

阿伏加德罗常数测定与摩尔复现

易 洪 , 逯 海

(中国计量科学研究院, 北京 100013)

The Determination of Avogadro Constant and the Realization of Mole

YI Hong, LU Hai

(National Institute of Metrology P. R. China, Beijing 100013, China)

Abstract: Avogadro constant is a physical fundamental constant. Avogadro number is the number of elementary particles in one mole substance. It contains as many elementary entities as atoms in ^{12}C of 0.012 kg. To determine the Avogadro constant is an approach to arrive at an experimental redefinition of kilogram in terms of atomic masses. Avogadro constant is a bridge between the microscopic scale and the macroscopic scale, and is also a frontier topic of science research. For determining of the Avogadro constant, we use the structure perfection and the periodicity of silicon crystal, and need to determine atomic weight, sphere density and lattice constant of silicon crystal at the highest accuracy.

Key words: Avogadro constant; Mole; silicon crystal; atomic weight; lattice constant

中图分类号: O657.63

文献标识码: A

文章编号: 1004-2997 (2007) 增刊-38-04

阿伏加德罗常数是一个基本物理常数, 它是一摩尔物质所包含的实物粒子个数。阿伏加德罗常数在数值上与 0.012 kg 基态碳-12 的原子数目相等, 因此, 测定了阿伏加德罗常数即复现了摩尔。测定阿伏加德罗常数就是要准确确定一定质量物质所包含的原子个数, 这是一个极富挑战性的课题, 也是实现用原子质量重新定义千克的有效途径^[1-4]。阿伏加德罗常数是联系宏观世界与微观世界的桥梁, 它的测定已经成为现代物理化学领域的前沿课题。对于在原子, 分子层次和量子水平上研究和解决计量基标准问题十分重要。摩尔是国际单位制七个基本单位之一。在 2005 年 94 届国际度量衡大会上采纳了一项建议^[1], 准备重新定义千克、安培、开尔文和摩尔, 以便使这些基本单位和普朗克常数、基本电荷量、波尔兹曼常数和阿伏加德罗常数值相联系。国际计量大会建议各国国家实验室进行这方面的实验努力, 力争在 2011 年实现基本单位的重新定义^[1-3]。

1 阿伏加德罗常数测定原理

1811 年阿伏加德罗为了解释原子的反应, 提出了如下假设: 在相同的温度和压力下, 等体积的气体含有相同数量的分子数。并且明确了分子的概念, 该假设提供了单个原子或分子性质与宏观物质特性的联系。测定阿伏加德罗常数的方法^[5-7]有很多, 其测量原理是根据原子或分子的微观性质和由大量原子或分子组成物质表现出的宏观性质之间的因果关系实现的。

1.1 X 射线晶体密度法

20 世纪 70 年代前, 用 X 射线晶体密度法确定阿伏加德罗常数的准确度大约为 70 ppm, 但这一结果足以显示由密立根导出的电子电荷误差达 0.2%。X 射线晶体密度法测定取得的突破之一是在

1974 年由 R D Deslattes 采用当时测量的最新技术——X 射线光学组合干涉仪 (COXI) 方法取得的。

现代 X 射线晶体密度法^[2,4,8]主要是指采用完整单晶硅球直接测量硅球的体积,采用 COXI 方法测量硅的晶格常数,校准气体质谱法准确测定硅原子量,从而确定阿伏加德罗常数 N_A 的方法。

其测量工作原理为:测量单晶硅球的摩尔体积与单个硅原子体积之比,式 (1)。

$$N_A = V_m/V_a = n \times M / (\rho \times V) \quad (1)$$

其中, N_A ——阿伏加德罗常数; V_m ——单晶硅的摩尔体积; V_a ——单个硅原子的体积; n ——单胞中的原子个数; M ——单晶硅的摩尔质量; ρ ——单晶硅的密度; V ——单胞体积。

理论上,只要能准确测量单晶硅的原子量——在数值上等于单晶硅的摩尔质量,单晶硅球的密度——单晶硅球的体积和质量,单胞的体积——晶格常数,就能求出阿伏加德罗常数。采用 X 射线晶体密度法测定阿伏加德罗常数,首先需要制备完整的单晶硅,并加工成尽可能圆的单晶硅球。然后,对硅球的直径及外表面的氧化层和污染物进行准确测量,以确定硅球的体积和密度。准确测定单晶硅的原子量和晶格常数,还必须测定单晶硅的缺陷和杂质浓度,并将样品的晶格常数和硅球密度测量结果外推到无杂质,无缺陷的理想单晶硅和 22.5 °C、0 Pa 标准条件下的结果。进行不确定度评定时,要考虑单晶硅材料的不均匀性引起的不确定度^[4,7,9]。2005 年 4 月国际阿伏加德罗常数工作组报道了他们对确定阿伏加德罗常数涉及参数的最新测量结果^[2]。 $N_A=6.022\,135\,3(18) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, 阿伏伽德罗常数的测量不确定度在 3×10^{-7} 范围内。

通过阿伏加德罗常数可以直接将宏观物理量和微观物理量联系起来。若阿伏加德罗常数 N_A 测量相对不确定度达到 1×10^{-8} , 就有理由以一定数量的原子重新定义质量单位千克,替代目前唯一使用的人造实物基本单位——千克原器。

1.2 功率天平法

采用功率天平 (watt balance) 法^[10]测定普朗克常数,通过普朗克常数和阿伏加德罗常数之间的关系确定阿伏加德罗常数。功率天平法的原理是利用重力和电磁力的平衡,即在天平的一端是质量为 m 的物体,由它产生的重力 mg 与另一端的一个电磁力进行平衡,由此测定普朗克常数。通过阿伏加德罗常数和普朗克常数之间的关系,确定阿伏加德罗常数。

$$N_A = C_0 \text{Ar} (e) M_0 \alpha^2 / (2 R_\infty h) \quad (2)$$

从事功率天平的研究主要有英国 (NPL), 美国 (NIST), 瑞士 (METAS), 法国 (BNM) 等几个国家实验室。2005 年 10 月美国 (NIST) 在功率天平的研究中取得重大进展,测量结果的不确定度达到 5×10^{-8} 量级^[10]。如果这个结果得到其他几个实验室的确认,即可用普朗克常数来重新定义千克。

X 射线晶体密度确定阿伏加德罗常数的方法和用功率天平确定普朗克常数的方法是两种主要实现重新定义千克的途径,目前这两种方法的差异为 1×10^{-6} ^[3]。说明这两种方法存在系统误差,需要更准确、更新的实验数据来解决测量结果不一致的问题。我们认为,重点是要解决单晶硅摩尔质量测量不确定度较大,并且该量值只有一家实验室测量^[7-9],因此无法发现系统误差的问题。

2 摩尔复现及硅原子量测定

摩尔是一体系的物质的量,该体系所包含的实物粒子个数与 0.012 kg 基态碳-12 所具有的原子数目相等。在目前科技水平和条件下,不可能靠操纵单个碳原子累积到 0.012 kg 碳单质,因此,需要采用 X 射线硅晶体密度法准确测定单晶硅的原子量。

硅原子量是用校准质谱法测定^[11-14],自然界的硅有三个稳定同位素 ^{28}Si 、 ^{29}Si 、 ^{30}Si 。每个硅同位素的原子质量已经有国际公认值,硅的三个同位素 ^{28}Si 、 ^{29}Si 、 ^{30}Si 原子质量测量结果的不确定度都优于 1×10^{-8} ,因此,自然条件下,硅的原子量的测定取决于硅同位素丰度的测量。目前,单晶硅原子量的测量不确定度只能达到 2×10^{-7} 量级^[2],是实现阿伏加德罗常数准确测定的主要障碍之一。为了提高硅原子量的测量不确定度,国际阿伏加德罗常数工作组准备采用丰度为 99.99% 的 ^{28}Si

浓缩单晶硅^[15]，替代自然丰度的单晶硅。

2.1 气体质谱法测定硅原子量

气体质谱法准确测定硅原子量，是通过用气体质谱法测量 SiF_4 气体样品硅同位素丰度比来实现的^[12-13]。准确测量的技术关键是要优化测量同位素丰度比的各项参数和条件。从气体样品制备和进样等方面特点研究减少分馏效应、吸附效应造成的系统误差，降低仪器本底和记忆效应等引起的测量误差，从而获得高准确度的同位素丰度比测量结果。还需要使用高浓缩同位素，通过重量法配置人工合成校正样品，测量质谱仪的校正系数。在自然丰度的硅原子量测量方面，我国国土资源部同位素重点实验室丁悌平研究员领导的研究组，优化和改进硅原子量的测量方法，采用新的测试技术和流程，重新测定出硅同位素标准物质（NBS-28）的硅原子量为 28.086 53，比欧盟参考物质及测量研究所报道的数值重 0.001^[14]。

2.2 MC-ICP MS 法测定硅原子量

多接收电感耦合等离子体质谱法也被用于测定硅原子量^[16-17]，其优点是样品制备相对容易，所用试剂毒性小。缺点是试剂和载气会引入质谱干扰物，应着重研究电感耦合等离子体质谱测量中质谱干扰的排除技术，如碰撞反应池技术、膜去溶技术；尽量减小干扰物组元的引入，提高原材料和试剂的纯度；尽量采用简单和直接的方法制取电感耦合等离子体质谱检测样品。需要研究：样品制备过程及样品前处理实验试剂等实验因素对测量结果的影响；电感耦合等离子体质谱硅同位素丰度比测量中质谱干扰的排除技术；优化测量硅同位素丰度比的各项仪器参数和条件；准确测量高浓缩硅-28、硅-29 与硅-30 同位素试剂中的杂质含量以及同位素丰度。

3 阿伏加德罗常数测定与摩尔复现的前景展望

多年来 X 射线晶体密度法测定阿伏加德罗常数工作的关注点集中在真实的硅单晶体离理想状态硅单晶体有多远。目前广泛接受的观点是，当晶体残存的缺陷和杂质被扣除后，在一定的温度、压力下，硅晶格常数、硅摩尔体积可以看成不变量^[4,7-9,18-19]。

考虑到硅单晶材料的组成和结构对测量阿伏加德罗常数的影响，应尽可能制备出缺陷少、杂质少且结构完整的硅单晶体。在硅球大小的范围考核晶格的周期性、缺陷和杂质含量，研究完整硅单晶体的制备和表征技术。

阿伏加德罗常数是指 0.012 kg 碳-12 所包含的自由基态碳原子数目。对于宏观物体，由于原子间存在相互作用，所以，必须考虑原子间结合能对质量的影响。硅晶体中原子间结合能主要是基体内的硅-硅化学键能和表面氧化层的硅-氧化学键能以及氧化层表面能。每个硅原子的平均结合能约为 5 eV，根据爱因斯坦能质关系，化学键结合能和表面能引起的质量亏损为 10^{-10} ，可以忽略不计。所以，对硅球材料，硅原子间相互作用力（结合力和表面张力）对硅球质量的影响可以忽略。

在硅原子量测量方面，为了减少硅同位素丰度的测量误差对硅原子量的影响，国际阿伏加德罗常数工作组准备采用丰度为 99.99% 的 ^{28}Si 浓缩单晶硅作材料^[20]。如果 ^{28}Si 浓缩单晶硅的同位素丰度测量不确定度为 1%，则阿伏加德罗常数测量不确定度可达到 10^{-8} 。

综上所述，准确测定阿伏加德罗常数是一个富有挑战性的综合性课题，是基础科学研究的前沿，基本物理常数必须用最高准确度方法来确定。准确测定阿伏加德罗常数让我们能严格考核物理理论和实验技术，也能让我们在最高准确度条件下了解物理学，确认不同实验的分歧，明确不一致性和问题所在，也能显示人类知识的不完备性和实际状态，激发人类新的实验和理论研究工作。准确的基本物理常数可提供和复现不变的测量单位系统，为科学研究、技术发展和日常生活奠定基本测量单位。

致谢：

感谢赵墨田研究员、方向研究员、丁悌平研究员在硅原子量测量技术方面给予的支持和帮助，以及对硅原子量测量方案进行有益的讨论。

参考文献：

- [1] MILLS I 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) [J]. *Metrologia*, 2006, 43: 227-246.
- [2] FUJII K, WASEDA A, KURAMOTO N, et al. Present state of the avogadro constant determination from silicon crystals with natural isotopic compositions[J]. *IEEE Trans Instrum Meas*, 2005, 54 (2): 854-859.
- [3] MILLS I M, MOHR P J, QUINN T J, et al. Redefinition of the kilogram: a decision whose time has come[J]. *Metrologia*, 2005, 42 (2): 71-80.
- [4] BROWN R, MILTON M. Towards an improved determination of the Avogadro Constant[R]. NPL Report COAM17 2003.
- [5] BECKER P. History and progress in the accurate determination of the Avogadro constant[J]. *Rep Prog Phys*, 2001, 64 (12): 1 945-2 008.
- [6] MURRELL J N. Avogadro and his constant[J]. *Helvetica Chimica Acta*, 2001, 84 (6): 1 314-1 327.
- [7] BECKER P. Tracing the definition of the kilogram to the Avogadro constant using a silicon single crystal[J]. *Metrologia*, 2003, 40 (6): 366-375.
- [8] KENNY M J, DE BIEVRE P, PICARD A. A web-based database for the international programme to improved the Avogadro constant along the silicon route[J]. *IEEE Trans Instrum Meas*, 2003, 52: 641-645.
- [9] BECKER P, BETTIN H, DANZEBRINK H U, et al. Determination of the Avogadro constant via the silicon route[J]. *Metrologia*, 2003, 40 (5): 271-287.
- [10] STEINER R L, WILLIAMS E R, NEWELL D B, et al. Towards an electronic kilogram: an improved measurement of the Planck constant and electron mass[J]. *Metrologia*, 2005, 42 (5): 431-441.
- [11] DE BIEVRE P, VALKIERS S, PEISER HS, et al. A more accurate value for the Avogadro constant[J]. *IEEE Trans Instrum Meas*, 1995, 44 (2): 530-532.
- [12] DE BIEVRE P, LENAERS G, MURPHY TJ, et al. The chemical preparation and characterization of specimens for “absolute” measurements of the molar mass of an element, exemplified by silicon, for redeterminations of the Avogadro constant[J]. 1995, 32 (2): 103-110.
- [13] GONFIANTINI R, DE BIEVRE P, VALKIERS S, et al, Measuring the molar mass of silicon for a better Avogadro constant: reduced uncertainty[J]. *IEEE Trans Instrum Meas*, 1997, 46 (2): 566-571.
- [14] DING T, WAN D, BAI R, et al. Silicon isotope abundance ratios and atomic weights of NBS-28 and other reference materials[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, 69 (23): 5 487-5 494.
- [15] BULANOV A D, DEVYATYCH G G, GUSEV A V, et al. The highly isotopic enriched (99.9%), high-pure ^{28}Si single crystal[J]. *Cryst Res Technol*, 2000, 35 (9): 1 283-1 287.
- [16] REYNOLDS B C, GEORG R B, OBERLI F, et al. Reassessment of silicon isotope reference materials using high resolution multi-collector ICP-MS[J]. *J Anal At Spectrom*, 2006, 21: 266-269.
- [17] VAN DEN BOORN S H J M, VROON P Z, WAN BELLE C C, et al. Determination of silicon isotope ratios in silicate materials by high resolution MC- ICP-MS using a sodium hydroxide sample digestion method[J]. *J Anal At Spectrom*, 2006, 21: 734-742.
- [18] FUJII K, WASEDA A, KURAMOTO N, et al. Evaluation of the molar volume of silicon crystals for a determination of the Avogadro constant[J]. *IEEE Trans Instrum Meas*, 2003, 52 (2): 646-651.
- [19] 沈乃澂, 聂玉昕. 基本物理常数 1998 年国际推荐值[M]. 北京: 中国计量出版社, 2004.
- [20] BECKER P, SCHIEL D, POHL H J, et al. Large scale production of highly enriched ^{28}Si for the precise determination of the Avogadro constant[J]. *Meas Sci Technol*, 2006, 17: 1 854-1 860.