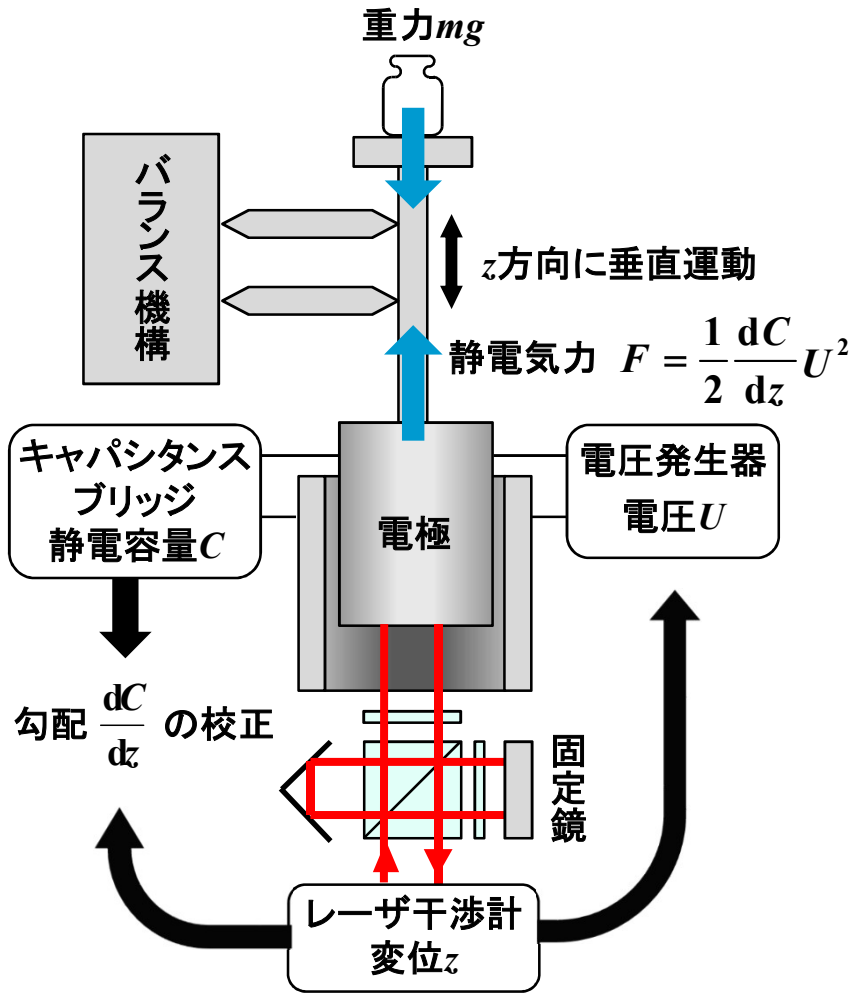
プランク定数 h が質量の新しい基準
 電気素量 e が電流の新しい基準

↓

電圧: ジョセフソン効果 ($2e/h$)
 電気抵抗: 量子ホール効果 (h/e^2)

電氣的測定から質量、力、トルクなどを
 SIトレイサブルに測定することが可能

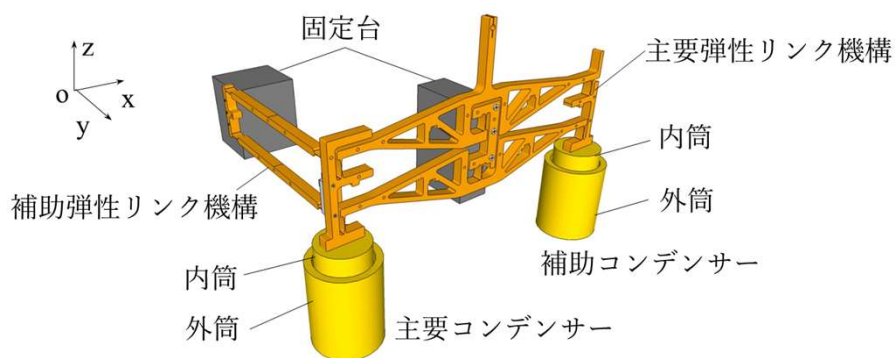
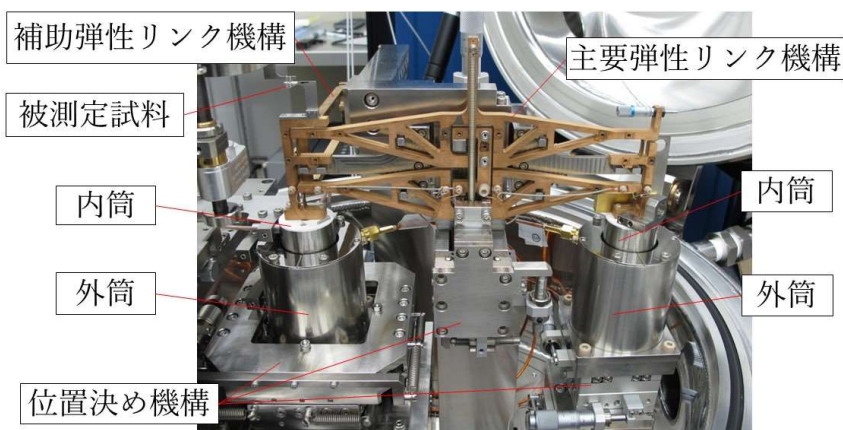
- 静電容量勾配の測定
 静電容量 C の鉛直方向 z の変化率 dC/dz を校正
 - 質量(重力)の測定
 重力 mg と静電気力 F が釣り合うように電圧 U を制御
- $$mg = F = \frac{1}{2} \frac{dC}{dz} U^2$$
- 分銅に頼らない超微小質量標準の実現



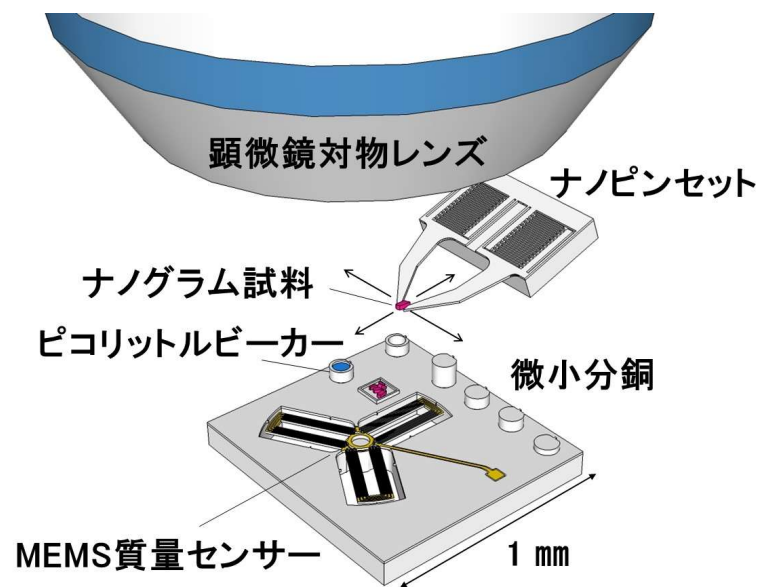
電圧天びんによる微小質量の測定原理

電圧天びんの開発とそのMEMS化

ナノグラム領域



ピコグラム領域



電圧天びんのMEMS化 顕微鏡下での超微小質量計測

Y. Yamamoto, K. Fujita and K. Fujii: SI Traceable Small Mass Measurement Using the Voltage Balance Apparatus at NMIJ, *CPEM 2018*, July 8-13, 2018, Paris

キログラムの定義をめぐる230年の歴史

- 1889年に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などの基礎物理定数の測定精度のほうがIPKの質量安定性よりもよくなってきた。
- 2018年11月16日にベルサイユで開催されたメートル条約の総会で130年ぶりのキログラムの定義改定が大多数の賛成で採択された。
- 日本が大きく貢献する形でキログラムの定義改定が実現
- Metrology (メトロロジー) の分野では長年の夢 → 夢の実現
- 人工物に頼らない理想的な単位系の完成
- 単位系におけるフランス革命 (1789年) 以来の大変革
- キログラムの新しい定義は、超微小質量の計測を可能にする。
- 技術革新が新しい定義を生み、新しい定義は技術革新をもたらす効果がある。
- 長い目でメトロロジーやそのための基礎研究を育てることが重要