

阿伏加德罗常数测量与千克重新定义

李岩^①, 张继涛^①, 罗志勇^②

① 清华大学精密仪器与机械学系, 精密测试技术与仪器国家重点实验室, 北京 100084;

② 中国计量科学研究院, 北京 100013

E-mail: liyan@mail.tsinghua.edu.cn

2010-11-22 收稿, 2011-02-18 接受

国家科技支撑计划(2006BAF06B06)和清华大学自主科研项目(2009THZ06057)资助项目

摘要 阿伏加德罗常数(N_A)是一个联系微观尺度和宏观尺度的基本物理常数, 它的精确测量可用于重新定义国际基本单位千克和摩尔, 因而有助于推动国际单位制的发展. 现代 N_A 测量方法为 X 射线晶体密度法, 它以单晶硅为材料, 通过测量其摩尔质量、宏观密度和晶格常量得到 N_A , 该方法涉及到的关键技术包括单晶硅材料的生长、大尺寸单晶硅球加工、硅原子量测量技术、X 射线干涉术、精密光学干涉技术、超薄膜厚度及成份测量技术等. 本文综述了现代 N_A 测量的研究进展、研究难点和未来的研究方向, 并以千克重新定义为例, 分析了 N_A 测量研究在基础计量学领域的重要作用.

关键词

计量学

阿伏加德罗常数

X 射线晶体密度法

单晶硅球

千克

重新定义

阿伏加德罗常数^[1,2](avogadro constant, 简称 N_A)是一个基本物理常数, 它的定义起源于阿伏加德罗假设(Avogadro's hypothesis), 这是阿伏加德罗于 1811 年为了解释原子反应现象提出的: “在相同温度和压力下, 等体积的气体包含相同的分子数目.” 该假设于 1858 年首次被 Cannizarro 验证后才逐渐被人们所重视. 现代化学中的分子量、原子量、化合价等基本概念正是在该假设的基础上发展而来. 1909 年, Perrin 首次提出了“阿伏加德罗常数”的概念. 他指出: “ N_A 是一个普适常数, 它描述了 1 mol 物质中包含微粒的个数.”

早期 N_A 数值的测量是在气体运动理论的基础上利用气体分子测得的. 例如, 1865 年 Loschmidt 通过分子直径和分子平均自由程首次估算出 $N_A=0.41 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. 由于布朗运动的发现, 科学家开始尝试用液体分子测量 N_A , 1909 年, Perrin 测得 $N_A=7.05 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. 1917 年, Millikan 通过著名的油滴实验测得 $N_A=6.06 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. 该时期还出现了其他方法, 例如: 1909 年, Rutherford 利用对放射源发射的 α 粒子进行计数, 测得 $N_A=6.16 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; 1924 年, Nouy

利用单分子膜层测得 $N_A=6.00 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. 由于气体分子和液体中的固体分子处于不稳定状态, 受环境因素影响较大, 上述利用气体分子和液体中固体分子的测量方法不能实现较高的测量准确度, 因而未能发展至今.

现代的 N_A 测量方法^[3]源自于 1913 年 Bragg 发现 X 射线在晶体中的衍射现象(Bragg 衍射): 由于晶体具有规则的周期性结构, 通过 X 射线衍射可以测得其晶格常量, 再利用静压法和化学方法可得到其摩尔体积, 从而可得到 N_A . 1931 年, Bearden 利用该方法测得 $N_A=6.019 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. 当时限制该方法测量精度的因素包括: (1) 使用晶体的纯度不高, 且结构存在缺陷. 当时使用的晶体主要为方解石, 而自然生长的方解石的密度存在较大差异, 材料的化学纯度不高, 且晶格结构存在缺陷; (2) X 射线方法测量精度有限. X 射线的波长测量准确度不高, 限制了基于 Bragg 衍射原理的晶格常量测量准确度. 现代的 X 射线晶体密度(X-ray crystal density, 简称 XRCD)法正是在这两方面取得了突破: 首先, 采用了纯度极高、晶格结构近乎理想的单晶硅材料代替方解石晶体; 其次, 采用

英文引用格式: Li Y, Zhang J T, Luo Z Y. Determination of the Avogadro constant and the redefinition of the kilogram (in Chinese). Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2011, 56: 717–724, doi: 10.1360/972010-2178

了由 Bonse, Hart 和 Deslattes 提出的 X 射线/光学组合干涉仪测量晶格常量. 1974 年, Deslattes 等人^[4]利用该方法测得 $N_A = 6.0220943 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, 相对测量不确定度 u_r 达到 1×10^{-6} .

N_A 的测量研究在近 30 年得到了较快发展, 测量不确定度 u_r 由 10^{-6} 提升至 10^{-8} 量级, 并成为由国际大量研究机构广泛参与的前沿研究领域. 这种现象的潜在驱动力在于: N_A 作为基本物理常数不但在物理、化学等领域有重要应用, 而且在基础计量学中发挥着越来越重要的作用, 而计量学又与科学、技术、工程等密切相关^[5-7]. 本文主要从现代 XRCD 方法入手, 重点介绍精确测量 N_A 所涉及的关键技术、研究进展、研究难点和未来的研究方向, 分析 N_A 测量在千克重新定义中的重要作用.

1 基于单晶硅的 X 射线晶体密度法

用 XRCD 法^[2]测量 N_A 的基本原理如式(1)所示:

$$N_A = \frac{n \cdot M}{\rho \cdot a_0^3}, \quad (1)$$

式中, M 为晶体的摩尔质量, ρ 为晶体的宏观密度, a_0 为晶格常量, n 为单位晶胞内的原子个数.

单晶硅是目前人造的纯度最高的材料(纯度可达 99.9999%)之一, 且具有近乎理想的、规则的晶格结构, 因而被选为测量 N_A 的最佳材料. 由于单晶硅是立方结构, 每个晶胞内恰好有 8 个硅原子, 则式(1)应修改为式(2):

$$N_A = \frac{8M(\text{Si})}{\rho \cdot a_0^3}. \quad (2)$$

可见, 只需要测得单晶硅的摩尔质量 $M(\text{Si})$, 宏观密度 ρ 和晶格常量 a_0 , 即可确定 N_A .

1.1 单晶硅材料的生长

用于 N_A 测量实验的单晶硅材料可借助现有的半导体材料制备手段得到, 例如通过直拉法或区熔法生长得到无掺杂的棒状晶体, 再切割成具体样品后用于测量分析. 理想的单晶硅材料应具有 100% 的纯度和完美的晶格结构, 考虑到实际材料对测量结果的影响, 实验中关注的主要参数是单晶硅的纯度和晶格缺陷情况. 受生长工艺的影响, 单晶硅中不可避免地混有工艺的过程产物, 例如碳、氧、氮、磷、硼等. 另外, 晶格自身缺陷(包括硅缺位, 硅自填隙等)将有可能影响单晶硅晶格常量和密度的测量. 通过

控制和优化生长工艺^[8,9], 目前可以将单晶硅的纯度提高到 99.99999% 以上, 在剔除碳、氮、氧的含量之后, 纯度可达 99.9999999%, 使纯度对测量结果的影响完全可以忽略, 同时, 晶格缺陷导致的 u_r 也远远小于 10^{-8} , 它对测量 N_A 的影响也可忽略.

自然状态下的单晶硅有 3 种同位素, 分别为 ^{28}Si , ^{29}Si 和 ^{30}Si , 对应丰度比约为 92.23%, 4.67% 和 3.10%, 同位素丰度的精确测定与摩尔质量的合成测量不确定度 u_c 密切相关. 在早期 N_A 测量中^[9-11], 摩尔质量测量不确定度是限制 N_A 测量准确度提高的关键因素, 研究发现^[12], 通过人为增加 ^{28}Si 的丰度比, 可有效提高摩尔质量的测量准确度. 2004 年, 国际上启动了生产浓缩 ^{28}Si 的实验研究, 到 2007 年成功制备出 5 kg 浓缩 ^{28}Si (丰度比 > 99.98%) 晶体, 将摩尔质量的 u_r 由 10^{-7} 改善至 8×10^{-9} , 解决了 N_A 精确测量的关键技术问题^[12].

1.2 摩尔质量

单晶硅的摩尔质量如式(3)所示:

$$M(\text{Si}) = f_{28}M(^{28}\text{Si}) + f_{29}M(^{29}\text{Si}) + f_{30}M(^{30}\text{Si}), \quad (3)$$

其中, M 为元素的摩尔质量, $f_i (i=28, 29, 30)$ 为 3 种同位素的丰度比, 且 $\sum f_i = 1$.

目前, 3 种同位素各自的摩尔质量 u_r 均已优于 1×10^{-8} , ^{28}Si 的摩尔质量测量甚至优于 10^{-9} ^[13]. 可见, 单晶硅摩尔质量的测量主要是同位素丰度的测量. 由式(3)进行摩尔质量不确定度的分析可知, 在单同位素的摩尔质量的 u_r 一定的情况下, 增大 f_{28} 可提高 $M(\text{Si})$ 的测量准确度^[9]. 例如, 将 f_{28} 由 92.23% 提高至 99.99%, $M(\text{Si})$ 的测量准确度理论上可提高约 1000 倍. 自 2007 年成功生长出高浓缩 ^{28}Si 后, 国际上目前进行的 N_A 测量研究主要是基于浓缩硅晶体材料进行的. 基于浓缩 ^{28}Si 的摩尔质量测量方法共包括 2 类: (1) 化学 HF 处理^[14]. 该方法利用气质质谱法测量 SiF_4 气体中硅同位素丰度实现硅原子量的测量, 采用该方法的实验室包括比利时标准物质和测量研究院(IRMM), 以及中国地质科学院矿产资源研究所(IMR); (2) 非 HF 处理^[15,16]. 该方法将样品溶入 NaOH 水溶液, 综合利用同位素稀释质谱分析法和多集电感耦合等离子质谱法得到单晶硅的摩尔质量, 采用该方法的实验室包括德国联邦技术物理研究院(PTB)和俄罗斯应用物理研究所(IAP). 方法(1)是一种测量自然单晶硅摩尔质量的常规方法, 但用该方法测量浓缩 ^{28}Si 的摩尔质量时, 实验发现存在 2 个缺陷^[16], 一是该方法存在自

然硅的污染问题,导致浓缩 ^{28}Si 的丰度比下降,使得摩尔质量的误差在 10^{-6} ,不适宜于对浓缩 ^{28}Si 进行测量;二是由于浓缩 ^{28}Si 中的超高浓缩度使得离子束流比的探测成为一大挑战.方法(2)于2010年提出,目前利用该方法测得浓缩 ^{28}Si 的摩尔质量的 $u_r=6\times 10^{-9}$.

1.3 晶格常量

单晶硅属面心立方晶系,具有规则的晶格排列结构,一个晶胞内有8个硅原子.当沿某一晶格面(例如,(220)面)解理成硅片时,其原子分布如图1中S1, S2或S3所示.单晶硅任意两个相邻晶格面的间距 d_{220} 与晶格常量 a_0 之间的关系为 $a_0=d_{220}\cdot\sqrt{8}$,因此测量晶格面间距即可得到晶格常量.晶格面间距的测量是通过X射线/光学组合干涉仪^[17]实现的,原理如图1所示.

S1, S2, S3三个单晶硅薄片平行放置,且(220)晶格面平行于硅片表面(如图中黑点所示),其中S1和S2固定不动, S3可沿与硅片表面垂直的方向上下移动,在S3的下端面上贴有反射镜,用激光干涉仪可测得运动的位移.

当一束X射线倾斜入射到S1上时,由于晶格的衍射效应,出射光将分为两束,分别照射到S2上,同样由于衍射效应,它们将在S3上重合并产生干涉效应,如果在S3后放置探测器D,即可探测到干涉条纹信号.如果让S3移动一个晶面间距 d_{220} ,则探测器D上的干涉条纹将变化一个周期.当S3移动时,如果利用探测器D记录X射线干涉条纹的变化,同时利用激光干涉仪记录S3的位移,即可测得 d_{220} .该方法可将测量结果溯源到长度基准上,可实现单晶

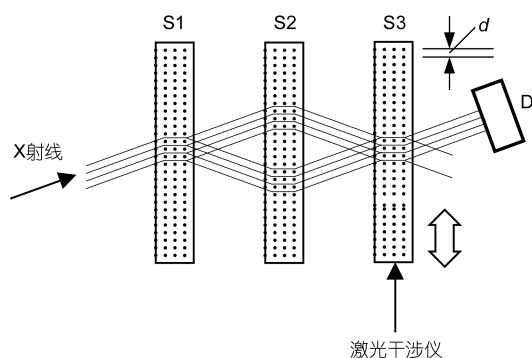


图1 单晶硅晶格常量测量原理示意图

S1, S2, S3: 单晶硅片; D: 探测器; d : 晶面间距

硅晶格常量的高精度测量.为了保证测量准确度,要求硅片S3的移动方向严格平行与硅片S1和S2,没有倾斜或旋转,其中涉及的关键技术问题包括微动位移台的设计技术,多自由度的位移/角度监测与补偿技术,温度测量与控制技术等.2008年Mana等人^[18,19]利用该方法得到 d_{220} 的 $u_r=6\times 10^{-9}$,并在多个国际实验室间的比对测量中得到确认,主要的误差来源来自激光光束的衍射效应、测量过程中存在的阿贝误差及温度控制等.2010年,通过进一步改进系统设计,将 d_{220} 的 u_r 改善至 3×10^{-9} ,是目前世界上已知的最好结果^[16].

1.4 宏观密度

单晶硅宏观密度的测量方法可分为“相对测量法”和“绝对测量法”两种.

“相对测量法”是指通过静力称量法^[20]或浮压法^[21]将单晶硅和已知密度的标准物质做比较后得到其宏观密度.使用的标准密度物质包括水、铁球、微晶玻璃块/球等.该方法的测量准确度依赖于所使用的标准密度物质,然而,这些标准物质都由于自身的不稳定性而导致密度差异较大,从而难以实现单晶硅的密度的 u_r 至 10^{-8} 量级.

“绝对测量法”是指根据密度的定义(密度=质量/体积),通过测量单晶硅的质量和体积即得到密度.为了便于测量体积,要求单晶硅有一定规则的外形,方块、圆柱和球都曾被人们尝试过,最终,球由于具有最少的待测参量(只需测直径)且不易损坏而成为最佳选择,但由于当时加工技术的限制,单晶硅球的球面度和表面粗糙度不能满足实验要求^[2,22].1987~1994年间,澳大利亚国家测量实验室的Leistner等人^[23]研制出了新的单晶硅球加工技术,利用该技术加工出的单晶硅球近乎理想(球面度优于50 nm,表面粗糙度RMS优于0.2 nm),完全满足现有实验精度要求.此后,利用单晶硅球测量硅宏观密度的方法迅速发展,成为当今普遍认可的、最有效的绝对密度测量方法.清华大学、中国计量科学研究院联合北京航空精密机械研究所开展了国产硅球的加工工艺研究工作,目前可得到表面粗糙度 R_a 优于1.33 nm,球面度优于200 nm的单晶硅球^[24].

单晶硅球的质量测量是使用质量比较器和1 kg标准砝码比较后得到的.为了方便和标准砝码比较,要求单晶硅球的质量接近1 kg,对应的直径约为94 mm,当

今所有的单晶硅球都是按照该尺寸加工的. 目前最高精度的质量比较器的 u_c 可达到微克量级^[25,26], 硅球的质量的 u_r 可达到 10^{-9} .

单晶硅球的体积测量是通过光学干涉法实现的. 根据 Johnson^[27] 的理论计算, 当硅球的球面度为 100 nm 时, 可只测量一些特定方向上的直径, 并取其算术平均值近似为与硅球等体积的理想球的直径, 该近似过程导致的系统误差仅为 10^{-11} 量级, 与 N_A 预期达到的 $u_r=2 \times 10^{-8}$ 相比, 可以忽略. 因此, 硅球的体积测量就“退化”为直径测量.

用激光干涉仪测量硅球直径的实验装置主要有两类^[28]: 平板干涉仪和球面干涉仪, 如图 2(a), (b)所示.

两种装置的测量思路是类似的. 如图 2(a)所示, 硅球放置在标准板之间, 标准板 P1, P2 间距为 L , 通过测量平板与球面之间形成的干涉条纹的相位, 可得到硅球顶点与两平板的距离分别为 L_1, L_2 , 则可得硅球直径 $D=L-L_1-L_2$. 在图 2(b)中, 球面标准板 F1, F2 代替了平行平板, F1, F2 的曲率与硅球相同, 硅球与标准板同心放置, 利用同样原理可得硅球直径. 与平板干涉仪每次只能测得硅球一个方向上的直径相比, 球面干涉仪可同时测得多达几千个位置处的硅球直径, 可分析硅球形貌. 但球面标准板的加工难度也较平板更高.

平板干涉仪方案最早由 Saunders^[29] 于 1972 年提出, 后来经 Sacconi 及 Fujii 等人^[30-32] 发展, 目前已经

成为一项较为成熟的硅球直径测量方法, 2007 年, Fujii 等人^[32] 得到硅球体积的 $u_r=3.7 \times 10^{-8}$. 中国计量科学研究院于 2006 年提出了求解干涉条纹相位的新算法——“改进型五步相移法”^[33], 该方法在提高相位求解精度的同时, 避免了步长定位不精确产生的系统误差, 更易于在技术上实现. 基于该算法建立的硅球直径测量系统, 2007 年直径的 $u_c \approx 3$ nm, 从而使体积的 $u_r \approx 1 \times 10^{-7}$ ^[34], 2010 年, 进一步将直径的 u_c 改善至优于 2.3 nm^[35].

球面干涉仪方案最早由 Nicolaus 等人^[36] 于 1997 年提出, 后在测量系统上几经改进, 2007 年初步实现了体积的 $u_r=3.4 \times 10^{-8}$ 的目标^[37]. 2010 年, 日本国家计量院(NMIJ)、德国 PTB 和澳大利亚国家计量院(NMIA)三个国家计量院实验室进行了硅球直径测量的比对(不考虑硅球表面氧化层的影响), u_c 分别为 1.12, 0.98 和 2.39 nm, 比对结果的最大偏差不超过 2 nm. 其中激光的衍射效应和干涉仪的相移算法是影响 u_c 的主要因素, 另外激光频率和温度控制也至关重要. 硅球直径的目标测量不确定度为 0.3 nm, 目前国际上尚未有实验室达到该目标, 因此, 硅球直径的测量研究仍将继续深入进行.

1.5 硅球表面氧化层

事实上, 实验中使用的硅球并非完全由单晶硅组成, 而是在硅球的表面附着一层透明的自然氧化层, 这是由于单晶硅在自然环境中不可避免地会发生氧化产生的. 该氧化层对硅球密度测量的影响主要体现在 2 个方面.

(1) 使激光干涉仪的干涉条纹产生相位偏移, 导致直径测量误差.

据图 2 所示硅球直径测量原理可知, 若硅球表面没有氧化层, 则干涉条纹的相位差将只与标准板和硅球顶点的及和距离有关, 根据干涉条纹即可正确测得距离 L_1, L_2 . 然而, 单晶硅在自然环境中会被快速氧化, 致使表面附着一层透明的自然氧化层, 它使得硅球表面的反射光束增加一个相位差. 对于激光干涉仪来说, 相当于增大了标准板与硅球顶点的距离. 若单晶硅和 SiO_2 的折射率分别为 $3.88-0.019i$ 和 1.462 , 测量环境为真空, 激光波长为 633 nm, 根据估算, 则厚度为 1 nm 的氧化层(以材料为 SiO_2 计), 将导致约 1.8 nm 的直径测量误差, 从而导致的密度为 $u_c \approx 5 \times 10^{-8}$;

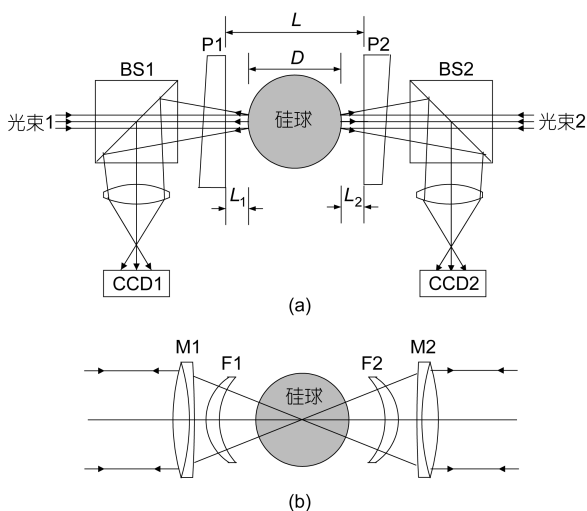


图 2 激光干涉仪测量硅球直径原理示意图

(a) 平板干涉仪. P1, P2: 标准平板; BS1, BS2: 分光棱镜; CCD1, CCD2: 成像探测器; (b) 球面干涉仪. F1, F2: 球面标准板; M1, M2: 准直扩束透镜组

(2) 氧化层密度和单晶硅有差别, 使硅球质量测量结果产生系统误差. 若单晶硅和 SiO_2 的密度分别为 2.329 g/cm^3 和 2.20 g/cm^3 , 1 nm 厚的氧化层(以材料为 SiO_2 计), 将导致约 $4 \text{ }\mu\text{g}$ 的质量测量误差, 从而导致密度的 $u_r \approx 4 \times 10^{-9}$.

1995 年至今, 众多研究者利用光谱椭偏术、卢瑟福后向散射能谱法、透射电子显微镜、X 射线反射术和 X 射线光电子能谱术等方法对自然氧化层进行了研究和分析^[9,32,38,39]. 总结得到氧化层的特点包括: 自然氧化结束后氧化层性质稳定, 厚度一般不超过 10 nm , 成分中包含 SiO_2 和不完全氧化物(如 SiO), 在硅球表面的厚度分布不均匀, 厚度与晶格方位有关. 2009 年, 德国 PTB 的 Busch 等人^[40]利用 X 射线光电子能谱仪测量氧化层中的成份, 利用 X 射线荧光光谱仪和 X 射线反射术测量氧化层厚度, 并利用椭偏仪进行硅球表面扫描, 得到氧化层的 $u_c=0.30 \text{ nm}$. 2006 年至今, 清华大学系统开展了硅球表面氧化层测量的研究工作, 采用的测量方案为^[41~43]: 基于自行设计的硅球自动扫描机构, 用紫外波段的光谱椭偏仪对硅球表面氧化层厚度进行全球面扫描, 利用 X 射线反射术标定光谱椭偏仪的测量结果, 结合扫描算法, 得到氧化层的平均厚度. 在国产硅球和澳大利亚产硅球表面进行的测量结果均表明, 该方法测得的氧化层厚度的 u_c 可达 0.30 nm . 当前, 氧化层测量已经成为限制 N_A 测量不确定度提高的主要因素, 要实现 N_A 的 $u_r=2 \times 10^{-8}$ 的目标, 氧化层的 u_c 须优于 0.1 nm , 即在现有基础上改善 2 倍. 氧化层厚度测量的难点在于: 自然氧化层在生长过程中不可避免地会被硅球抛光过程污染, 这将严重影响氧化层的物理性质; 另外, 氧化层厚度极薄, 仅有几个纳米, 且在硅球表面分布不均匀, 要实现平均厚度达到 0.1 nm 的测量准确度非常困难. 可能的解决方案包括: (1) 通过腐蚀工艺去除自然氧化层, 重新生长一层较厚的、性质更稳定的热氧化层; (2) 同样是首先去除自然氧化层, 通过再生长技术生成碳化硅作为硅球最终的表面层和保护层. 目前, 这项研究工作正在开展.

1.6 基于 XRCD 法的 N_A 测量结果

表 1 示出了自 2000 年以来利用 XRCD 方法得到的 N_A 测量结果. 可知, N_A 测量在最近 5 年取得了快速发展, u_r 改善了约 1 个数量级, 这主要是由于在实验上采用了浓缩 ^{28}Si 材料替代自然硅材料. 为了实现

表 1 基于 XRCD 法的 N_A 测量结果及不确定度汇总^{a)}

年份	2003 ^[9]	2005 ^[11]	2010 ^[16]	阶段目标
单晶硅材料	自然硅	自然硅	浓缩 ^{28}Si	浓缩 ^{28}Si
$N_A (10^{23} \text{ mol}^{-1})$	6.0221353	6.0221353	6.02214084	/
$u_{\text{rel}}(N_A) (10^8)$	34.0	29.8	3.0	2.0
$u_{\text{rel}}(M) (10^8)$	26.7	26.7	0.8	0.8
$u_{\text{rel}}(\rho) (10^8)$	9.0	7.5	2.3	1.0
$u_{\text{rel}}(a) (10^8)$	18.6	12	1.1	1.2
$u_{\text{rel}}(t_{\text{ox}}) (10^8)$	2.0	/	2.0	1.0

a) u_{rel} 表示对应参数的相对标准测量不确定度, 表中不确定度结果均为对 N_A 不确定度的贡献

最终目标, 未来的研究重点将在宏观密度、硅球表面氧化层厚度测量等方面展开.

2 千克的重新定义

当前, 国际计量学领域正在进行深刻变革, 国际基本单位的重新定义研究正加紧进行^[44~47]. 基本单位重新定义趋势正在由实物基准向自然基准和量子基准过渡, 即将基本单位定义在自然(基本)常数或基于量子理论的常量上而非具体实物上. 这其中最典型的例子就是质量单位“千克”的重新定义研究. 现行的千克定义生效于 1889 年, 它指定一个人造的圆柱体砝码(称为“千克原器”, 直径和高度均为 39 mm 的铂铱合金)为 1 kg . 然而研究发现, 千克原器的质量到目前为止发生了约 $50 \text{ }\mu\text{g}$ 的漂移, 这与基本单位定义应具有高度稳定性和恒定性的属性相矛盾. 科学家们在 30 年前已开始了千克的重新定义研究, 阿伏加德罗常数 N_A 和普朗克常量 h 被认为是有望用于重新定义千克的两个基本物理常数. 根据国际单位制的定义, N_A 在数值上等于 12 g 碳 12 物质(恰好为 1 mol)中所包含的原子数目. 可见, N_A 是一个将微观世界和宏观世界关联起来的基本物理常数, 利用 N_A , 可将宏观意义上的质量单位定义在微观粒子的质量上, 这种定义方式具有稳定性和恒定性, 符合基本单位的重新定义方向. 例如, 新的千克定义可描述为^[47]: “千克是质量的单位, 处于基态的碳 12 原子静止质量的 $\{N_A\}/0.012$ 倍为 1 千克, 其中碳 12 原子的摩尔质量准确等于 12 g/mol .” 其中, $\{N_A\}$ 为 N_A 的测量值. 另外, h 是量子力学理论中的基本常量, 根据质能方程和普朗克公式, 可将质量与能量建立关联. 例如, 新的千克定义也可描述为^[46]: “千克是质量的单位, 当一个实体的等效能量与若干个频率之和为 $[(299792458)^2/\{h\}]\text{Hz}$ 的光子的能量相等时, 其质量

为 1 kg.” 其中, $\{h\}$ 是 h 的测量值, 目前利用“功率天平”的方法得到的 $u_r=5 \times 10^{-8}$, 亦可有望用于重新定义千克. 为了保证基本单位定义的可延续性, 基本单位的重新定义还要求定义后的复现不确定度不劣于现行定义的复现不确定度, 即要得到自然常数的高准确度测量值. 根据 2005 年国际计量委员会第 94 次会议的建议, 重新定义千克的条件之一是复现不确定度不低于 2×10^{-8} , 即基本物理常数的 u_r 也应优于 2×10^{-8} , 这正是当前 N_A 测量的阶段性目标.

3 结论及展望

N_A 作为一个基本物理常数, 它建立了宏观尺度和微观尺度之间的联系, 使人们认识到宏观尺度的物质与微观尺度的同一物质之间存在确定的数值关系, 加深了人们对物质世界的认识. 在历史上, N_A 是现代分子理论产生和发展的基础, 在物理和化学领域发挥着举足轻重的作用. 在现代, 精确测量 N_A 对国际单位制的更新和发展起着重要的推动作用, 它不但可用于重新定义千克, 还与另一国际基本单位——摩

尔的定义直接相关, 根据新的摩尔定义, 测量 N_A 即可同时复现该定义. 另外, 由于 N_A 测量涉及研究领域众多, 内容庞大, 任何一个研究机构均无法独立承担全部研究任务. 因此, 该领域的研究需要国际多个国家及实验室进行深入协作, 表现出极强的国际合作特点. 为了共同推动 N_A 研究, 在国际计量局的协调下, 国际上在 1994 年成立了“阿伏加德罗常数工作组”(简称 WGAC), 现更名为“国际阿伏加德罗协调组”(简称 IAC), 专门负责协调 N_A 研究的国际间协作. 参与该项工作的研究单位包含了德、日、意、澳、美、英、法、比利时等世界上最主要的国家级计量研究机构. 中国计量科学研究院也于近年逐渐参与其中. N_A 的精确测量研究已经成为国际计量领域的前沿和热点研究之一, 开展诸如 N_A 等基本物理常数测量的研究, 能使我国计量研究在国际单位制发生重大变革的过程中争取一席之地, 并可在国际测量比对和合作研究中提高自身水平, 可有效推动我国基础计量科学研究的发展, 也可促进一批超精密测量技术的发展和进步.

参考文献

- 1 Mana G, Zosi G. The Avogadro constant. *Rev Nuovo Cimento*, 1995, 18: 1–23
- 2 Becker P. History and progress in the accurate determination of the Avogadro constant. *Rep Prog Phys*, 2001, 64: 1945–2008
- 3 Deslattes R D. Early history and future outlook for the X-ray crystal density method. *Metrologia*, 1994, 31: 173–179
- 4 Deslattes R D, Henins A, Bowman H A, et al. Determination of the Avogadro constant. *Phys Rev Lett*, 1974, 33: 463–466
- 5 江志恒, 论国家重力基准. *科学通报*, 1988, 15: 1171–1173
- 6 蔡成林, 李孝辉, 吴海涛. 星历误差相对改正的虚拟基准星差分方法. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2010, 40: 1275–1281
- 7 常宏, 张首刚, 王心亮, 等. 基准原子钟的发展及国家授时中心光学原子钟的研制进展. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2010, 40: 616–622
- 8 Zulehner W. The growth of highly pure silicon crystals. *Metrologia*, 1994, 31: 255–261
- 9 Becker P, Bettin H, Danzebrink H-U, et al. Determination of the Avogadro constant via the silicon route. *Metrologia*, 2003, 40: 271–287
- 10 Bièvre P D, Valkiers S, Kessel R, et al. A reassessment of the molar volume of silicon and of the Avogadro constant. *IEEE Trans Instrum Meas*, 2001, 50: 593–597
- 11 Fujii K, Waseda A, Kuramoto N, et al. Present state of the Avogadro constant determination from silicon crystals with natural isotopic compositions. *IEEE Trans Instrum Meas*, 2005, 54: 854–859
- 12 Becker P, Friedrich H, Fujii K, et al. The Avogadro constant determination via enriched silicon-28. *Meas Sci Technol*, 2009, 20: 092002
- 13 Audi G, Wapstra A H, Thibault C. The AME2003 atomic mass evaluation: Tables, graphs and references. *Nuclear Phys A*, 2003, 729: 337–676
- 14 Ding T, Wan D, Bai R, et al. Silicon isotope abundance ratios and atomic weights of NBS-28 and other reference materials. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 5487–5494
- 15 Mana G, Rienitz O. The calibration of Si isotope ratio measurements. *Int J Mass Spectrom*, 2010, 291: 55–60
- 16 Andreas B, Azuma Y, Bartl G, et al. An accurate determination of the Avogadro constant by counting the atom in a ^{28}Si crystal. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 030801
- 17 Fujimoto H, Nakayama K, Tanaka M, et al. Absolute measurement of lattice spacing $d(220)$ in floating zone silicon crystal. *J Appl Phys*, 1995, 34: 5065–5069

- 18 Ferroglio L, Mana G, Massa E. Si lattice parameter measurement by centimeter X-ray interferometry. *Opt Exp*, 2008, 16: 16877–16888
- 19 Massa E, Mana G, Kuettgens U. Comparison of the INRIM and PTB lattice-spacing standards. *Metrologia*, 2009, 46: 249–253
- 20 Fujii K, Waseda A, Furamoto N. Development of a silicon density standard and precision density measurements of solid materials by hydrostatic weighing. *Meas Sci Technol*, 2001, 12: 2031–2038
- 21 Bettin H, Toth H. Solid density determination by the pressure-of-flotation method. *Meas Sci Technol*, 2006, 12: 2567–2573
- 22 Tanaka M, Peuto A. Density of silicon crystals. *Metrologia*, 1994, 31: 219–230
- 23 Leistner A, Giardini W. Fabrication and sphericity measurements of single-crystal silicon spheres. *Metrologia*, 1994, 31: 231–243
- 24 张继涛. 基于光谱椭偏术的硅球表面氧化层厚度测量系统. 博士学位论文. 北京: 清华大学, 2010. 17–24
- 25 Picard A. Mass determinations of a 1 kg silicon sphere for the Avogadro project. *Metrologia*, 2006, 43: 46–52
- 26 Picard A, Bignell N, Borys M, et al. Mass comparison of the 1 kg silicon sphere AVO#3 traceable to the international prototype K. *Metrologia*, 2009, 46: 1–10
- 27 Johnson D P. Geometrical considerations in the measurement of the volume of an approximate sphere. *J Res Natl Bur Stand A*, 1974, 78: 41–48
- 28 Nicolaus R A, Fujii K. Primary calibration of the volume of silicon spheres. *Meas Sci Technol*, 2006, 17: 2527–2539
- 29 Saunders J B Sr. Ball and cylinder interferometer. *J Res Natl Bur Stand C*, 1972, 76: 11–20
- 30 Sacconi A, Fontana S. Vacuum wavelength measurements with a Fabry-Pérot interferometer. *Metrologia*, 1975, 11: 33–36
- 31 Fujii K, Tanaka M, Nezu Y, et al. Accurate determination of the density of a crystal silicon sphere. *IEEE Trans Instrum Meas*, 1993, 42: 395–400
- 32 Kuramoto N, Fujii K, Azuma Y, et al. Density determination of silicon sphere using an interferometer with optical frequency tuning. *IEEE Trans Instrum Meas*, 2007, 56: 476–480
- 33 罗志勇, 陈朝晖, 顾英姿, 等. 基于数值模拟的高准确度五步相移算法研究. *光学学报*, 2006, 26: 1687–1690
- 34 罗志勇, 杨丽峰, 顾英姿, 等. 固体密度基准研究. *科学通报*, 2007, 52: 1382–1386
- 35 Luo Z Y, Gu Y Z, Zhang J T, et al. Interferometric measurement of the diameter of a silicon sphere with a mechanical scanning method. *IEEE Trans Instrum Meas*, 2010, 59: 2991–2996
- 36 Nicolaus R A, Bönsch G. A novel interferometer for dimensional measurement of a silicon sphere. *IEEE Trans Instrum Meas*, 1997, 46: 563–565
- 37 Nicolaus R A, Geckeler R D. Improving the measurement of the diameter of Si spheres. *IEEE Trans Instrum Meas*, 2007, 56: 517–522
- 38 Fujii K, Tanaka M, Nezu Y, et al. Absolute measurement of the density of silicon crystals in vacuo for a determination of the Avogadro constant. *IEEE Trans Instrum Meas*, 1995, 44: 542–545
- 39 Kenny M J, Netherfield R P, Wielunski L S, et al. Surface layer impurities on silicon spheres used in determination of the Avogadro constant. *IEEE Trans Instrum Meas*, 1999, 48: 233–237
- 40 Busch I, Danzebrink H, Krumrey M, et al. Oxide layer mass determination at the silicon sphere of the Avogadro project. *IEEE Trans Instrum Meas*, 2009, 58: 891–896
- 41 Zhang J T, Li Y, Wu X J, et al. Determining mean thickness of the oxide layer by mapping the surface of a silicon sphere. *Opt Exp*, 2010, 18: 7331–7339
- 42 Zhang J T, Li Y, Luo Z Y, et al. Determination of mean thickness of an oxide layer on a silicon sphere by spectroscopic ellipsometry. *Chin Phys Lett*, 2010, 27: 050601
- 43 张继涛, 李岩, 罗志勇. 一种可溯源的光谱椭偏仪标定方法. *物理学报*, 2010, 59: 186–191
- 44 Davis R. The SI unit of mass. *Metrologia*, 2003, 40: 299–305
- 45 Mills Ian M, Mohr P J, Quinn T J, et al. Redefinition of the kilogram: A decision whose time has come. *Metrologia*, 2005, 42: 71–80
- 46 Mills Ian M, Mohr P J, Quinn T J, et al. Redefinition of the kilogram, ampere, Kelvin and mole: A proposed approach to implementing CIPM recommendation 1(CI-2005). *Metrologia*, 2006, 43: 227–246
- 47 Becker P, Bièvre P De, Fujii K, et al. Considerations on future redefinitions of the kilogram, the mole and of other units. *Metrologia*, 2007, 44: 1–14

Determination of the Avogadro constant and the redefinition of the kilogram

LI Yan¹, ZHANG JiTao² & LUO ZhiYong²

¹ State Key Laboratory of Precision Measurement Technology & Instruments, Department of Precision Instruments and Mechanology, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

² National Institute of Metrology, Beijing 100013, China

Avogadro constant (N_A) is a fundamental physical constant which constructs the relationship between the microscopic and macroscopic world. The accurate determination of N_A can be used for redefining the base units, e.g. kilogram and mole, so that can promote the development of the International System of Units. An effective route to determine N_A directly is the modern X-ray crystal density method, in which several parameters of the single crystal silicon, such as molar mass, density and lattice parameter should be measured accurately. The key technologies related to this method includes: the growth of highly pure silicon crystals, the manufacture of the silicon sphere, determination of the atomic mass of the silicon isotopes, X-ray interferometry, precision optical interferometry, and the determination of the thickness as well as the chemical composition of the ultra-thin film. The recent progress and potential direction in future of this research is reviewed in this paper. The significance of N_A in the fundamental metrology is also demonstrated by the case of the kilogram redefinition.

metrology, Avogadro constant, X-ray crystal density, single crystal silicon sphere, kilogram, redefinition

doi: 10.1360/972010-2178