

阿伏伽德罗常量测定的进展与千克的新定义¹⁾

沈 慧 君

(清华大学现代应用物理系,北京 100084)

管 寿 沧

(山西省太原师范专科学校,太原 030001)

陈 鸿 林

(国防科工委指挥技术学院,北京 101407)

摘要 阐述国际千克原器的历史和重新定义千克的必要性,介绍阿伏伽德罗常量的意义和新近测定的进展情况,并讨论了通过阿伏伽德罗常量重新定义千克的可能性.结论是:经基本物理常量建立质量的自然基准已为时不远了,但还有一段很艰难的路要走.

关键词 阿伏伽德罗常量,千克原器,质量的自然单位,基本物理常量

Abstract The history of international kilogram prototype, the necessity of redetermination of kilogram, the meaning of Avogadro constant and the development of its new determinations were reviewed. The possibility of redefining the kilogram in terms of Avogadro constant was discussed.

Key words Avogadro constant, kilogram prototype, natural unit of mass, fundamental physical constants

阿伏伽德罗常量 N_A 在物理学中有特殊的地位,许多基本物理常量要通过阿伏伽德罗常量建立联系,例如,法拉第常量 F 与基本电荷 e 之间的关系为 $F = N_A \cdot e$; 气体常量 R 与玻耳兹曼常量 k 之间的关系为 $R = N_A \cdot k$. 可以说,阿伏伽德罗常量是联系宏观物理量和微观物理量的桥梁.随着科学技术向微观领域的扩展,阿伏伽德罗常量越来越显示出它的重要性.其数值的精确度与人类探索微观世界的前进步伐紧密相联.然而,人们关心测量阿伏伽德罗常量的精确度,最重要的原因还在于有可能经过它以自然基准代替质量单位的实物基准——国际千克原器.众所周知,国际单位制(SI单位制)中有七个基本单位,它们是长度单位——米,质量单位——千克,时间单位——秒,电流单位——安培,温度单位——开尔文,发光强度——坎德拉和物质之量——摩尔.除了质量

单位——千克外,其余六个单位都给定了明确的科学定义,例如:

1967年第13届国际计量大会重新规定了时间单位的定义:“秒是铯-133原子基态的两个超精细能级之间跃迁所对应的辐射的 $9\,192\,631\,770$ 个周期的持续时间”.

1971年第14届国际计量大会规定:“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的原子数相等”.

1983年第17届国际计量大会通过了米的新定义,即:“1米是光在真空中在 $1/299\,792\,458$ 秒的时间间隔内行程的长度”,这一定义对提高长度的测量精度,保证基准的稳定性和可复现性都十分有利.

1) 1994年8月26日收到初稿,1994年10月19日收到修改稿.

现在只剩下质量单位千克还要靠公认的实物——国际千克原器充当基准。这实在是和科学技术日新月异的发展形势极不相称。有人戏称国际千克原器是计量科学中的“末代皇帝”，早就该送进历史博物馆去了。但是尽管作为实物基准的国际千克原器在实用中存在许多问题，计量技术已经发展到了今天这样的水平，可是人类仍无法把这位“皇帝”拉下马。这是什么原因？为什么要给质量单位下一个明确的科学定义？怎样才能做到这一点？前景如何？本文试图对此作些探讨。先从国际千克原器的历史谈起。

1 国际千克原器的由来

最初的千克质量单位是由18世纪末法国采用的长度单位——米推导出来的。1立方分米纯水在最大密度(温度约为4℃)时的质量，就定为1千克。1799年法国在制作铂质米原器的同时，也制成了铂质千克原器，保存在巴黎档案局里。后来发现这个基准并不准确地等于1立方分米最大密度纯水的质量，而是等于1.000 028立方分米。于是在1875年米制公约会议之后，也用含铂90%、铱10%的合金制成千克原器，一共做了三个，经与巴黎档案局保存的铂质千克原器比对，选定其中之一作为国际千克原器。这个国际千克原器被国际计量局的专家们非常仔细地保存在特殊的地点，用三层玻璃罩罩好，最外一层玻璃罩里抽成半真空，以防空气和杂质进入。随后又复制了40个铂铱合金圆柱体，经过与国际千克原器比对后，分发给各会员国作为国家基准——国家千克原器。跟米原器一样，千克原器也要进行周期性的检验，以确保质量基准的稳定可靠。

2 人工实物基准的缺陷

保存象国际千克原器这样的人工实物基准，在实践中存在许多问题，例如：

(1) 国际千克原器由于地震、战火等原因

有可能被损坏，如果发生这类事件，后果不堪设想。

(2) 没有严格的科学定义，缺乏可靠的确定性。例如，在国际千克原器上有可能积存外来杂质，有的杂质很难发现，也很难清洗干净，这就是说，无法保证国际千克原器精确无误的可复现性。

(3) 千克原器以人们尚未认识的规律老化。

(4) 国际千克原器和国家千克原器只能在一个实验室使用，数值传递非常麻烦。

(5) 为了避免磨损和污染，国际千克原器只能尽量少使用。这样就大大限制了它的使用价值。

举一个例子来说明千克原器使用时的麻烦。国际千克原器有几个“兄弟”，被称为工作原器。1905年第1号工作原器在一次称重时出了事故，大概是不小心碰了一下，就立即决定废弃。国际计量局有一台特制的Bunge精密天平，1949—1951年间曾两次在使用过程中让工作原器摔了下来，这两个工作原器的命运自不待言，从此也没有人再敢用这台天平作比对称衡了。

100多年来，国际千克原器主要是用来与工作原器及国家千克原器进行比对。大规模的比对在历史上只进行过三次。第一次是在1899—1911年间，第二次在1939年，第三次是在1948—1953年间。最近的一次是从1988年开始，1992年才结束，各国都同时把自己的国家千克原器运到巴黎，按照国际协议的方案进行严格的清洗处理，再与国际千克原器进行称衡比对，历时四年之久，耗费的人力、物力、财力可想而知。

科学界普遍认为，如果把质量基准建立在自然基准上，就不会有这些问题，一旦实现，必将给科学技术带来极大的便利。

然而，要取代国际千克原器建立新的质量基准谈何容易。首先要保证稳定性不低于国际千克原器，其次要有足够高的精确性，至少不低于目前使用的这套质量计量基准。目前这套质

量测量基准达到什么水平呢? 以最近这次国际比对为例, 比对所用天平是特殊设计的, 代号为 NBS-2, 制于 1970 年, 在比对 1kg 质量时标准偏差不超过 $1\mu\text{g}$, 即不确定度不大于 1×10^{-9} 。这几年经过大量试验, 证明国际千克原器和国家千克原器的短期稳定性和复现性约为 $(1-3) \times 10^{-9}$, 长期稳定性约为 $5 \times 10^{-9}/\text{年}$ 。这样高的精确度和稳定性一时还很难找到别的方法取代。有人提出, 新的基准必须保证不确定度要达到 1×10^{-8} 的量级, 否则难以取代已经经过 100 多年考验的国际千克原器。

3 千克新定义的可能方案

人们期望能以基本物理常量为基础, 建立一个“千克”的新定义。千克基准可以表示成 1 千克某物质 X 所含基本单元数 n_x 与每一基本单元的质量 m_x (以千克表示) 的乘积, 即

$$1\text{kg} = n_x \cdot m_x,$$

而

$$n_x = \{1/m_x\} = \{N_A/M_x\},$$

其中 M_x 为 1 摩尔物质的质量, 加括号是表示括号内物理量的纯数值。 M_x/N_A 表示物质 X 每一基本单元的质量, 只要精确知道阿伏伽德罗常量 N_A 的数值, 就可以为千克找到以基本粒子的特性为基础的新定义。

当前, 在许多基本粒子中, 测量得最精确的是电子和质子。有可能利用与它们有关的参数, 例如质子的摩尔质量 M_p , 质子质量 m_p 和电子质量 m_e 来表示阿伏伽德罗常量 N_A :

$$N_A = M_p/m_p = M_p/[m_e(m_p/m_e)],$$

其中 M_p 与质子电子质量比 (m_p/m_e) 的不确定度已经分别降低到 2×10^{-8} 和 1.2×10^{-8} , 并有可能在不久的将来达到 10^{-9} 的量级。电子质量则可通过多种途径得到, 例如: 从里德伯常量 R_∞ , 精细结构常量 α , 约瑟夫森常量 K_J 以及量子霍尔效应的冯·克利青常量 R_K 就可以精确地求得电子质量 m_e 。由里德伯常量 $R_\infty = m_e C \alpha^2 / 2h$ 及精细结构常量 $\alpha = \mu_0 C e^2 / 2h$, 可得阿伏伽德罗常量

$$N_A = C M_p \alpha^2 / [2 R_\infty \cdot (m_p/m_e) \cdot h],$$
 其中 C 是真空中光速, μ_0 是真空磁导率, h 是普朗克常量。

于是, 阿伏伽德罗常量的测定与电子质量及普朗克常量联系到了一起。只要后两者能精确测定, 就可以得到精确的阿伏伽德罗常量。要求阿伏伽德罗常量的不确定度达到 1×10^{-9} 的量级, 实际上是要求电子质量和普朗克常量的不确定度达到 1×10^{-8} 的量级。

下面介绍当今测定阿伏伽德罗常量的几种新方法, 并对其精确性及可能前景作些评价。

4 测定阿伏伽德罗常量的几种新方法

4.1 X 射线晶体密度法 (XRCD)

象硅这样的材料, 可以制成极其纯净、完整无缺的单晶形式, 其结构为立方晶体, 每个晶胞有八个原子各占其边端的一角, 跟大家熟悉的 NaCl 晶胞类似 (如图 1)。每个晶胞边长 $a = d_{220} \sqrt{8}$, 体积 $v = a^3$, 其中 d_{220} 为 $(2, 2, 0)$ 硅晶格间距。

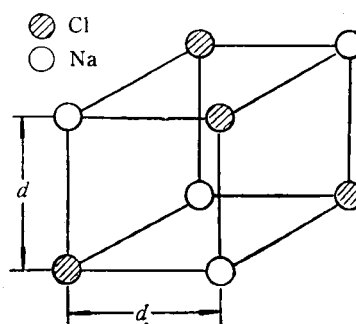


图 1 NaCl 晶胞结构

阿伏伽德罗常量可定义为 $N_A = M_x/m_x$, 其中 M_x 为某元素(粒子)的摩尔质量, m_x 为该元素(粒子)基本单元的质量。对于硅 Si, 可表成

$$N_A = M(\text{Si})/m(\text{Si}) = M(\text{Si}) / [\rho(\text{Si})(d_{220}\sqrt{8})^3/8]$$

其中 $\rho(\text{Si})$ 为硅的密度, 以 kg/m^3 表示, d_{220} 以米表示。因此, N_A 的测定归结为三方面内容: 测定硅的摩尔质量 $M(\text{Si})$, 硅的密度 $\rho(\text{Si})$ 和硅

的晶格间距 d_{220} 。而硅有三种自然同位素 ^{28}Si 、 ^{29}Si 、 ^{30}Si ，所以必须进行精确的同位素丰度比测定。密度的测定原理极其简单，和普通物理实验中的比重秤一样，但需要极其细致的操作，一般是把硅晶先放在空气中称再浸入液体中称。至于 d_{220} 的测量在 70 年代和 80 年代多用 X 射线-光学干涉术，得到了前所未有的精确度，突破了 ppm 大关，详情可参看文献[1]。

1986 年的基本物理常量平差，就是采用德国物理技术研究所 (PTB) 用这一方法测量的结果，即

$$N_A = 6.0221367(36) \times 10^{23} \text{mol}^{-1} (0.59 \text{ppm}).$$

几年来，虽然有好几所实验室致力于改进这项实验技术，均未见明显效果。1991 年 PTB 用 X 射线-光学干涉术得到的新结果为

$$N_A = 6.0221363(68) \times 10^{23} \text{mol}^{-1},$$

其不确定度仍旧在 1ppm 上下徘徊。

4.2 电荷比值法

阿伏伽德罗常量可从法拉第常量 F 与基本电荷 e 的比值求得。1929 年，伯奇 (Birge) 曾根据密立根 (R. A. Millikan) 的油滴仪实验数据，得到

$$N_A = F/e = 6.064(6) \times 10^{23} \text{mol}^{-1}.$$

法拉第常量可直接从电解实验得到，测量精确度甚高，70 年代以前一直是基本物理常量平差工作中的重要输入数据。1973 年平差时，由于它和其它数据之间存在较大离散，在最终分析时被舍弃了，可能是测定银样品的摩尔质量时存在尚未察觉的系统偏差。

70—80 年代量子计量学有两项重要成果陆续问世，它们是约瑟夫森效应和量子霍尔效应。而约瑟夫森常量 $K_J = 2e/h$ ，冯·克利青常量 $R_K = h/e^2$ ，于是可将基本电荷 e 转化为 K_J 与 R_K 的乘积，得

$$N_A = F/e = (1/2)F \cdot (2e/h) \cdot (h/e^2) \\ = (1/2)F \cdot K_J \cdot R_K.$$

只要 F, K_J, R_K 采用同一单位基准，即可求得阿伏伽德罗常量 N_A 。

1986 年，Taylor 和 Cohen 在作基本物理

常量平差时曾得到

$$N_A = 6.0221433(80) \times 10^{23} \text{mol}^{-1},$$

其不确定度为 .3ppm。

现在的问题是希望把阿伏伽德罗常量 N_A 的不确定度降低到 0.01ppm (1×10^{-8})。

1990 年 1 月 1 日，国际间采用了新的电学计量标准 (实用标准)，即规定 $K_{J-90} = 483597.9 \text{GHz/V}$ (精确)， $R_{K-90} = 25812.807\Omega$ (精确)，并由此可以确定电压、电阻、电流、电量以致于功率的实用单位标准 $V_{90}, R_{90}, A_{90}, C_{90}, W_{90}$ 。要测准 N_A ，关键在于测准 F ，而且要以低于 0.01 ppm 的不确定度将测量结果转换成 SI 单位。1975—1984 年间，Bower 等人^[2]和 Powell 等人^[3]对以前的电化当量测量进行了复核，并对银样品作了认真的同位素分析和摩尔质量测定。可是迄今为止，通过电解实验得到的法拉第常量仍无法优于 0.1ppm，虽经长期努力，仍看不出有改善前景^[4]。

于是人们转向量子计量。

法拉第常量可转换为

$$F = \gamma_p \cdot M_p / (\mu_p / \mu_N),$$

其中 γ_p 为自由质子的旋磁比， M_p 为质子摩尔质量， μ_p / μ_N 为以核磁子为单位的自由质子磁矩。其中 M_p 与 (μ_p / μ_N) 均已在 1986 年前降到 0.1ppm 以下。

自由质子的旋磁比 $\gamma_p = \omega_p / B$ ，其中 ω_p 是质子在磁场 B 中核磁共振角频率。但实际上自由质子难以直接测量，质子总是处于束缚状态，例如束缚在 25°C 纯水 (H_2O) 的球形样品中，这时测得的旋磁比为 $\gamma'_p = \omega_p / B = 4\pi\mu'_p / B$ ，内 μ_p 是束缚质子的磁矩。

测量 γ'_p 有两种方法：一种是低场法， B 由精密螺旋管通过已知电流产生，表成 $\gamma'_p(\text{lo})$ ，另一种是强场法， B 由电磁铁产生，通过测量 B 对载流导体产生的力来确定其强度，表示成 $\gamma'_p(\text{hi})$ 。如果两者都以 A_{90} 来表示，两种方法得到不同的测量结果， $\gamma'_p(\text{lo})_{90}$ 的单位是 $\text{s}^{-1}\text{T}_{90}^{-1}$ ，(T_{90} 即磁通密度单位特斯拉，可由 A_{90} 推出)，而 $\gamma'_p(\text{hi})_{90}$ 的单位为 $\text{C}_{90}\text{kg}^{-1}$ ，($\text{C}_{90} = \text{sA}_{90}$)。

可以证明^[5]，

$$A_{90}/A = [\gamma'_p(\text{lo})_{90}/\gamma'_p(\text{hi})_{90}]^{1/2},$$

$$F_{90} = M_p \cdot \gamma'_p(\text{hi})_{90}/[(\mu'_p/\mu_B) \cdot (m_p/m_e)],$$

$$\gamma'_p = [\gamma'_p(\text{lo})_{\text{LAB}} \cdot \gamma'_p(\text{hi})_{\text{LAB}}]^{1/2}.$$

其中 $\mu_B = ch/4\pi m_e$ 为玻尔磁子, 下标 LAB 表示由同一组实验室标准计量. 由此可以确定, 阿伏伽德罗常量

$$\begin{aligned} N_A &= (1/2) \cdot K_{J-90} \cdot R_{K-90} \cdot F_{90} \\ &= (1/2) \cdot K_{J-90} \cdot R_{K-90} \cdot M_p \\ &\quad \cdot \gamma'_p(\text{hi})_{90}/[(\mu'_p/\mu_B) \cdot (m_p/m_e)], \end{aligned}$$

或

$$N_A = M_p \cdot K_{J-90}^2 \cdot R_{K-90}^2 / \{4\mu_0 R_\infty \alpha^{-3} \cdot (m_p/m_e) \cdot [\gamma'_p(\text{lo})_{90}/\gamma'_p(\text{hi})_{90}]\},$$

或

$$N_A = \mu_0 R_\infty \alpha^{-3} \cdot M_p \cdot [\gamma'_p(\text{lo})_{\text{LAB}} \cdot \gamma'_p(\text{hi})_{\text{LAB}}] / [(m_p/m_e) \cdot (\mu'_p/\mu_B)^2].$$

1988 年测定 $\gamma'_p(\text{lo})$, 达到了 0.11ppm, 目前尚无进一步降低不确定度的报道^[6]. 而 $\gamma'_p(\text{hi})$ 还停留在 1.0ppm, 离 0.01ppm 的要求, 尚差两个量级. 可见, 靠这条途径达到建立质量基准的目标, 尚有很长的路要走.

4.3 通电动圈法

英国国家物理实验室 (NPL) 的 B. P. Kibble 等人, 从 80 年代起就从事用通电动圈装置来定义电功率瓦特的 SI 单位. 实验原理很简单, 但用到的全是最先进的技术. 实验者将通电矩形线圈悬于高精度天平的一端. 线圈中部处于磁通密度为 B 的均匀水平磁场中, 通电流 i 后由于安培力作用需在天平上加质量为 m 的砝码. 设线圈受力部分长度为 l , 则

$$iBl = mg. \quad (1)$$

再令线圈以匀速 v 垂直下降, 感应出电动势

$$E = lBv. \quad (2)$$

由(1),(2)可消去 B, l , 得

$$iE = mgv. \quad (3)$$

这个式子虽然简单, 却包含了极其重要的内涵, 实验者可以通过这一关系找到单位之间的转换因子. (3)式的右边 m, g, v 均为 SI 单位, 而 (3)式的左边 i, E 是用英国国家物理实验室的电流单位和电压单位, 分别以 i_{NPL} 和 V_{NPL} 表示, 功率 $W_{\text{NPL}} = i_{\text{NPL}} \cdot V_{\text{NPL}}$, 与由 mgv 得到

的功率 W 之间有一转换因子 K_w , 并且

$$W = K_w \cdot W_{\text{NPL}} = K_w \cdot i_{\text{NPL}} \cdot V_{\text{NPL}}.$$

约瑟夫森效应可用于测量电压, 与实验室电压基准 V_{NPL} 比较, 可求出电压转换因子 K_v ,

$$V_{\text{NPL}} = K_v \cdot V.$$

量子霍尔效应则可用于测量电阻, 与实验室电阻基准 R_{NPL} 比较, 可求出电阻转换因子 K_{ohm} ,

$$R_{\text{NPL}} = K_{\text{ohm}} \cdot R.$$

而

$$K_w = K_v^2 / K_{\text{ohm}}.$$

由于

$$N_A = cM_p \alpha^2 / [2R_\infty (m_p/m_e) h],$$

而

$$(2e/h)^2 \cdot (h/e^2) \cdot (h/4) = 1,$$

即

$$h = 4 / [(2e/h)^2 \cdot (h/e^2)] = 4/K_j^2 \cdot R_{K-90}.$$

考虑到

$$V_{90}/V = K_{J-90}/K_J,$$

$$Q_{90}/Q = R_K/R_{K-90} = \mu_0 c / 2\alpha R_{K-90},$$

$$W_{90}/W = (V_{90}^2/V^2) \cdot (Q/Q_{90}),$$

可得

$$h = 4(W_{90}/W) / K_{J-90}^2 \cdot R_{K-90},$$

或

$$N_A = [cM_p \alpha^2 / [8R_\infty (m_p/m_e)]] \cdot [K_{J-90}^2 \cdot R_{K-90} / (W_{90}/W)].$$

从 W_{90} 与 W 之比值有可能精确地测定阿伏伽德罗常量 N_A .

在 Kibble 等人的实验装置中的通电矩形线圈呈 8 字形, 实际上是由两个同样的线圈反串而成. 这样就可以避免外来磁场 (主要是 50 Hz 磁场) 的干扰.

测量线圈受力的实验装置如图 2 所示. 线圈串接有精密电阻 R (不确定度保证低于 10^{-7}), 电流 I 通过线圈, 产生一安培力正好与 1kg 质量所受重力平衡. 该质量精确到 0.018 ppm. 线圈的平衡位置以稳频 He-Ne 激光器监控. 与此同时, 电阻 R 两端的电压降跟一标准电源对接, 再用积分监控器 (称纳伏积分

器——nanovolt integrator) 取出差分信号输入计算机,再经可控电流源反馈到线圈回路,从而高精度地保证天平的平衡。实验的第二部分是测量电压速度比,实验装置如图3所示。

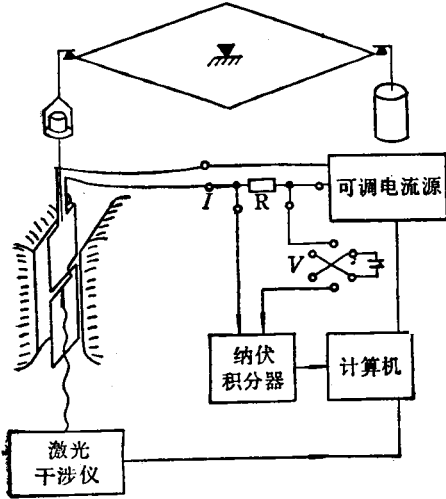


图2 测量线圈受力的实验装置

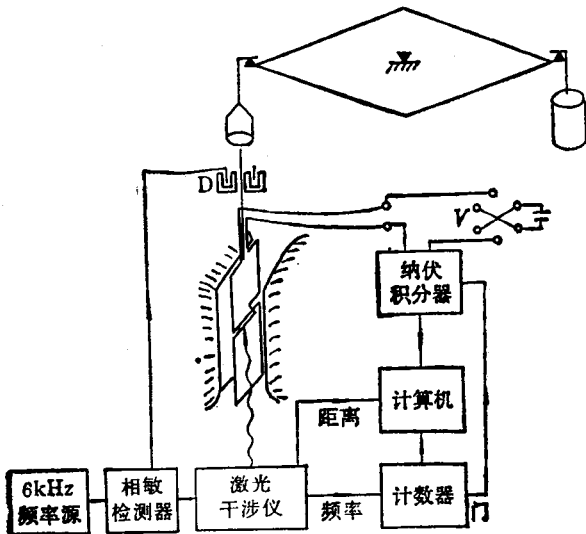


图3 测量电压速度比的实验装置原理图

通电矩形线圈以匀速下降,其速度的均匀性由一驱动线圈D和激光干涉仪监控^[7],可以保证电压速度比的不确定度小于0.1ppm. 1990年,Kibble等人报道^[8]测量结果的不确定度达0.14ppm,并且申明正在向 10^{-8} 的量级努力。实验成功的关键在于约瑟夫森器件和量子霍尔效应校准电阻的不确定度必须低于 5×10^{-9} ,整套实验装置必须彻底消除空气折射率和浮力的影响,最好是处于真空条件之中进行试验。

看来,经基本物理常量建立质量的自然基准以代替国际千克原器的时代已经为时不远了。这是计量技术发展的必由之路。但是,正如科学发展史中任何一项重大事件的出现一样,还需要克服种种障碍,一步一个脚印地向前进。科学界正在广泛讨论究竟给质量单位下一个什么样的新定义为好。由于电子是目前质量测得最精确的一种粒子,很多人倾向于取如下的新定义:“千克是质量单位,它等于……个静止自由电子的质量”。如果真能下这样的新定义,那么,确立还不到半个世纪,刚刚得到普及和公认的国际单位制(SI)又该面临重大修订。我们应该密切关心发展动态,跟上变化形势。

参 考 文 献

- [1] 郭奕玲,物理,18(1989),129.
- [2] V. E. Bower and R. S. Davis, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **85**(1980), 175.
- [3] L. J. Powell, T. J. Murphy and J. W. Gramlich, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **87**(1982), 9.
- [4] V. E. Bower et al., *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **87**(1982), 21.
- [5] B. N. Taylor, *IEEE*, **IM-40**(1991), 86.
- [6] E. R. Williams et al., *IEEE*, **IM-38**(1989), 233.
- [7] 郭奕玲,大学物理,12-4(1993),33.
- [8] B. P. Kibble et al., *Metrologia*, **27**(1990), 173.