



X線光電子分光システム(XPS)によるシリコン(^{28}Si)単結晶球体の表面分析
シリコン(^{28}Si)単結晶球体の表面酸化膜の厚さを測定した。

©産総研

キログラムの 新たな定義を導いた メトロロジストの挑戦

2019年5月20日、質量の単位であるキログラムの定義が130年ぶりに改定された。

新たな定義では、変化が生じる人工物の国際キログラム原器ではなく、

普遍的な基礎物理定数を用いて質量を決める。

メトロロジスト(計量学者)の夢といわれた困難なテーマに挑んだ

計測技術の世界に迫る。

130年間 越えられなかった壁

計測は科学の基本であるばかりでなく、商取引や法規制を介して社会生活にも大きな影響を与える。そのため信頼性の高い世界共通の単位系が欠かせない。質量の定義に当たっては、もともと水1Lの質量を1kgと決めていた。それが1889年の第1回国際度量衡総会で、水1Lに代わって白金-イリジウム合金製の「国際キログラム原器」という分銅を基準とすることになり、それ以降130年にわたり続いた。

国際キログラム原器はパリ郊外にある国際度量衡局に保管され、世界の質量標準は国際キログラム原器との定期的な校正によって値付けされた各国のキログラム原器との比較の連鎖によって維持・管理されてきた。しかし、長年の表面汚染や損耗などの影響により、国際キログラム原器の質量は1889年を起点とした1946年と1989年の校正結果から、最大50 μgほど変化していることがわかった。1 kgに対して1億分の5という指紋の一つに付着した油脂の質量程度の誤差だが、膨大または極小の質量を計測する際、無視できなくなっていた。そのため、キログラム原器という人工物から普遍的な基礎物理定数へと移行させること(図1)が、国際度量衡委員会などで検討されてきた。

キログラムの定義改定は、2012年のネイチャー誌⁽¹⁾で宇宙人との交信や重力波の検出などと並び、『物理学で解決できていない5大課題』の一つに挙げられるほど難題だった。それほど、130年前の真空冶金技術で鍛造された白金-イリジウム合金の質

量安定性は優れていた。当時の技術者が「この合金を使えば1万年経ってもその質量は変わらないだろう」と述べたほどだった。最新技術を駆使しても、国際キログラム原器の1億分の5を上回る精度で、新定義にふさわしい基礎物理定数の値を測定することができなかったのだ。

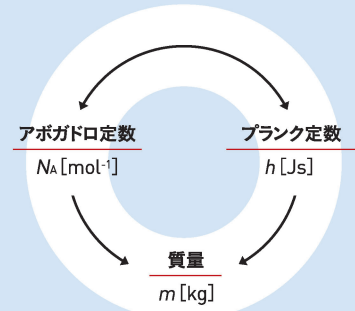
アボガドロ定数の 精密測定に挑む

キログラムの再定義にあたって、約200ある普遍的な基礎物理定数のうち、世界の計量学者たちが着目したのはプランク定数だ。プランク定数は量子論における最も重要な基礎物理定数の一つで、相対論と光電効果から光子のエネルギーと質量を関連づけるため、現行の1 kgを表現することができる。プランク定数は二つの方法で測定できる。その一つがX線結晶密度法⁽²⁾だ。X線結晶密度法を用いたプランク定数の精密測定では、シリコン単結晶の密度やモル質量、格子定数を測定し、シリコン単結晶に含まれる原子を数えてアボガドロ定数を測定する。プランク定数とアボガドロ定数の間には厳密な関係式が成り立ち(図2)、アボガドロ定数の測定値からほぼ同じ精度でプランク定数を算出できる。世界各国の国家計量標準機関でアボガドロ定数を測定し、プランク定数を導き出す研究が行われた。

日本の産業技術総合研究所(以下、産総研)では、約40年前からシリコンを用いたアボガドロ定数の精密測定に着手していた。1987年にシリコン結晶を極めて真球に

プランク定数と アボガドロ定数の関係(図2)

プランク定数 h とアボガドロ定数 N_A の間には、次の関係式が成り立つ。そのため、いずれか一方を測定すれば、ほぼ同じ精度で、もう一方を算出できる。



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

N_A : アボガドロ定数
 h : プランク定数
 M_e : 電子のモル質量
 m_e : 電子1個の質量
 c : 真空中の光速
 α : 微細構造定数
 R_{∞} : リュードベリ定数
 $c M_e \alpha^2 / 2 R_{\infty}$ の相対標準不確かさ: 4.5×10^{-10}

近い球体に研磨する技術が開発され、シリコン結晶の密度を高精度に測定するために、産総研は数十nmの真球度で超精密研磨された質量1kgのシリコン球体の形状を測定するレーザー干渉計を開発した⁽³⁾。そして1994年、世界で初めて真空中でシリコン球体の密度を測ることに成功した⁽⁴⁾。しかし、求められた定数の相対標準不確かさは1億分の30だった。

シリコンは結晶構造が安定しており、アボガドロ定数の測定には向いているものの、質量数の異なる3種類の安定同位体

原器から物理定数へ(図1)



日本国キログラム原器

2019年までキログラムの定義であった「国際キログラム原器」の複製の一つで、1889(明治22)年、日本に配付された。白金-イリジウム合金で製作されており、日本の質量の国家標準として用いられた。

©産総研



シリコン(²⁸Si)単結晶球体

プランク定数とアボガドロ定数は厳密な関係式によって結び付けられている(図2)ため、アボガドロ定数を決定することで、プランク定数を導くことができる。産総研はシリコン(²⁸Si)単結晶球体を用いて高精度にアボガドロ定数を測定し、定義改定に大きく貢献した。

©産総研

(^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si) が存在する。単純にシリコンの結晶をつくるだけでは、測定の精度が上がらなかった。3種類の安定同位体のモル質量（平均原子量）を決めるためには、同位体存在比を精密に測定する必要があった。そのため、2003年に欧州委員会の標準物質計測研究所との協力により、シリコンのモル質量を測定した。アボガドロ定数を1億分の20という当時最小の相対標準不確かさで測定することに成功したが、国際キログラム原器には及ばなかった。

国際分業によるブレイクスルーと日本の貢献

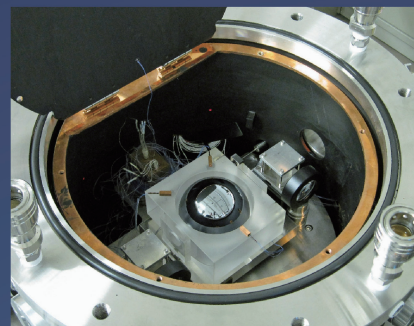
1億分の5という壁を越えられなかったのは、アメリカやイギリスなど他国の研究状況も同じだった。そこで2004年、多国間で協力して、より精度の高い測定ができる1種類の同位体 (^{28}Si) だけを濃縮したシリコン単結晶からアボガドロ定数を決めるアボガドロ国際プロジェクトが始まった。この国際プロジェクトには日本の産総研、ドイツ物理工学研究所、イタリア計量研究所、オーストラリア計量研究所、イギリス物理研究所、アメリカ標準技術研究所、欧州委員会の標準物質計測研究所、国際度量衡局が参加した。

研究グループはロシアの研究機関の協力を得てシリコン同位体の濃縮を実施し、2007年に ^{28}Si だけを99.99%に濃縮した結晶が完成した。この結晶から直径94 mm、真球度70 nm、質量1 kgの球体が2個研磨された。研磨技術はオーストラリア計量

研究所が開発したものだ。

産総研は、シリコン(^{28}Si) 球体の密度を決定するため、光の波長の精密制御によりシリコン球体の形状を1 nmよりも高い精度で測定するレーザー干渉計を新たに開発した(図3)。約2000方位から、球体の直径をほぼ原子間距離（格子定数）に相当する0.6 nmの精度で測定した。さらに表面分析装置(図4)を新たに開発し、表面を覆う数 nmの厚さの酸化膜を除いたシリコンコアの質量と体積を精密に測定した。これにより2017年、1億分の2.4の世界最高レベルの精度でアボガドロ定数の測定に成功し、プランク定数を算出した。ついに国際キログラム原器の質量安定性を凌いだのだ。

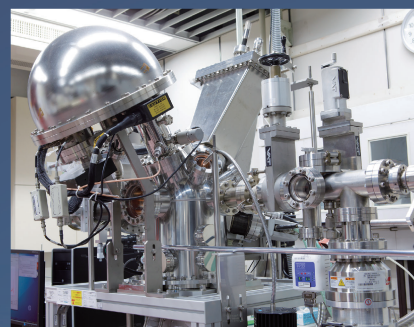
このアプローチとは別に、各国でキップル・バランス法⁽⁵⁾と呼ばれる方法でプランク定数を測定しており、その値とも一致するかどうかの検証が行われた。そして2017年、世界各国の国家計量標準機関が測定した8つのデータが科学技術データ委員会に提出され、プランク定数が決定した。そのうちの4つは産総研やドイツ、イタリアの研究機関などが共同で測定したアボガドロ定数の値をプランク定数に換算したもので、さらにその中の一つは日本単独の測定結果だった。2018年11月にベルサイユで開催されたメートル条約の総会で、キログラムの定義改定が採択された。欧米以外の国が世界共通の単位系の定義改定に決定的な役割を果たしたのは、長い度量衡の歴史の中で今回が初めての快挙だった。こうして2019年5月20日の世界計量記念日に、新たな定義が施行された。



レーザー干渉計(図3)

© 産総研

シリコン球体の体積を精密に測定する装置。レーザーを光の物差しとして用い、1 nmよりも高い精度で球体の直径の測定を可能にした。



表面分析装置(図4)

© 産総研

シリコン単結晶球体の表面は酸化膜で覆われている。プランク定数およびアボガドロ数を精密に測定するためには、その膜の厚さを測定し、純粋なシリコンのみの部分の体積を求めなければならない。X線光電子分光法を用いたこのシステムによって、0.1 nmの精度で表面酸化膜の厚さを求めることができた。

世界最高レベルの精度

1億分の2.4

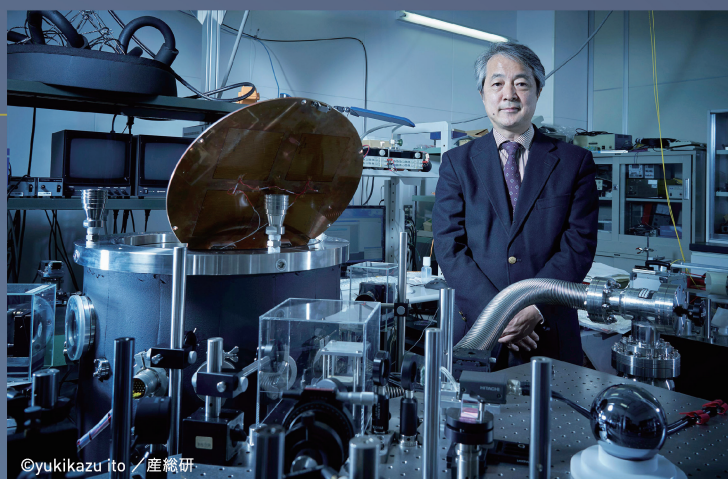
INTERVIEW

長い周期の基礎研究を支えることが重要

私は1988年から計量研アボガドログループのメンバーの一員としてシリコン結晶の球体の密度測定を担当し、キログラムの定義改定の研究に携わり始めた。1世紀もの間、誰もできなかったことを自分たちの手で成し遂げてみたいという意気込みがあったものの、原器の安定性を超える精度で原子の数を測ることは大変困難を極めた。その間、密度測定の校正技術など、アイデアのスピノフによって研究成果を上げ、プロジェクトを何とか継続していた。

転機が訪れたのは2002年で、ドイツの研究グループから、シリコン同位体を濃縮してみないかと誘われたことだった。そして2004年から国際プロジェクトが始まり、私はコーディネーターを務めた。国際プロジェクトは順調に進み、2018年11月、キログラムの定義改定が採択された。私がこの研究を始めてから、ちょうど30年目のことだった。

130年ぶりの定義改定において、日本が大きく



©yukikazu ito / 産総研

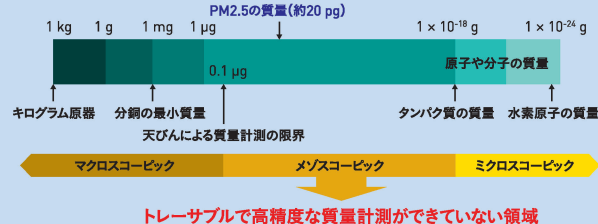
貢献する成果を残せたのは、産総研の総合力と、40年以上にわたる地道な基礎研究の賜物だった。科学の世界は、いきなりブレークスルーがやってくるわけではない。そのほとんどは、諦めずコツコツと技術改良を続けるという土台があってこそ成し得るものだ。研究を着実に積み重ねていくこと、そして長い周期の基礎研究を支えることの重要性を再認識した。

藤井 賢一 さん

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
工学計測標準研究部門
首席研究員

キログラムの定義改定がもたらすもの(図5)

ナノグラム領域の超微小質量計測を可能にし、新薬の開発や微粒子などを対象とする環境計測などの分野への応用展開が期待されている。

超微小質量計測への
応用に期待

今回のキログラムの定義改定によって、国際度量衡局に保管されている原器に頼ることなく、技術さえあれば誰もがプランク定数に基づいて質量の基準を持つことができるようになった。これまでの定義で測定できる最小質量は1 µg程度が限界だった。新しい定義ではプランク定数につながる新しい計測技術さえ開発すれば、さらに小さい領域の質量を測ることが可能となる。この計測技術は新薬の開発や環境中の微粒子

の計測、インクジェット技術、半導体デバイスの質量計測などを通じて、バイオテクノロジーやナノテクノロジーなどに広く貢献することができる(図5)。すでに産総研では、ナノグラム領域の微小質量を、プランク定数を基準にして高精度に測定するための技術開発に取り組んでいる。

キログラムの新しい定義は、現時点では日常生活に何も変化は起きない。しかし技術革新が新しい定義を必要とし、新しい定義は技術革新をもたらす効果がある。今後さらにブレークスルーを生み、より新しい技術の登場を促すことが期待される。

(取材協力：国立研究開発法人産業技術総合研究所
藤井 賢一 首席研究員)

文 献

- (1) N. Jones: Nature, **481** (2012), 14-17.
- (2) K. Fujii, H. Bettin, P. Becker, E. Massa, O. Rienitz, A. Pramann, A. Nicolaus, N. Kuramoto, I. Busch and M. Borys: Metrologia, **53** (2016), A19-A45.
- (3) K. Fujii, M. Tanaka, Y. Nezu, K. Nakayama, R. Masui and G. Zosi: Rev. Sci. Instrum., **63** (1992), 5320-5325.
- (4) K. Fujii, M. Tanaka, Y. Nezu, A. Sakuma, A. Leistner and W. Giardini: IEEE Trans. Instrum. Meas., **44** (1995), 542-545.
- (5) 藤井賢一：日本物理学会誌, **74** (2019), 700-708.