

阿伏伽德罗常数的测量及物质的量的新定义

沈乃澂[†]

(中国计量科学研究院 北京 100029)

2018-01-12 收到

† email: shennaicheng0910@163.com

DOI: 10.7693/wl20181007

The measurement of Avogadro's constant and redefinition of amount of substance

SHEN Nai-Cheng[†]

(National Institute of Metrology, Beijing 100029, China)

摘要 自1971年以来, 物质的量摩尔(mol)确定为国际单位制(SI)的7个基本单位之一, 由0.012千克碳-12的原子数目定义为1摩尔, 由此它与千克的定义具有相关的特性。在千克采用普朗克常数重新定义后, 摩尔将采用阿伏伽德罗常数重新定义。文章介绍了重新定义所做的工作及新定义使用的原理和实验测定。这些结果对物理学、化学和计量学均有重要的意义。

关键词 物质的量摩尔, 阿伏伽德罗常数, 晶格常数, 原子量

Abstract Since 1971, the amount of substance mole has served as the definition of one of the seven fundamental units in the International System of Units(SI). One mole is defined as the atomic constant of 0.012 kg of the ¹²C carbon atom, so it is correlated with the definition of the mass kilogram. With the redefinition of the latter based on Planck's constant, the mole will be redefined using Avogadro's constant. This paper describes the principle of the new definition and its experimental determination. These results are of great significance for physics, chemistry and metrology.

Keywords amount of substance mole, Avogadro's constant, lattice constant, atomic weight

1 引言

由于克劳修斯、麦克斯韦和玻耳兹曼等人通过对物理学中气体动理学的发展, 以及化学中对原子和分子的深入了解, 在18世纪末出现了阿伏伽德罗常数的雏形。1808年, 道尔顿(J. Dalton)^[1]提出每一类元素的原子与其他类元素的原子并没有不同, 它们具有相同的性质, 并且具有特征的原子量。这些发现对化合物也是适用的。原子的质量通过其原子量相对于氢原子质量来测量。1809年, 盖吕萨克(J. L. Gay-Lussac)^[2]研究了气体的化学反应, 他在实验上发现理想气体的内能与

其体积无关, 而反应气体的体积比是一个小的整数。阿伏伽德罗对反应粒子以及作为分子一部分的各个原子之间的区别给出了更精密的描述。1811年, 他提出了著名的阿伏伽德罗原理^[3]。

2 阿伏伽德罗的猜想

阿伏伽德罗(图1)是意大利著名的物理学家、化学家, 1819年当选为都灵科学院院士。1820年, 意大利设立第一个物理讲座职位时, 他荣任这一讲座的教授职位。不久, 担任了意大利度量衡学会会长。经过他的努力, 使公制在意大利得

到推广。

阿伏伽德罗毕生致力于化学和物理学中关于原子论的研究。他受盖吕萨克定律的启发, 1811年提出了一个对近代科学有深远影响的假说: “在相同的温度和相同的压力条件下, 相同体积中的任何气体总具有相同的分子个数。”^[3] 由于当时的科学条件所限, 这个假说长期未被科学界接受。直到他逝世后的1860年, 才为当时的科学界普遍接受, 称其为阿伏伽德罗定律。

为了纪念这位杰出的科学家, 后人将标准状态下1摩尔(mol)物质中所含的分子数目称为阿伏伽德罗常数。由此可见, 如果准确地测量阿伏伽德罗常数的数值, 就可以确定摩尔的定义。2011年是阿伏伽德罗提出假说的200周年, 200余年来, 科学家用各种方法企图准确地测量阿伏伽德罗常数, 但是由于这个常数的数值非常巨大, 约为 $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, 想要测准这个数值确非易事。

3 历史上的测量方法与数据

3.1 早期测量的方法与结果

早在17—18世纪, 西方的科学家就已经对 6×10^{23} 这个数字有了初步的认识。他们发现, 1个氢原子的质量等于1克的 6×10^{23} 分之1。但是直到20世纪初, “阿伏伽德罗常数 N_A ” 的概念才正式由法国科学家让·贝兰·佩兰(Jean B. Perrin)^[4] 提出, 而在1865年, N_A 的值才首次通过科学的方法测定得出, 测定者是德国人约翰·洛施密特(J. J. Loschmidt)^[5], 他是根据气体和液体的布朗运动测得的。因此该常数在一些国家(主要是说德语的国家)也叫洛施密特常数。

20世纪初, 爱因斯坦^[6] 根据扩散系数计算了阿伏伽德罗常数, 结果为 $6.56 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; 1908年, 法国实验物理学家佩兰^[4] 将爱因斯坦的高度分布公式改写成乳浊液分布方程。为验证此方程, 选择了适当的物质做成乳浊液, 并用离心分离方法测定各种颗粒的半径, 进而确定了阿伏伽德罗数的数值。上述方程和布朗运动的位移公

式, 为原子的存在提供了直接证据, 由此佩兰因物质结构的不连续性方面的工作获得了1926年诺贝尔物理学奖。

1917年, 美国物理学家密立根^[7] 用著名的油滴实验精确地测定了基本电荷的数值。实验结果肯

定了爱因斯坦的光电效应方程, 并测出了当时最佳的普朗克常数的数值, 由此导出的阿伏伽德罗常数数值为 $6.062(6) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, 不确定度为千分之一。1924年, DuNouy^[8] 在水中薄膜实验中获得 N_A 值为 $6.004 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, 不确定度为千分之1.5; 1931年, J. A. Bearden^[9] 在油酸钠稀释溶液的表面张力研究中获得 N_A 值的测量结果为 $6.05 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。

阿伏伽德罗常数可用很多种不同的方法进行测定, 例如电化当量法、布朗运动法、油滴法、X射线衍射法、黑体辐射法和光散射法等。这些方法的理论根据各不相同, 但结果却几乎一致, 差异都在实验方法误差范围之内。这说明阿伏伽德罗常数是客观存在的重要数据。还应指出, X射线晶体学的发展更加有利于阿伏伽德罗常数的测量。1895年, 伦琴发现了X射线, 1912年和1913年, 劳厄和布拉格先后发现X射线在晶体中的衍射效应。利用衍射效应可以得到计算晶格常数的公式:

$$a = (nM/\rho N_A)^{1/3}, \quad (1)$$

式中 a 是晶格常数, 即晶格之间的间距, ρ 为晶体密度, M 为晶体的摩尔质量, n 为单位晶胞体积内的晶格数, 对硅晶体而言 $n=8$, N_A 为阿伏伽德罗常数; 同时可得晶格常数的测量公式为

$$a = (\lambda/2\sin\theta_b), \quad (2)$$

式中 λ 是射入晶体的X射线波长, θ_b 是晶体衍射的



图1 意大利科学家阿伏伽德罗(1776—1856年)

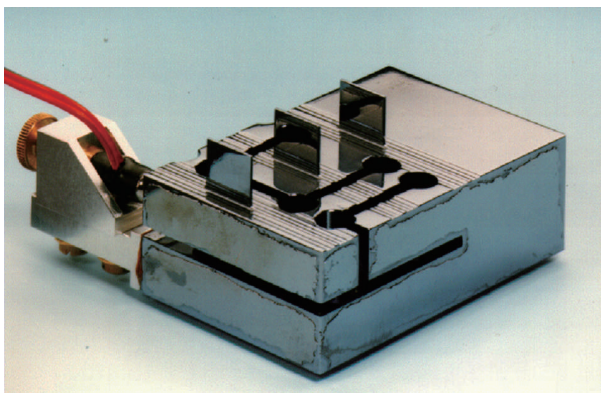
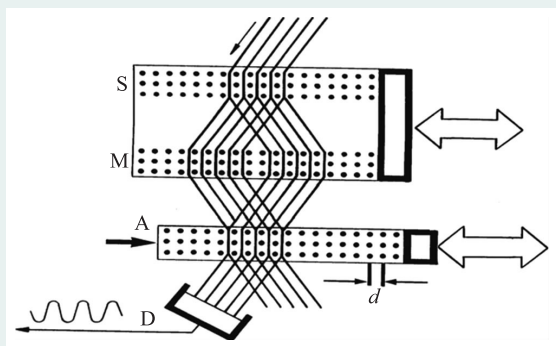


图2 X射线干涉仪示意图

图3 X射线干涉仪结构示意图^[12]

布拉格角。将(1)式和(2)式结合可得阿伏伽德罗常数 N_A 的测量公式为

$$N_A = (nM_{\text{mol}}/\rho a^3), \quad (3)$$

式中 N_A 的下标 A 是指阿伏伽德罗的简称, M_{mol} 的下标 mol 是明确此物理量是晶体的摩尔质量。

3.2 20世纪后期测量的方法上的突破

1965年, Bearden^[10]根据(3)式首次测量了阿伏伽德罗常数 N_A 的数值为 $6.022088(120) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, 测量不确定度达 2×10^{-5} 。当时, 他根据硅晶体的完美程度估计这已是测量的极限不确定度。

50多年前, 科学家曾设想质量单位采用原子质量基准。1965年, 德国的 Bense 和英国的 Hart 联合研制成第一台 X 射线干涉仪^[11], 如图 2 所示, 该干涉仪提供了实现上述设想的路径。

1970年后, 计量科学家用硅晶体材料来实现精密测量阿伏伽德罗常数的任务。1974年, 美国国家标准局(NBS)的 Deslattes 等人^[12]用 X 射线干涉

仪(图3)在天然硅晶体中, 首次采用原子计数方法得到 N_A 的测量值为 $6.0220943 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, 其测量不确定度降低到 10^{-6} 量级。硅晶体具有以下几个优越的条件: 硅晶体材料无杂质, 具有无位错的规则排列; 硅原子间距约为 0.192 nm, 是天然的纳米标准; 自然生长的硅晶体有三种稳定的同位素 ^{28}Si , ^{29}Si 和 ^{30}Si , 其中以同位素 ^{28}Si 的含量为最多。图 3 为 X 射线干涉仪结构示意图, 其中的 S, M 和 A 是用三块硅晶体制成的, 分别称为分束器、镜子和分析器。图中的细线是 X 射线, d 是晶格间距, D 是接收 X 射线并转化为电信号的计数器, 当分析器作平移时, 可以记录硅晶格移动的数目。

4 阿伏伽德罗常数的精密测量

4.1 实现精密测量条件的分析

为了精密测量阿伏伽德罗常数, 必须测量硅晶体密度、硅晶格间距和硅的同位素丰度 3 个参量。其中硅晶格间距的精密测量是一项关键而又十分复杂和艰巨的工作。我们设想将硅晶格间距增大到人眼能看见的尺寸, 就可以置身于一所巨大的硅晶格大厦中, 如图 4 所示^[13]。图中的圆球就是硅原子, 原子之间的细杆代表硅晶格间距。由于硅晶格的排列是非常规则的, 其间隔也可能是极其稳定的一个数值。人们不禁会问, 硅晶格间距是否是一个自然不变量? 美国国家标准局的 Deslattes 所做的第一个杰出的测量, 开创了用参考 X 射线数据得出绝对标度的先河, 成为所有其他实验方法的里程碑。1987年 Deslattes^[14]进行了硅晶格间距测定的实验。装置的干涉仪部分所用的光源是一台 633 nm 碘稳定的氦氖激光器。激光的频率稳定在碘吸收峰上, 其相应的激光真空波长是 632990.079 pm, 不确定度为 410^{-9} 。激光的输出功率约为 100 μW 。激光通过模匹配光学元件、圆偏振片和衰减片后进入法布里—珀罗(F—P)干涉仪, 用于测量位移。高反射膜用于产生精细度接近 1500 的窄带 F—P 干涉条纹信号,

每一个条纹的全宽相应于平面间隔为激光的半波长，即约316 nm的变化。由于X射线的条纹周期近似为0.2 nm，因而可以实现0.001 nm的定位精度。上述实验给硅晶格参量是否是一个自然不变量的问题作出了肯定的回答。随着测量技术的不断改进，硅晶格参量的测量不确定度逐渐减小。现已达到 10^{-9} 量级，国际上已将它看作一个基本参数，称为硅的晶格参数或硅的|220|晶格间距，(|220|是指硅晶格某种特定的排列方向)。

为了统一测量条件，以利于相互比对，按国际规定，硅晶格参量和硅的|220|晶格间距这两个数值都是在真空中和22.5°C的恒定温度下进行测量的。硅晶格参量是指无杂质和缺陷的自然生长的理想硅单晶的晶格参数，即单位晶胞的边长 a ，这是对极纯和近乎完美的单晶硅进行的测量，并通过对杂质的影响进行修正后得到的数据；硅|220|晶格间距是指在硅的|220|晶格排列方向上的间距 $d_{220}=a/\sqrt{8}$ 。根据国际上各国的测量数据， $a\approx 0.543102088$ nm， $d_{220}\approx 0.192015584$ nm。由此可得，1987年阿伏伽德罗常数 N_A 的测量值^[14]为 6.022134×10^{23} mol⁻¹，不确定度为 1×10^{-6} 。1986年国际科学技术数据委员会(CODATA)的 N_A 国际推荐值^[15]为 6.0221367×10^{23} mol⁻¹，不确定度为 6×10^{-7} 。

4.2 阿伏伽德罗常数的准确测量方法——X射线晶体密度(XRCD)法

在测定阿伏伽德罗常数的国际合作中^[16, 17]，确定了目标及准确度，采用X射线与光学结合干涉仪对Si (220)晶格平面间距测量的方案，其相对不确定度必须减小到 3×10^{-9} 。2008年，根据这个目标和方案，意大利计量研究所(简称INRIM)研制了一台能测位移长达5 cm的X射线干涉仪^[18]，该仪器具有原子尺度的定位要求，由此可使干涉仪晶体准直相应的导轨误差也达到了相应的量级。这项技术上的突破使X射线干涉仪的运行范围及测量能力比原先超过一个量级。为了试验该装置，评估其性能并能与以前的测量值相衔接，将其研制的MO*4参考硅晶体组成一体，进行了

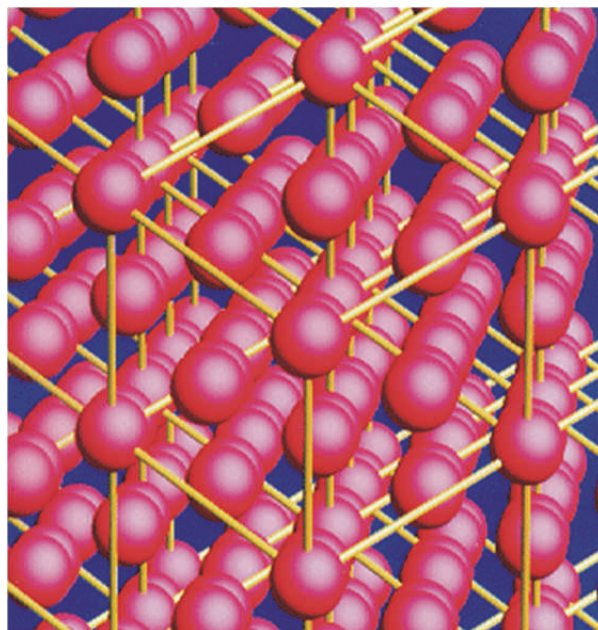
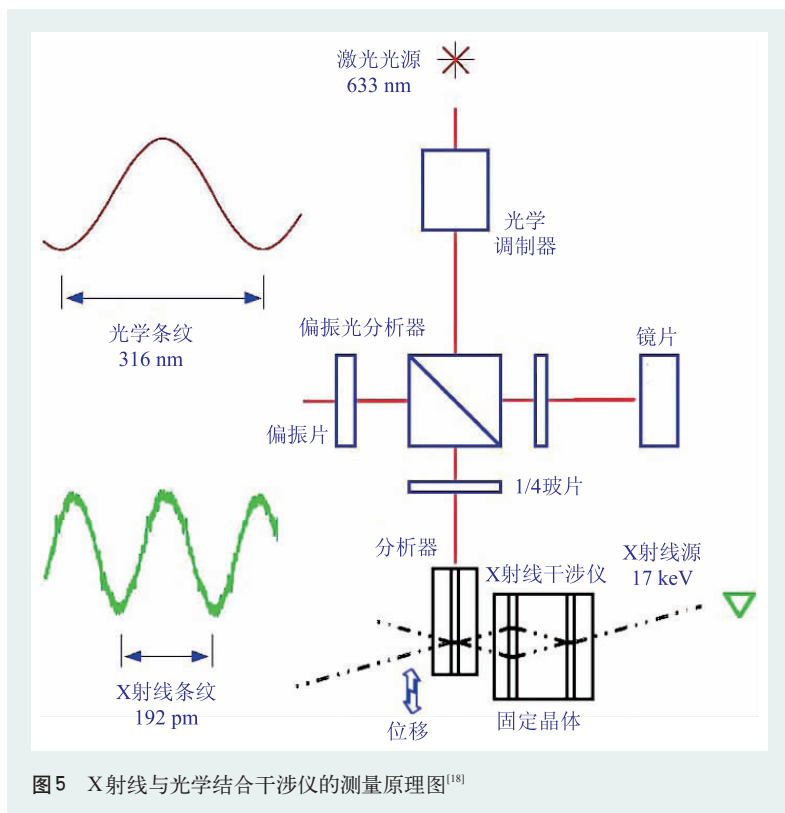


图4 硅晶格排列示意图

一系列试验测量，并评估其试验极限。

作为连接原子和宏观尺度的阿伏伽德罗常数 N_A 代表一个摩尔的无量纲实体数。要准确得出这个数值，需要以高精度对单晶体进行直接计数。这种方法是采用上述X射线干涉仪对硅晶格密度进行精密测量，称为X射线晶体密度法。X射线干涉仪以X射线作为光源，其干涉光路如图5右下方所示，从X射线源射出的X射线进入X射线干涉仪右侧的第一晶片，X射线在第一晶片上分离后，经第二晶片重新合成，在称为分析器的第三晶片上汇合。X射线干涉仪的第三晶片是移动晶片，它每移动一个晶格间距，X射线干涉仪就计一个数，因此晶片移动的距离记录了晶格间距的数目。图5右上方的红线代表氦氖激光器发出的红光，将移动晶片粘贴在F—P干涉仪的一个镜面上(F—P干涉仪在红光的垂直位置上，图中未画出)，它同时用激光干涉条纹记录了移动的距离，从而使晶格间距可用nm来表示。这台X射线和激光联合干涉仪实现了晶格间距用长度单位米表示的绝对测量。

X射线在第一块晶体上分离后经第二块晶体重新合成，在第三块称为分析器上汇合。当分析器沿着垂直于(220)平面方向运动时，观测到透过



和衍射的X射线强度的周期变化(如图5中左下侧箭头所示, X射线条纹192 pm), 其周期就是衍射平面的间隔。分析器晶体插入前镜和后镜内, 因此, 它的位移可用光学干涉仪测量(图5中右上侧为F—P干涉仪); 用偏振编码和光学调制器(optical modulator)可实现必要的pm分辨率。晶格间距的测量方程为

$$d_{220}=(m/n)\lambda/2, \quad (4)$$

式中 n 是在晶体位移扫描 $\lambda/2$ 周期的 m 个光学条纹(图5中左上侧光学条纹为316 nm)时, 晶格间距 d_{220} 的X射线条纹数, 为了兼顾其灵敏度和准确度, 位移增大至5 cm就可保证其测量优势。X射线晶体干涉仪的成功运行对实验人员是一项挑战: 固定和运动晶体时必须允许原子在其初始移动时精确定位, 又必须与分析器的位移保持准直。

X射线和激光联合干涉仪能将X射线源入射的17 keV的X射线聚焦成 $(10\times 0.1)\text{ mm}^2$, 通过第一块晶体时分离, 然后通过第二块透射镜晶体及第三块称为分析器晶体后会合。与以前所有的装

置相比, 这台装置关键的发展是: 干涉仪运行的位移扩展到了5 cm, 测量能力得到提高。这项测量的能力是用导轨获得的, 在准光学导轨上装配一个L形运输滑板。一个具有3个压电传感器的可动三角架装在此运输滑板上。

阿伏伽德罗常数 N_A 可以用(3)式的硅晶体的参数表示, 式中的 N_A 是摩尔体积 nM 与原子体积 $V_{\text{at}}(V_{\text{at}}=\rho a^3)$ 之比, 相当于摩尔质量 M_{mol} 与原子质量 m_{at} 之比, 摩尔质量是 N_A 个原子的质量, 原子质量是一个原子的质量, 两者之比即阿伏伽德罗常数 N_A ,

$$N_A=nM/V_{\text{at}}=M_{\text{mol}}/m_{\text{at}}, \quad (5)$$

$$N_A=V_{\text{mol}}/V_{\text{at}}=M_{\text{mol}}/m_{\text{at}}.$$

在20世纪末, 用X射线晶体密度(XRCD)法, 测量 N_A 的不确定度均达到了 1×10^{-6} 至 10^{-7} 量级。如1992年,

P. Seyfried等人^[19]测量值为 $6.0221363\times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$, 不确定度为 1×10^{-6} ; 1994年, G. Basile等人^[20]测量值为 $6.0221379\times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$, 不确定度为 4×10^{-7} ; 1995年, P. De Bievre等人^[21]测量值为 $6.0221365\times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$, 不确定度为 6×10^{-7} ; 1999年, K. Fujii等人^[22]测量值为 $6.0221365\times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$, 不确定度为 6×10^{-7} ; 1998年的CODATA的国际推荐值^[23]为 $6.022141\times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$, 不确定度为 7.9×10^{-8} 。由此可见, 测量 N_A 的不确定度迈入了 10^{-8} 量级的大门。

5 阿伏伽德罗常数的精密测量研究的新进展

5.1 中国单晶摩尔质量测量研究的新突破

2012年第一期的*Metrologia*上, 发表了中国计量科学研究院、中国科学院地质与地球物理研究所及香港科技大学联合完成的关于单晶硅摩尔质量准确测量的最新成果^[24], 题为《物质的量测量均匀性原理: X射线晶体密度法和功率天平法

测量结果的不一致性》的研究论文。文中，中国计量科学研究院易洪等人提出了准确测量化学组成的基本原理——物质的量测量均匀性原理。该原理揭示了物质的量测量准确度的理论极限值是由样品分子本征布居的均匀性所决定，物质的宏观量值和微观状态是有内在联系的。准确测量物质的组成一直是化学研究的基础课题之一。物质的量测量均匀性原理支配着化学测量的采样过程、样品化学制备过程和检测过程，它对在分子水平上和最高准确度情况下测量物质的量具有普遍的指导意义。

阿伏伽德罗常数是一个联系宏观世界和微观世界的基本物理常数。准确测量阿伏伽德罗常数要求人们准确测定1千克完整单晶硅球中所含原子的个数，做到每测量1亿个原子误差在2个原子以内。这是一项极富挑战性的课题，包括中国在内的国际上少数几个国家组成的国际阿伏伽德罗常数合作组，正在进行阿伏伽德罗常数精密测量研究。如上所述，多年来，国际上用自然丰度单晶硅X射线晶体密度法和功率天平法测量阿伏伽德罗常数，存在 1.1×10^{-6} 的不一致性。

针对上述问题，论文作者在理论上提出了准确测量硅摩尔质量的新判据，即：(1)化学反应完全转化；(2)无分馏效应；(3)分子水平上的均匀性；(4)更少的污染。在实验中发现了原先国际阿伏伽德罗常数合作组所采用的碱溶法制样过程中存在有分馏效应，并且准确测量了这一分馏效应的大小，它导致自然丰度单晶硅摩尔质量偏小 1.0×10^{-6} 。修正后，自然丰度单晶硅X射线晶体密度法测量阿伏伽德罗常数的结果和功率天平法得到阿伏伽德罗常数的结果非常接近。图6示出了2003年至2012年间阿伏伽德罗常数的测量数据的比较。

5.2 涉及硅晶体测量研究的新进展

使用近乎完美的单晶天然硅以及使用高丰度硅时，得到的一个新的实验结果的相对标准不确定度为 2×10^{-8} 。对于这种材料，其同位素丰度

$x(^{28}\text{Si}) \approx 0.99996$ ；而天然硅晶体是由 ^{28}Si 、 ^{29}Si 和 ^{30}Si 三种同位素组成的， ^{28}Si 的同位素丰度 $x(^{28}\text{Si}) \approx 0.92$ 。

2010年的 N_A 推荐值 $^{[25]} 6.02214129(27) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 使用了前4年及2006年平差中的天然硅的测量结果，它们是自20世纪90年代起以尽量小的不确定度获得的。其中包括阿伏伽德罗常数合作组(IAC)和国际计量局(BIPM)的质量咨询委员会(CCM)的工作。为了用物理方法测定普朗克常数，共有6个计量实验室建立了瓦特天平的装置，其中有英国国家物理研究所、美国国家标准与技术研究院、瑞士联邦计量局(METAS)、法国国家计量研究所(LNE)、中国计量科学研究院和国际计量局。用化学方法测定阿伏伽德罗常数是通过对硅原子计数、测定硅的密度、测定硅的同位素和原子量来确定阿伏伽德罗常数。由于 N_A 与 h 成反比(两者与其他已知量光速 c ，精细结构常数 α 等相关)，这两项研究既是互补的，也是独立的。

经过多年的努力，两者测量的结果均已达到了 10^{-8} 的精度，但两者之间却仍存在 1×10^{-6} 或 10^{-7}

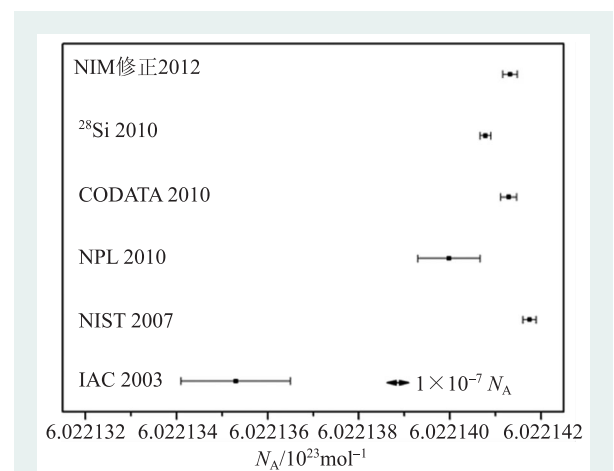


图6 阿伏伽德罗常数的测量数据与国际推荐值的比较^[24](图中的IAC 2003是国际阿伏伽德罗常数合作组在2003年测量的数据， ^{28}Si 2010是用 ^{28}Si 同位素测量的数据，NIST是美国国家标准与技术研究院简称，NPL是英国国家物理研究院简称，NIM是中国计量科学研究院简称)

量级的差异。而重新定义基本单位的要求是，必须使两者在 10^{-8} 量级上达到一致。

5.3 加拿大国家研究委员会关于 h 和 N_A 比较研究的突破

2012年初，加拿大国家研究委员会(NRC)发表了他们卓有成效的测量结果^[26]，他们用瓦特天平测量普朗克常数 h 的结果为

$$h(\text{NRC-Wb}) = (6.62607063 \pm 0.00000043) \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad (6)$$

他们用同位素 ^{28}Si 测量阿伏伽德罗常数 N_A 并由其推算的普朗克常数为

$$h(\text{NRC-}^{28}\text{Si}) = (6.62607055 \pm 0.00000021) \times 10^{-34} \text{ J s}. \quad (7)$$

上述两个数值的相对不确定度分别为 6.5×10^{-8} 和 3.2×10^{-8} 。

$$h(\text{NRC-Wb}) - h(\text{NRC-}^{28}\text{Si}) = 0.00000022 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad (8)$$

但两项独立测量的相对不确定度差值仅为 3.3×10^{-8} ，处于2010年CODATA国际推荐值 $(6.62606957 \pm 0.00000020) \times 10^{-34} \text{ J s}$ 的不确定度范围之内，其测量的相对不确定度也小于国际推荐值的不确定度 4.4×10^{-8} 。

NRC的上述结果来之不易，他们的瓦特天平装置Mark II是1990年由英国NPL转让的，经过20年的努力，不但在瓦特天平方法上有所提高，而且在提高测量阿伏伽德罗常数精度的同时，将两种方法的差异减小到 3.3×10^{-8} 的量级。

经过易洪等人对以前用天然硅测量阿伏伽德罗常数值修正值(图6上方的第一个数据)，与CODATA 2010年的推荐值在 2×10^{-8} 以内达到一致。由于本文第4节所列的突破性成果均发表在2012年初第一期的*Metrologia*上，虽然早于CODATA 2010年国际推荐值发表日期2012年3月15日，但由于已在该数据的截止期2010年12月31日之后的一年以上，因此未能予以考虑在内。

对CODATA 2010年国际推荐值发表时的评论

如下：一个问题是与用于测量在各种硅晶体中的硅同位素 ^{28}Si 、 ^{29}Si 和 ^{30}Si 的物质的量比例的实验测定的质谱仪的校准因子相关。这个因子是临界的，因为摩尔质量是从这些比值和比较熟悉的同位素的相对原子质量计算的。另一个问题是在采用的晶体间的摩尔质量值尚存有较大不能解释的 7×10^{-7} 的发散。

从1994年至2005年，比利时参考物质与测量研究所(IRMM)用WASO17.2的摩尔质量测量了自然硅的摩尔质量，这是用现在估计的校准因子测定的。根据校准因子新的测定，Valkiers等人在2011年报道了WASO17.2的摩尔质量值，其相对标准不确定度为 2.4×10^{-7} ，与1994年所用的值的不确定度为 1.3×10^{-7} ，比以前的值要大 1.34×10^{-6} 。中国计量科学研究所的易洪等人在文献[20]中也指出，在对硅的同位素比例差异做修正后，测量值之间就可以相互符合。

5.4 国际阿伏伽德罗常数合作组(IAC)的研究进展

2011年，国际阿伏伽德罗常数合作组发表了用通过同位素 ^{28}Si 富集的硅单晶计数原子的方法测量阿伏伽德罗常数 N_A 的报告^[26]，根据IAC对测量 N_A 的预期目标，其测量不确定度是 2×10^{-8} ，由(5)式推算，对测量硅晶体的密度的测量不确定度是 1×10^{-8} ，对测量摩尔质量 M_{mol} 的测量不确定度是 0.8×10^{-8} ，对测量晶格常数 a 的测量不确定度是 4×10^{-9} 。

关于硅晶体的密度 ρ 的测量，需要制作一个接近1 kg的硅球^[27]，如图7所示，硅球的直径为93.6 mm。经过精心抛光和研磨，使球的不圆度达到43.2 nm，即在各个方向测量直径的差异达 5×10^{-4} 量级。通过精密测量硅球的质量和用激光干涉方法测量平均直径就能得到硅球密度的准确值，不确定度达 10^{-8} 量级。

2015年，5个国家计量研究院(日本国家计量研究院(NMIJ)，国际计量局(BIPM)，德国联邦技术物理研究院(PTB)，美国国家标准与技术研究

院(NIST)和意大利计量研究院(INRIM))组成的IAC的29位计量学家联合发表了新的测量结果,与以前各国的测量结果的比较如图8所示^[28]。表1列出了各项测量结果及其不确定度。

表1中的样品 AVO28-S5c 和 AVO28-S8c 是2013 年对样品 AVO28-S5 和 AVO28-S8 的表面进行重新抛光后新设计的。表1中列出的各项参数的测量是在20℃和0 Pa条件下进行的^[26]。

表2是按阿伏伽德罗常数合作组计划实施的实验获得的测量值^[28]。

表1 一个硅原子质量 M 、晶格常数 a 、硅球的体积 V 、原子质量常数 m 和硅球的密度 ρ 以及阿伏伽德罗常数 N_A 的测量结果^[28]

量	单位	样品 AVO28-S5c	样品 AVO28-S8c
M	g mol^{-1}	27.97697009(15)	27.97697009(15)
a	pm	543.0996219(10)	543.0996168(11)
V	cm^3	430.8912891(69)	430.7632225(65)
m	g	999.698359(11)	999.401250(16)
$\rho=m/V$	kg m^{-3}	2320.070943(46)	2320.070976(51)
N_A	10^{23} mol^{-1}	6.02214072(13)	6.02214080(14)

表2 基于重新抛光硅球的²⁸Si富集硅球的阿伏伽德罗常数测量值^[28]

²⁸ Si富集硅球	$N_A/10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$u/10^{-9}$
AVO28-S5c	6.02214072 (13)	21
AVO28-S8c	6.02214080 (14)	23
平均值	6.02214076 (12)	20

* 表中第二栏数据末尾括号中的数值是指测量值的不确定度,第三行的 $u/10^{-9}$ 是指以 10^{-9} 表示的相对不确定度。

6 物质质量单位摩尔的概念和新定义

摩尔是 moles 的译音词,起源于希腊文,原意为堆量。在1971年正式定义为一个基本单位之前,科学家和计量学家曾采用克分子、克原子等术语来表述原子或分子集体的含量。当时,克分子或克原子的定义是:在数值上与元素的原子量(或化合物的分子量)相同,而以克为单

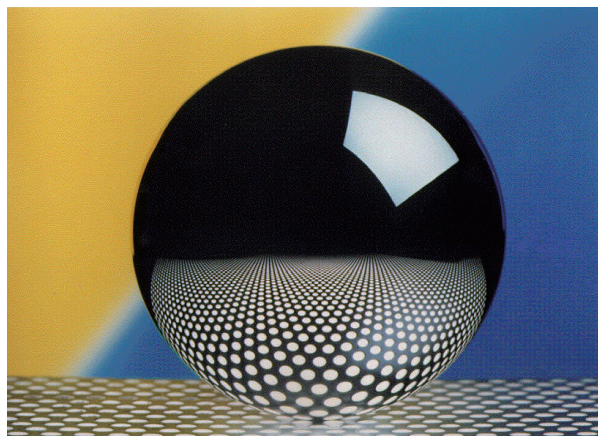


图7 硅球的质量1 kg,直径93.6 mm,不圆度43.2 nm

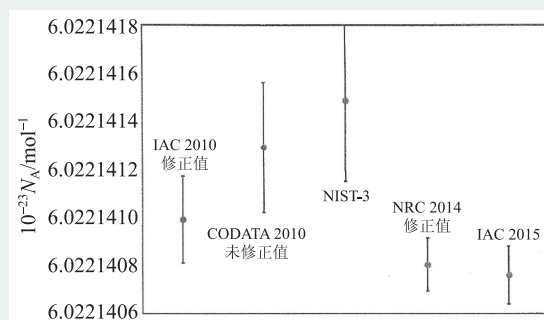


图8 国际阿伏伽德罗常数合作组(IAC)2015年 N_A 的新测量结果及其与以前各国测量结果的比较^[28]

位表示其量值。在西文中,就是用mole来表示的。原子量的概念并不是原子的质量,而是相对原子质量。它是相对于某个元素的质量,最早采用的标准元素是氢元素,后来采用氧原子,最后采用碳原子的同位素¹²C的原子量12作为原子量的新标准,于1962年1月起实行。又经过1967年和1969的两次讨论,作出了定义一个新的基本单位的决定。1971年第14届CGPM通过决议,以摩尔为物质的量单位,其定义如下:

摩尔是一系统的物质的量,该系统中所包含的基本单元数与0.012千克碳-12原子数目相等。在使用摩尔时,基本单元应予指明,可以是分子、原子、离子、电子及其他粒子,或是这些粒子的特定组合。

根据摩尔的上述定义,可以导出它与原子质量单位、相对原子质量和宏观质量千克之间的关系。

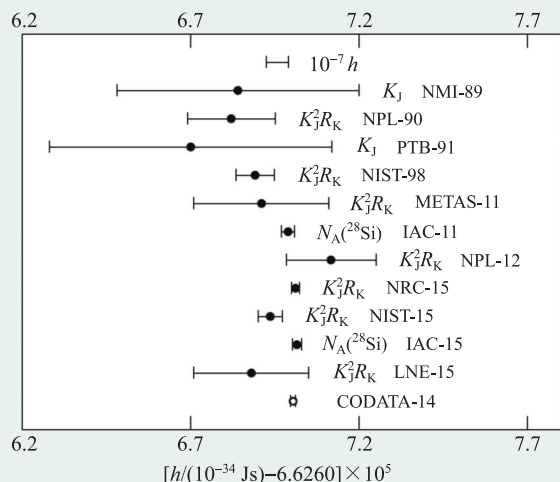


图9 近年来普朗克常数和阿伏伽德罗常数的测量值^[29]

历史发展中有过一些重要步骤和原理,例如1662年的玻意尔定律、1803年的道尔顿分压定律、1806年的Proust正比定律,直到1811年出现的阿伏伽德罗定律。上述4个定律是发展现代化学一些最重要的原理。1993年,国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)通过以下定义:

物质的量与物质某个系综的数目成正比;正比因子对所有物质是相同的,是阿伏伽德罗常数的倒数。IUPAC的定义并不完全令人满意,因为它需要一个直接的参考,通过参考与阿伏伽德罗常数的连接,来定义物质的量的某个单位。量的定义应具有更大的广泛性,它应该具有单位的独立性。2009年,物质的量的定义又作了修改,其表述如下:

物质的量是度量与某个实体系综的数目的量;它与某个实体系综的数目成正比,正比常数对所有物质是相同的。实体可以是原子、分子、离子、电子及其他粒子,或是这些粒子的特定组合。

1995年,国际计量委员会(CIPM)首次建立了物质的量咨询委员会(CCQM),其首要问题就是如何将测量溯源到国际单位制?

物质的量单位摩尔的新定义如下:

摩尔(mol)是国际单位制中的某种单元实体的物质的量单位,实体可以是原子、分子、离子、电子,或任何其他粒子,或这类粒子的群体;其

量值是固定的阿伏伽德罗常数,精确值为 $6.022141\cdots\times 10^{23}$,并以 mol^{-1} 表示。因此,有以下精确关系式:

$$N_A=6.022141\cdots\times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (9)$$

或

$$\text{mol}^{-1}=N_A/6.022141\cdots\times 10^{23} \quad (10)$$

这个定义的实质是:摩尔是包含 $6.022141\cdots\times 10^{23}$ 某种单元实体系统的物质的量。

例如,在目前的定义中,1摩尔纯同位素碳-12的质量是精确已知的,而每一个1摩尔其他元素的质量具有该元素的原子量的不确定度。但是,受目前定义的支配,我们不能表述1摩尔实体的精确数;它等于阿伏伽德罗常数,但具有一定的不确定度。如果采用基于阿伏伽德罗常数为固定值的新定义,1摩尔任何元素的实体数将可以精确得知,但1摩尔任何元素的质量具有一定的不确定度,它与该元素的原子量的不确定度相等。

7 阿伏伽德罗常数测定的重要意义

虽然,未来的千克定义将基于普朗克常数 h ,但 h 的值可以用摩尔普朗克常数 hN_A 通过 N_A 计算,而不损失任何不确定度。其原因是,转换公式中的里德伯常数、精细结构常数和电子摩尔质量的不确定度分别为 6.6×10^{-12} , 6.8×10^{-10} 和 4.2×10^{-10} ,光速是精确值。因此准确测量 N_A 具有非常重要的意义,它能提供独立于 h 的旁证值^[28]。图9示出了1989年至2014年普朗克常数和阿伏伽德罗常数的测量值^[29]。

7.1 摩尔质量

硅晶体物质的摩尔质量由下式给出:

$$M=\sum_n M(^n\text{Si})x_n=\sum_n M(^n\text{Si})R_{n/m}/\sum_n R_{n/m}, \quad (11)$$

式中 $n=28, 29, 30$, $M(^n\text{Si})$ 是硅同位素 ^nSi 的摩尔质量, x_n 是 ^nSi 物质的量分数, $R_{n/m}=x_n/x_m$ 是分数比例,下标 m 是所选的参考同位素。

为了测定摩尔质量,从每个球的两边选取

样品, 例如用同位素稀释质谱仪(IDMS)方法可以进行高分辨测量。经过观测, 样品的同位素成分与其定位之间并无关联。球的摩尔质量只有相对很小的 1×10^{-9} 的差异, 由此证实: 整个晶体中的摩尔质量是相同的。然而, 由于仅有球周围的很小区域内的样品用于测量, 还应考虑在晶体端部未检测到的附加不确定度贡献的因素。

根据PTB, NMIJ和NIST的24个结果综合的AVO28计算的摩尔质量为 $27.97697009(15) \text{ g mol}^{-1}$, 其相对不确定度为 5.4×10^{-9} 。

7.2 晶格参数

$d_{220}(\text{XINT})=a(\text{XINT})/8^{1/2}=192.01471198(34)\text{pm}$, (12) 式中XINT是X射线干涉仪的缩写。下面用 $t_{\text{ITS-90}}$ 表示1990年建立的温标温度, 在 $t_{\text{ITS-90}}=20^\circ\text{C}$ 和 $p=0 \text{ Pa}$ 时, (12)式表示X射线干涉仪的移动晶片在移动46 mm距离时与晶体轴垂直的平均晶格间距。

每个球的平均晶格参数为

$$a(\text{S})=(1+\sum_i \beta_i \Delta N_i) a(\text{XINT}), \quad (13)$$

式中的S是球AVO28-S5c或AVO28-S8c, 下标*i*是点缺陷, β_i 是应变系数, ΔN_i 是球与干涉仪之间点缺陷*i*的浓度差。与过去的测定不同的是, 要考虑到碳、氧和硼的污染。

7.3 晶体表面

为了清除硅球表面的金属污染, 进行了重新抛光。硅球的表面层必须准确的表征和测量, 以提高球的质量和体积测定所要求的修正值的精度。经分析新的硅球表面仍有四层: 物理吸附的水层(PWL)、化学吸附的水层(CWL)、含碳层(CL)和氧化层(OL)。采用X射线荧光和X射线反射法分析测量了表面层的厚度, 分别估计如下:

AVO28-S5c和AVO28-S8c的PWL的厚度为0.39(9)和0.43(9) nm, CWL的厚度为0.60(18)和0.49(16) nm; OL的厚度为0.76(27)和0.64(25) nm。

7.4 硅球的直径和体积

硅球的核心直径和体积测量结果的加权平均值如下:

AVO28-S5c和AVO28-S8c平均直径分别为93710811.21(50) nm和93701526.26(47) nm; 两者的平均体积分别为: $430.819289(7) \text{ cm}^3$ 和 $430.763223(7) \text{ cm}^3$ 。

7.5 晶体质量

为了从硅球的质量中扣除表面层的质量, 而测定硅核心的质量。此外, 由于点缺陷, 在硅原子占有的所有规则位置处, 球质量与被测质量值之间的差值为

$$m(\text{欠缺})=V \sum_i (m_{28}-m_i) N_i, \quad (14)$$

式中 m_{28} 和 m_i 分别是 ^{28}Si 原子和第*i*个点缺陷的质量(空位质量为零), V 是球的体积, N_i 是点缺陷*i*的浓度。

经检测得到的AVO28-S5c和AVO28-S8c的PWL的硅核心质量分别为27.97697026(22)和27.97697029(23) g mol^{-1} 。

7.6 阿伏伽德罗常数与普朗克常数的关系

IAC项目的第一个富集硅结果是在2011年正式发表的^[26], 包含在CODATA-10的平差中^[25]。在IAC工作中, 硅样品是精抛光、高纯度的晶面完美球体, 其名义质量为1 kg, 最初设计定名为AVO28-S5和AVO28-S8。XRCD用完美硅晶体测定 N_A 的基本方程为

$$N_A=A_r(\text{Si})M_u/8^{1/2}d_{220}^3\rho(\text{Si}), \quad (15)$$

式中 $A_r(\text{Si})$ 是硅原子的平均相对原子质量, M_u 是摩尔质量常数, d_{220} 是理想硅晶体的|220|晶格间距, $\rho(\text{Si})$ 是宏观的硅质量密度。

在IAC实验中, 宏观的硅质量密度 $\rho(\text{Si})$ 是从关系式 $\rho(\text{Si})=m_s/V_s$ 得出的, 其中 m_s 是通过衡量测定的球的质量, $V_s=(\pi d_s^3/6)$ 是球的体积, 由球的平均直径 d_s 得出, d_s 由光学干涉测量方法测定。

硅梨晶的晶格间距 d_{220} 是从梨晶有代表性的硅样品用 XROI 方法测量的。硅原子的平均相对原子质量 $A_r(\text{Si})$ 是用同位素稀释质谱仪, 通过测量样品的物质的量之比获得 $R_{29/28}=n(^{29}\text{Si})/n(^{28}\text{Si})$ 和 $R_{30/28}=n(^{30}\text{Si})/n(^{28}\text{Si})$, 从已知值 $A_r(^4\text{Si})$ 计算 $A_r(\text{Si})$ 。我们知道, $A_r(^4\text{Si})$ 中 Si 的左上标 $A=28, 29, 30$, 由 $R_{29/28}$ 和 $R_{30/28}$ 以及 3 个 $A_r(^4\text{Si})$ 就可以计算 $A_r(\text{Si})$ 。

该实验的其他两个方面也是很重要的。(15) 式只能用于纯硅球。实际上, 球的表面有物理吸附的水层、化学吸附的水层、含碳层和 SiO_2 层。必须测定层上物质的质量和厚度, 使球的质量值 m_s 和球的平均直径 d_s 以及晶格间距 $\{220\}$ 得以修正。

IAC 的专家在发表第一次结果后继续工作, 由 Azuma 等人^[28]做了详细描述, 其中特别值得关注的有下列两点: 2011 年的结果中的硅晶体具有诸多表面金属污染, 这增加了表面层需要修正的不确定度。

为解决这些问题, 第一项改进是球经过精心地重新腐蚀和抛光。第二项改进包括测定物质的量之比和 $A_r(\text{Si})$ 的量值。它们是由德国 PTB, 日本 NMIJ 和美国 NIST 用等离子体质谱仪和同位素稀释方法各自独立测量的。

由 Azuma 等人^[28]报道的两个新值用于 2014 年差的输入数据^[29], 这两个新值是:

$$N_A=6.02214099(18)\times 10^{23} \text{ mol}^{-1} [3.0\times 10^{-8}]; \quad (16)$$

$$N_A=6.02214076(12)\times 10^{23} \text{ mol}^{-1} [2.0\times 10^{-8}]. \quad (17)$$

第一个新值是 CODATA-10 中所用的 2011 年的数值, 其不确定度为 3.0×10^{-8} , 反映了在测定中所用的质量标准与千克国际原器作为额外比对的重新检定。

第二个新值是由 Azuma 等人^[28]报道的数值, 这是四年内 IAC 专家努力的成果, 是由球 AVO28-S5c 和球 AVO28-S8c 加权平均的结果得出

的(附加字母 c 表示早期工作所用的球经研究者重新腐蚀和抛光)。

由球 AVO28-S5c 和球 AVO28-S8c 得到的 N_A 数值指定的不确定度分别为 2.1×10^{-8} 和 2.3×10^{-8} 。正如前述, 新的硅球表面仍有四层, 因此必须对硅球进行准确的表面表征。AVO28-S5c 的两项最大的不确定度分量是表面表征分量: 1.0×10^{-8} , 从平均直径计算球体积为 1.6×10^{-8} 。应该注意到, 在两个 N_A 的修正中, Mana 等人^[30]报道的修正系数为 0.17。(16) 和 (17) 式中 N_A 的两个数值是与 IAC-11 和 IAC-15 报道的数值相符, h 的值也可以从其中导出, 这些数据可以与其他数据相比较。

作者在本刊 2014 年曾著文介绍普朗克常数的测量进展^[31]。表 3 列出了此后的进一步发展。由表 3 可见, 多数测量的不确定度已达到 10^{-8} 量级, CODATA 2014 年的国际推荐值的不确定度已达到 1.2×10^{-8} , 实现了重新定义质量单位千克的预定目标。

表 3 2014 年后普朗克常数 h 测量进展一览表¹⁾

2014	美国 NIST ^[32]	6.62606979(30)	4.5×10^{-8}
2014	中国 NIM ^[33]	6.626104(59)	8.9×10^{-6}
2015	法国 LNE ^[34]	6.6260688(20)	2.9×10^{-7}
2015	加拿大 NRC(修正值) ^[28]	6.62607034(12)	1.7×10^{-8}
2015	加拿大 NRC(修正值) ^[28]	6.62607011(12)	1.7×10^{-8}
2015	美国 NIST(修正值) ^[35]	6.62606936(37)	7.7×10^{-8}
2015	IAC ^[28]	6.62607015(13)	2.0×10^{-8}
2016	中国 NIM ^[36]	6.626069(17)	2.6×10^{-6}
2016	美国 NIST ^[37]	6.62606983(22)	3.4×10^{-8}
2014 ²⁾	CODATA ^[29]	6.626070040(81)	1.2×10^{-8}

1) 作者包括德国 PTB、日本计量研究所、瑞士计量局、美国 NIST、意大利 INRIM、国际计量局和比利时 IRMM 等 7 个国家的计量研究院所的 25 位专家。

2) 2016 年 9 月正式发表, 其中阿伏伽德罗常数 $N_A=6.022140857(74)\times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 不确定度为 1.2×10^{-8} 。

参考文献

- [1] Dalton J. A New System of Chemical Philosophy, 1808, 1: 189
 [2] Gay-Lussac J L. Mem. Soc. d' Arcueil, 1809, 207: 32
 [3] Avogadro A. J. Phys. Paris, 1811, 73: 56

- [4] Perrin J B. C. R. Acad. Sci. Paris, 1909, 149: 477
 [5] Loschmidt J. Sitz. Kais. Akad. D. Wiss. (Wien), 1865, 395: 407
 Loschmidt J. Z. Math. U. Physik, 1865, 10: 511

- [6] Einstein A. Ann. Phys. Lpz., 1906, 17: 549
- [7] Millikan R A. Phil. Mag., 1917, 34: 1
- [8] DuNouy P L. Science, 1924, 59: 580
- [9] Bearden J A. Phys. Rev., 1931, 37: 1210
- [10] Bearden J A *et al.* Phys. Rev., 1965, 137: B181
- [11] Bonse U, Hart M. Appl. Phys. Lett., 1965, 6: 155
- [12] Deslattes R D *et al.* Phys. Rev. Lett., 1974, 33: 463
- [13] Becker P. 2007(内部资料)
- [14] Deslattes R D *et al.* IEEE Trans. Instrum. Meas., 1987, 36: 166
- [15] Cohen E R, Taylor B N. Rev. Mod. Phys., 1987, 59(4): 1121
沈乃澂 编译. 1986年基本物理常数国际推荐值. 北京: 科学出版社, 1987
- [16] Becker P. Metrologia, 2003, 40: 366
- [17] Becker I P *et al.* Metrologia, 2007, 44: 1
- [18] Ferroglio L, Mana G, Massa E. Optics Express, 2008, 16: 16877
- [19] Seyfried P. (内部资料)
- [20] Basile G *et al.* Phys. Rev. Lett., 1994, 72: 3133
- [21] De Bièvre P *et al.* Metrologia, 1995, 32: 103
- [22] Fujii K *et al.* Metrologia, 1999, 36: 455
- [23] Mohr P J, Taylor B N. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1999, 28: 1715
沈乃澂 编译, 聂玉昕 审校. 基本物理常数 1998年国际推荐值. 北京: 中国计量出版社, 2004
- [24] Yi H, Li T, Wang X *et al.* Metrologia, 2012, 49(1): 62
- [25] Mohr P J, Taylor B N, Newell D B. Rev. Mod. Phys., 2012, 84: 1527
- [26] Massa E, Nicolaus A. Metrologia, 2011, 48: S1
- [27] Andreas B *et al.* Phys. Rev. Lett., 2011, 106: 030801
- [28] Azuma Y *et al.* Metrologia, 2015, 52: 360
- [29] Mohr P J, Newell D B, Taylor B N. Rev. Mod. Phys., 2016, 88: 035009
- [30] Mana G *et al.* J. Phys. Chem. Ref. Data, 2015, 44: 031209
- [31] 沈乃澂. 物理, 2014, 43(9): 606
- [32] Schlamminger S D, Seifert H F, Chao L S *et al.* Metrologia, 2014, 51: S15
- [33] Zhang Z *et al.* Metrologia, 2014, 51: 25
- [34] Sanchez C A, Wood B M, Green R G *et al.* Metrologia, 2015, 52: L23
- [35] Schlamminger S, Steiner R L, Haddad D *et al.* Metrologia, 2015, 52: L5
- [36] Xu J *et al.* Metrologia, 2016, 53: 86
- [37] Haddad D, Seifert F, Chao L S *et al.* Review of Scientific Instruments, 2016, 87: 061301

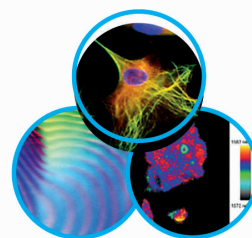
 **Cobolt**
a HÜBNER Group company



cobolt.se

See
things
clearer

with Cobolt



High Performance Lasers

- Single frequency
- UV-VIS-MIR
- CW & Q-switched
- Unprecedented reliability with HTCure™



DynaSense

北京鼎信优威光子科技有限公司
地址: 北京市西城区太平门内大街力摩中心1915室 电话: 010-8350 3853
网址: www.dyna-sense.com 邮件: info@dyna-sense.com



扫描官方微信, 获取最新资讯