



# 単位

新しいSIの施行日は2019年5月20日

([メートル条約](#)が締結された日であり世界計量記念日 [world metrology day](#))  
である。

古典から量子基準へ  
(量子以前を古典という)

新定義：新たに以下の4つの物理定数を**定義値**とする。  
したがって、これらの数値には不確かさはない。

- プランク定数  $h = 6.62607015 \times 10^{-34}$  ジュール秒(J·s)
- 電気素量  $e = 1.602176634 \times 10^{-19}$  クーロン(C)
- ボルツマン定数  $k = 1.3806490 \times 10^{-23}$  ジュール毎ケルビン(J·K<sup>-1</sup>)
- アボガドロ定数  $N_A = 6.02214076 \times 10^{23}$  毎モル(mol<sup>-1</sup>)

質量の定義を国際キログラム原器基準ではなく、相対論の式 $E = mc^2$ と量子力学の式 $E = h\nu$ を組み合わせるとし、定義されたプランク定数 $h$ (9桁)と定義された光速 $c$ から質量を決めるというものである。振動数 $\nu$ は例えば電子遷移に対して正確に測定できる。

$$m = h\nu / c^2$$

赤字は定義値  
周波数は15-16桁の  
精度で測定できるが、  
質量は不確定に  
なった！

新しい1キログラムの測り方  
科学が進めば単位が変わる  
(講談社 ブルーバックス)  
白田孝 (著) 2018 より

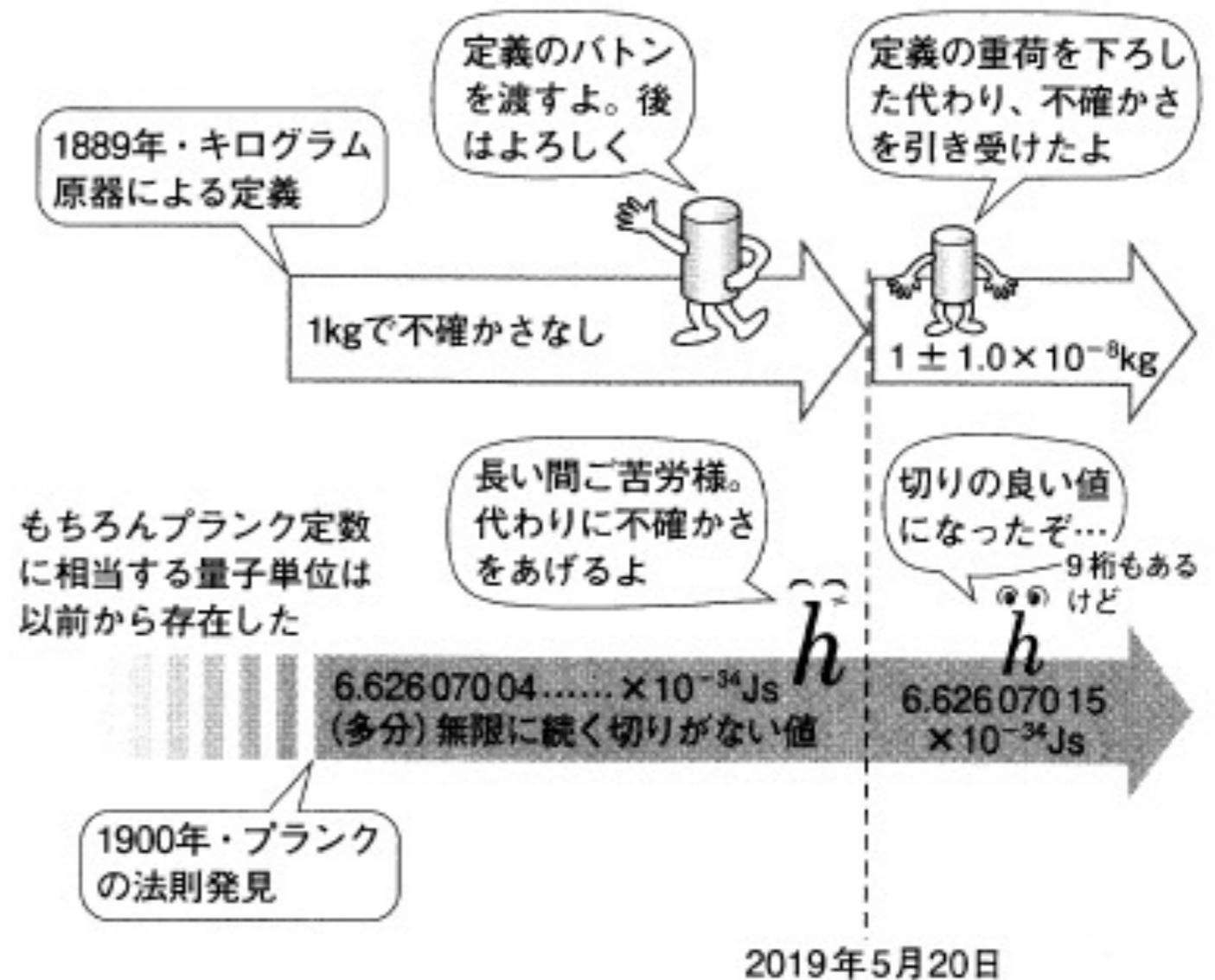


図10・4 定義改定前後のイメージ

# SI units 国際単位系

## Le Système International D'Unités

量	基本単位		定義
	名称	記号	
長さ	<a href="#">メートル</a>	m	1 秒の 299 792 458 分の1の時間に <a href="#">光</a> が <a href="#">真空</a> 中を伝わる行程の長さ。
質量	<a href="#">キログラム</a>	kg	<a href="#">国際キログラム原器</a> ( <a href="#">プラチナ</a> 90 %、 <a href="#">イリジウム</a> 10 % からなる <a href="#">合金</a> で <a href="#">直径</a> ・高さともに 39 <a href="#">ミリメートル</a> の <a href="#">円柱</a> ) の質量。 <b>2019/5/20古い定義となる</b>
時間	<a href="#">秒</a>	s	<a href="#">セシウム133</a> 原子の <a href="#">基底状態</a> の2つの超 <a href="#">微細構造</a> 準位 ( $F = 4, M = 0$ および $F = 3, M = 0$ ) 間の遷移に対応する放射の周期の 9 192 631 770 倍の継続時間

## 2019/5/20古い定義となる

電流	<a href="#">アンペア</a>	A	真空中に 1 メートルの間隔で平行に配置された無限に小さい円形断面積を有する無限に長い 2 本の直線状導体のそれぞれを流れ、これらの導体の長さ 1 メートルにつき $2 \times 10^{-7}$ <a href="#">ニュートン</a> の力を及ぼし合う一定の電流。
熱力学温度	<a href="#">ケルビン</a>	K	<b>2019/5/20古い定義となる</b> 水の <a href="#">三重点</a> の <a href="#">熱力学温度</a> の 1/273.16。
物質質量	<a href="#">モル</a>	mol	0.012 キログラムの <a href="#">炭素12</a> の中に存在する原子の数に等しい数の要素粒子を含む系の物質質量。 <b>2019/5/20古い定義となる</b> モルを使うときは、要素粒子 (entités élémentaires) が指定されなければならないが、それは <a href="#">原子</a> 、 <a href="#">分子</a> 、 <a href="#">イオン</a> 、 <a href="#">電子</a> 、そのほかの粒子またはこの種の粒子の特定の集合体であってよい。
光度	<a href="#">カンデラ</a>	cd	<a href="#">周波数</a> $540 \times 10^{12}$ <a href="#">ヘルツ</a> の単色放射を放出し、所定の方向におけるその放射強度が 1/683 <a href="#">ワット</a> 毎 <a href="#">ステラジアン</a> である光源の、その方向における光度。

## 変わる単位

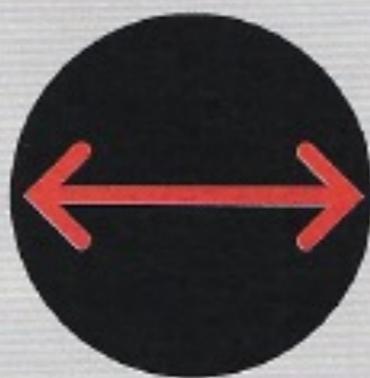
メートル法としても知られる国際単位系(SI)は7つの基本単位に基づいている(他の22の組立単位はこれら7つから導かれる)。国際度量衡総会は2018年に基本単位の多くを再定義する予定で、1960年以来最大の改訂となる。7つの基本単位すべてが、不変の自然定数と関連づけられることになる。メートルと秒、カンデラは基本的には現在と変わらないが、他の4つは根本的に考え直される。

## すでに物理定数に基づいて定義

単位：メートル  
記号：m  
測定量：長さ

現在の定義  
(1983年制定)：  
光が真空中を  
1/299,792,458秒間に伝わる  
距離

歴史：フランス科学アカデミーが1791年にメートル法を提案した際には、地球の円周の1/4の1000万分の1として定義され、その円周の定義は、北極点とほかでもないパリを通る子午線とされた。



単位：秒  
記号：s  
測定量：時間

現在の定義  
(1967年制定)：  
セシウム133原子の基底状態の2つの超微細構造準位間の遷移に対応する放射の周期の9,192,631,770倍の継続時間



歴史：最初の定義は、平均太陽日(地球が太陽に対して1回自転するのに要する時間)の1/86,400というわかりやすいものだった。国際度量衡委員会は1967年に、量子力学的な現在の定義に改めた。

単位：カンデラ  
記号：cd  
測定量：光度

現在の定義  
(1979年制定)：  
周波数 $540 \times 10^{12}$ ヘルツの単色放射を放出し、ある方向におけるその放射強度が1/683ワット毎ステラジアンである光源の、その方向における光度。ステラジアンは立体角の国際単位だ。

歴史：20世紀初め、英仏米は炭素フィラメント電球の明るさに基づいてカンデラを定義した。1933年、黒体放射に基づくもっと正確な定義が計量学者によって提案された。この種の定義が1948年に採用され、その後さらに現在の定義に改訂された。



## 再定義へ

単位：キログラム  
記号：kg  
測定量：質量

### 現在の定義

(1889年制定)：

現在でもなお、国際キログラム原器の質量として定義されている。パリの保管庫に収納されている白金イリジウム合金製の円筒の質量だ。



### 提案されている新定義：

予定通りに作業が進めば、キログラムは2018年にプランク定数と関連づけられる。プランク定数は量子論に登場する一定不変の数値で、1個の光子が運ぶエネルギーの量を決める。

単位：アンペア  
記号：A  
測定量：電流

### 現在の定義

(1946年制定)：

現在の定義は「真空中に1mの間隔で平行に配置された、円形断面積を無視できる無限に長い2本の直線状導体」といったものを含んでおり、これを実験室で正確に実現するのは不可能。

### 提案されている新定義：

1個の陽子が持つ電荷(「電気素量」と呼ばれる基本定数)の数値を正確に定義すれば、アンペアをもっと明快に定義できる。



単位：ケルビン  
記号：K  
測定量：温度

### 現在の定義

(1967年制定)：

1ケルビンは「水の三重点の熱力学温度の1/273.16」に等しい。水の三重点とは、氷と液体の水、水蒸気が共存できる温度と圧力の組み合わせのこと。

### 提案されている新定義：

ボルツマン定数の数値を正確に定め、これを基準に1ケルビンを定義したほうが、極低温や非常に高温における温度測定の正確さが高まる。ボルツマン定数は気体分子の運動エネルギーの平均値とそのガスの絶対温度を関連づける定数。

単位：モル  
記号：mol  
測定量：物質質量

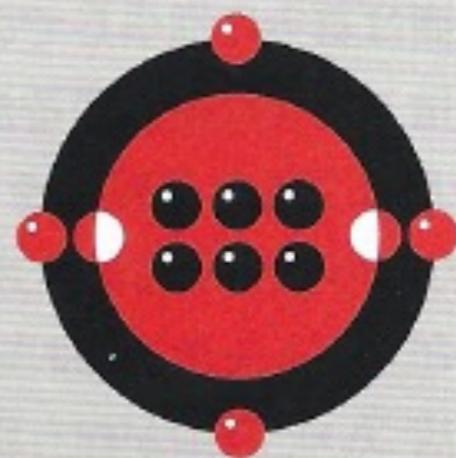
### 現在の定義

(1971年制定)：

0.012kgの炭素12に含まれる原子の数と等しい要素粒子を含む系の物質質量

### 提案されている新定義：

キログラムとの関連を絶ち、アボガドロ定数の数値を正確に定めて、それとの関連で定義する。アボガドロ定数は1モルの物質に含まれる原子や分子など小さな個別要素の数を示す。



長さ：光速不変（相対論）

時間：Csの核スピンと電子の磁気モーメント（スピン・軌道）の相互作用でエネルギー準位が分裂  
9192631770 Hzに相当（量子力学）

温度： $k_B T$  エネルギー方程式 =  $h \nu$   
ボルツマン定数 $k_B$ は確定値 $1.3806490 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ をもつ。

# キログラムを再定義

現在1kgを定義しているのは19世紀の人工物だ  
この国際キログラム原器は劣化しつつあり  
それに代わる新定義を設定する作業が大詰めを迎えている

T. フォルジャー (科学ジャーナリスト)

クリーニングする場合には、原器が鎮座する聖所に1人の技師が入り、セーム革のパッドがついたトンガで円筒をつかんで洗浄用の台座に移す。そこでアルコールとエーテルを染み込ませたセーム革クロスでぬぐった後、二回蒸留水のジェットですすぐ。最後に窒素ガスを吹きつけ、残っている水滴を取り除く。全工程で1時間ほど。



100年で50 $\mu$ g減少

## KEY CONCEPTS

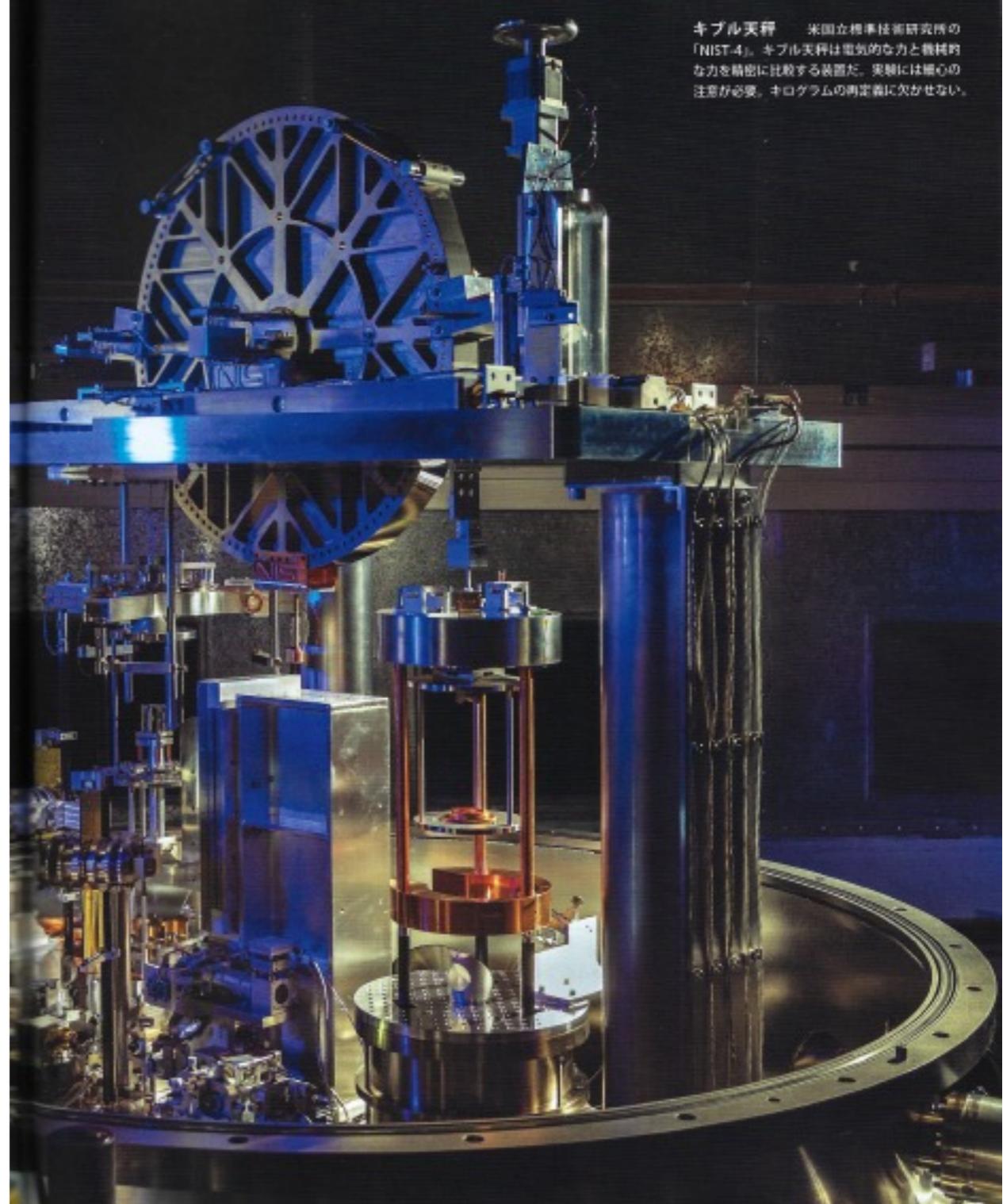
### プランク定数に基づく標準に

- 1889年以来、1kgはパリの秘密倉庫に厳重に保管されている白金イリジウム合金製の円筒の質量として定義されてきた。いまだに人工物によって定義されている計量単位はこれだけだ。
- ところがその国際キログラム原器の質量が減りつつある。それもあって、国際度量衡総会は2011年、1kgを量子力学の「プランク定数」と関連づける形で再定義することを決めた。
- 今年、その再定義作業が最終段階に入る。5カ国の計量研究所を巻き込み、科学界で最も困難な部類の計測が求められる作業だ。

質量とプランク定数を関連づける数式に必要な一連の数値を得るには、この天秤を2つの別モードで働かせる必要がある。「秤量モード」では、天秤皿の下に吊したコイルに電流を流して磁場を発生させ、この作用によって標準器にかかる下向きの重力をぴったり相殺する。「移動モード」では、標準器を天秤皿から取り除き、他方の天秤皿に載ったモーターを動かしてコイルを一定速度で上に持ち上げる。このとき、天秤の超電導磁石によって生み出した磁場のなかを移動するので、コイルに電圧が誘起される。

秤量モードで流した電流の値と移動モードで誘起された電圧の値を、プランク定数と電流・電圧・電気抵抗の関係を表す量子論の数式に入れ、定数の値を計算する。要するに、キブル天秤は既知の質量1kgを出発点にプランク定数の値を決められるのだ。こうしてプランク定数の正確な値を手にしたら、人工的に作った一切の標準器なしに、キブル天秤を質量の計測に用いることが可能になる。

キブル天秤 米国立標準技術研究所の「NIST-4」。キブル天秤は電気的な力と機械的な力を精密に比較する装置だ。実験には細心の注意が必要。キログラムの再定義に欠かせない。



とになった。キブル天秤を用いる実験は非常に難しく、*Nature*誌が2012年に選んだ「物理学で最も困難な取り組みベスト5」にヒッグス粒子検出や重力波検出と並んでリストアップされたほどだ。

# 水素原子の量子力学

$$m_e = \frac{2hR_\infty}{\alpha^2 c}$$

$m_e$ : electron mass これを求める

$h$ : Plank constant ?? 下図のように精度をあげる必要あり

$R_\infty$ : Rydberg constant  $10973731.568508(65) \text{ m}^{-1}$  14桁

$\alpha$ : fine structure constant  $7.2973525664(17) \times 10^{-3}$  11桁

$c$ : 光速  $299792458 \text{ m s}^{-1}$  (exact)

より基本的な量であるプランク定数がもとめられれば電子の質量が決まる

電子の質量がわかれば $^{12}\text{C}$ の質量がわかる kgの定義が明らかとなる。

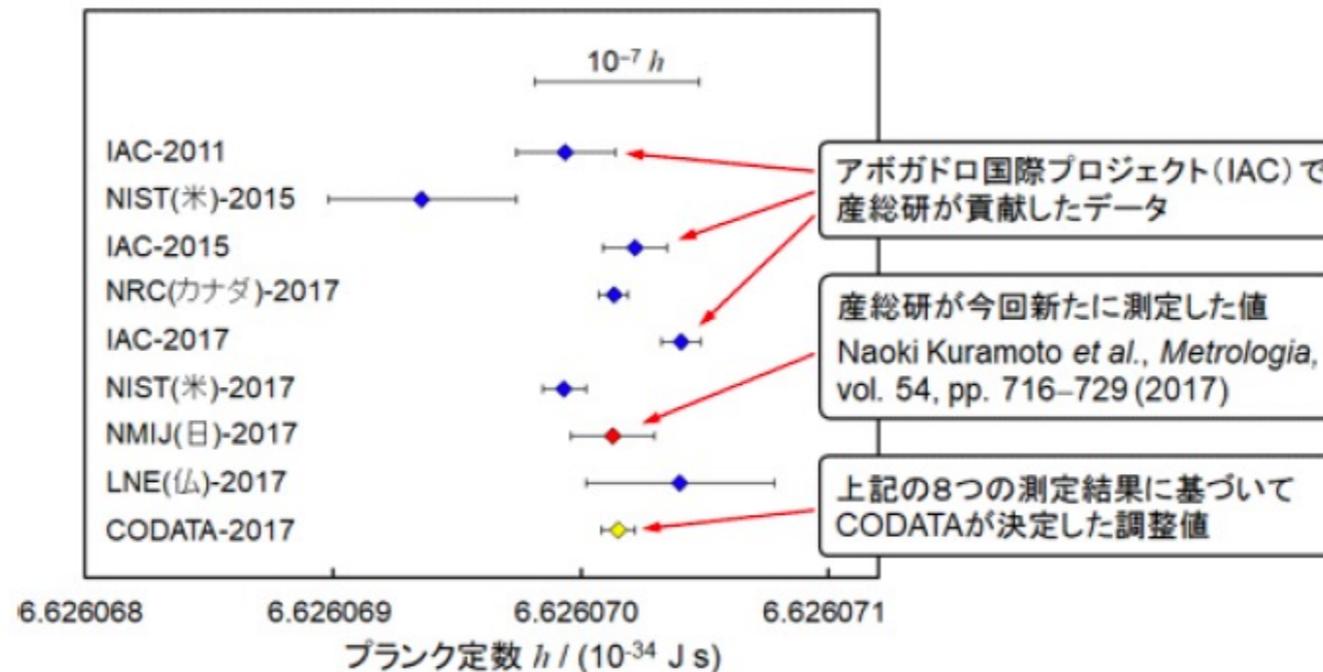


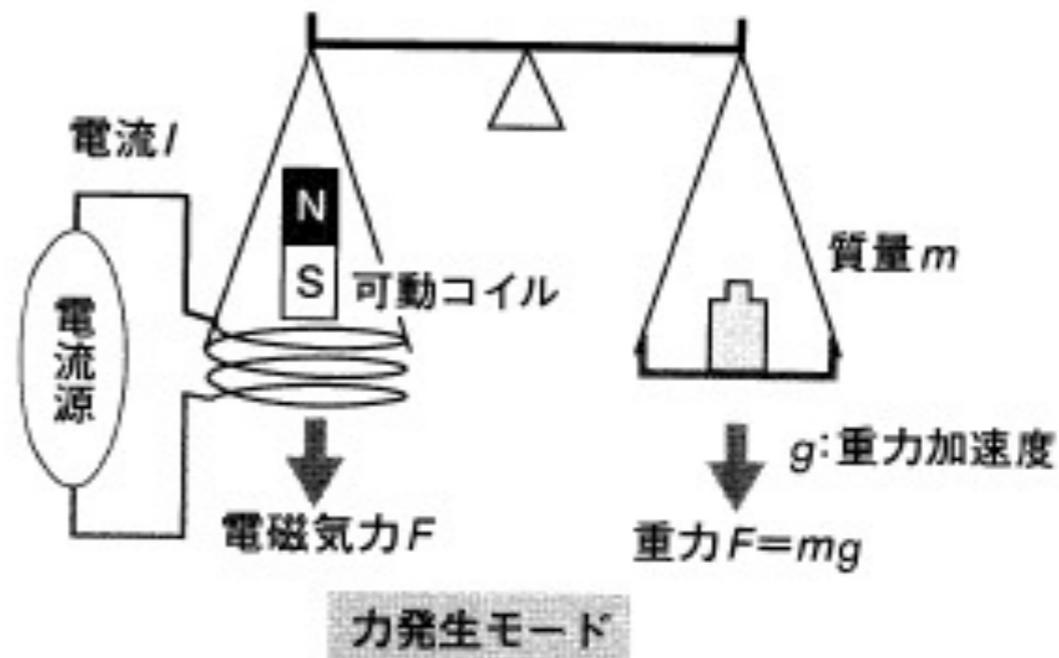
図2 CODATAが決定したプランク定数の調整値(CODATA-2017)と決定に貢献した8つの測定結果  
2018年11月に開催される第26回CGPMでは、この調整値の不確かさをゼロとする定義値に基づく新しいキログラムの定義への移行が審議される。

(CODATA-2017、 $6.626\,070\,150(69) \times 10^{-34} \text{ J s}$ )

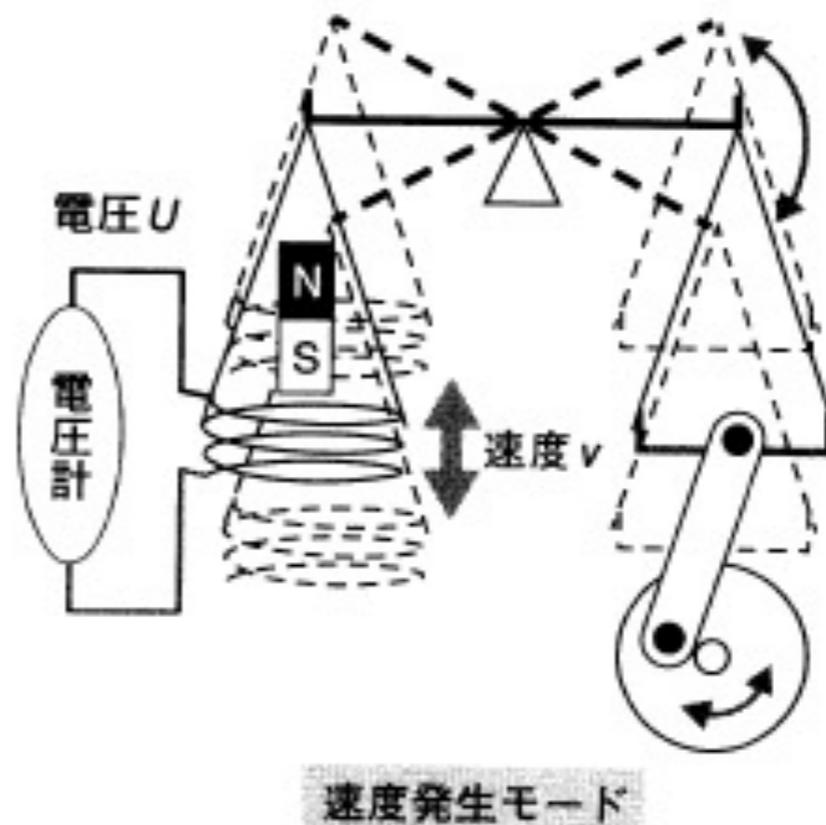
質量の定義を国際キログラム原器基準ではなく、相対論の式 $E = mc^2$ と量子力学の式 $E = hv$ を組み合わせて $m = hv / c^2$ とし、プランク定数 $h$ を9桁で測定して定義し、プランク定数から質量を決めるというものである!?(光速 $c$ は確定値をもち、振動数 $\nu$ も例えば電子遷移に対して正確に測定できる)

プランク定数を決めるキップルバランスは、電磁天秤でまずある物質の重量 $mg$ を測定する。静磁場中のコイルに流した電流 $I$ は磁場と相互作用して物質を支える力を発生する。同装置の静磁場内でコイルを実際に移動させ、移動速度 $v$ ,加速度 $g$ を測定すると同時にコイルに発生する電圧 $V$ を測定する。質量は $m = IV / \nu g$ で与えられるが、この式にはプランク定数はでてこないし、一見ポーラロ学会にあまり関係なさそうな話である。

重力 ↓	電磁気力 ↓	
$mg = IBL$ .....式 8・3	$mgv = IU$ .....式 8・5	
	$m = \frac{IU}{gv}$	
$U = vBL$ .....式 8・4		
↑ 誘導起電力		



既知の電流を磁界中のコイルに流し、校正対象の質量と釣り合う電磁気力を発生 (電流  $I$  と重力  $F$  の測定)



コイルに既知の速度を与え、磁界中のコイルに発生する電圧を測定 (電圧  $U$  と速度  $v$  の測定)

図 8・1 キップル・バランスの原理

実は、このキップルバランスでは、正確な電圧、電流基準が必要となっており、2019年5月20日の単位の大幅変更でも基準が変わる。

これまで、電流基準は1 m離れた電線に働く力が $10^{-7}$  Nのとき1 Aとして定義されたが、電気素量 $e$ の値で定義されることになる。電圧基準は、薄い絶縁体を超伝導体で挟んだジョセフソン素子という量子素子を使用する。振動数 $\nu$ のマイクロ波を照射すると電流は $nh\nu/(2e)$ , ( $n=0,\pm 1,\pm 2,\pm 3,\dots$ )の電圧ごとに階段状に変化する。すなわち、電圧の量子化（プランク定数 $h$ と電気素量 $e$ から目盛りの確定がなされる）がおこるわけである。電圧の量子化で登場したプランク定数 $h$ が、キップルバランスでの質量 $m$ とプランク定数 $h$ の関係を与える。

また、電流の測定は、量子ホール効果で量子化された抵抗 $R = h/(ne^2)$ , ( $n=1,2,3,\dots$ )が求められるので（ $h$ と $e$ から目盛りの確定がなされる）、このジョセフソン素子で量子化された電圧をこの量子化された抵抗でわれれば電流の目盛りを求めることができる。

このような量子基準がポーラロ業界で最も使用されている電圧、電流の基準に2019年5月になるのである。ジョセフソン素子や量子ホール効果は、固体物理と量子力学の産物であり電気分析化学者には理解が難しいが、単位の基準がどこにあるのかはしておく必要があるように思う。キップルバランスでの測定は、世界で2,3カ所しか測定できるところがない。その信頼性をあげるためにロシアの同位体濃縮用超遠心分離装置で同位体を99.99 %まで濃縮したシリコン28を用いたアボガドロ数の正確測定がなされており、物質質量もアボガドロ数で来年の5月の新たに定義される。

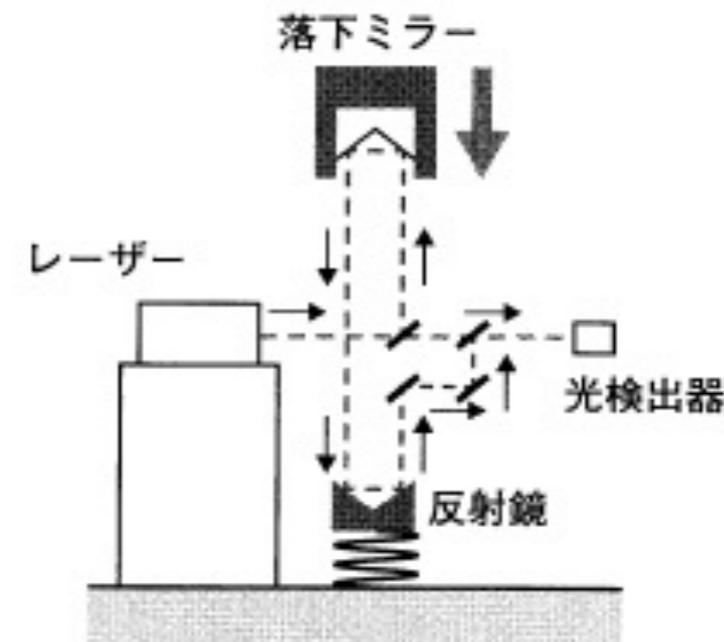


図8・2 重力加速度を測定する装置の模式図

- 物質量の新定義：1 molは正確に $6.02214076 \times 10^{23}$ 個の要素粒子を含む。この値はアボガドロ定数である。
- アボガドロ定数  $N_A = 6.02214076 \times 10^{23}$  毎モル(mol<sup>-1</sup>)

炭素<sup>12</sup>C 1 molは12 g (旧定義ではexact) ではなく，  
 $\pm 10^{-10}$  gの不確かさをもつ。1 g  $\rightarrow$   $1 \pm 3.0 \times 10^{-10}$  g  
炭素<sup>12</sup>C 1 mol =  $11.999\ 999\ 9958 \pm 3.6 \times 10^{-9}$  g mol<sup>-1</sup>

電圧  $V$

電荷  $C$

電流  $A = C \text{ s}^{-1}$

抵抗  $\Omega$

定義：量子素子

プランク定数  $h$  と電気素量  $e$  だけで決める

# 1 定義: SI unit (MKSA) (実験の教科書「実験データを正しくあつかうために」にも記述した。)

energy (J) = force (N) × length (m), force (N) = mass (Kg) × acceleration ( $m s^{-2}$ ),  $J = Kg m^2 s^{-2}$

**電流 current(A)** : SI 基本単位である。真空中においた  $x(m)$  離れた平行な電線 (無限に長いとする) に, 同じ向きに電流  $I$  を流した時, 電線 1m あたりにかかる引力  $F(N)$  は,

$$F = \mu_0 \frac{I^2}{2\pi x}, \quad \mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \quad (1)$$

で与えられる。1 m 離れた電線が  $2 \times 10^{-7} N$  ( $20 \mu g$  の質量をもつ物体の地球での重力に対応) の引力をもつ時の電流値を 1 A と定義する。現代の電流の実際の標準は異なる。後にのべる量子化された電圧標準 (交流ジョセフソン効果) と量子化された標

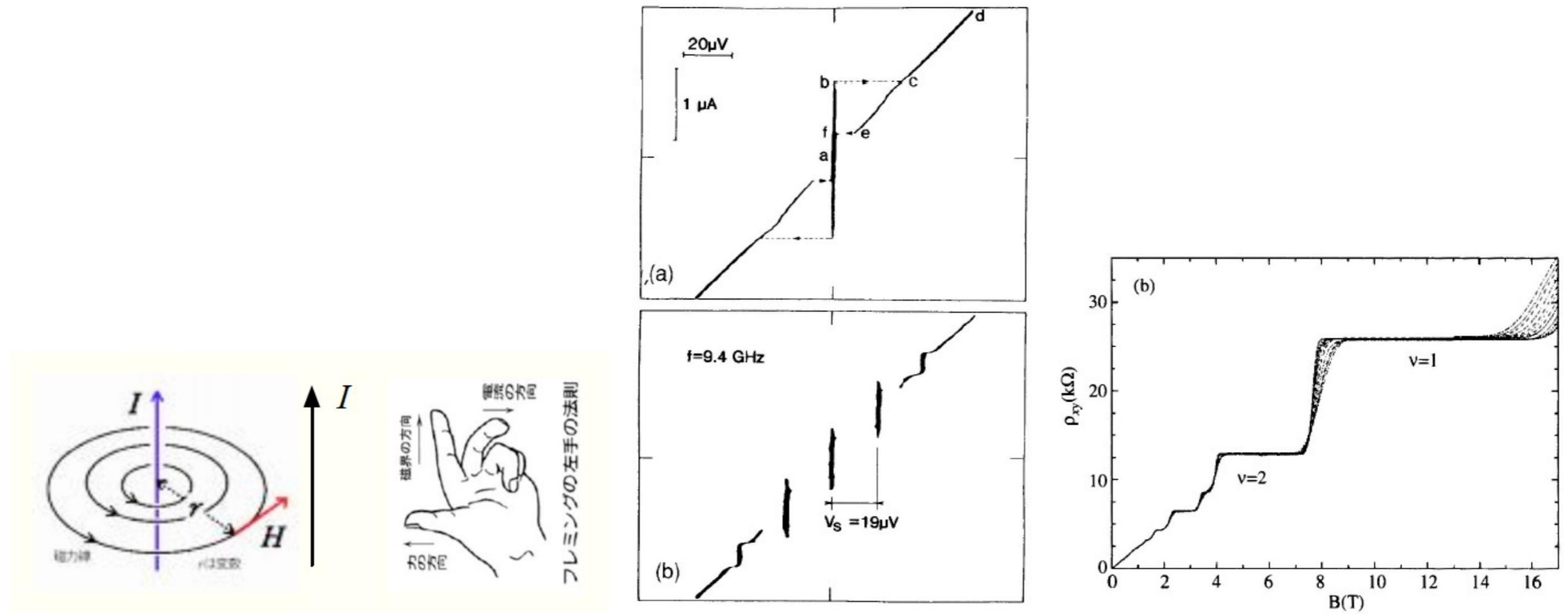


Figure 1: アンペアの定義 (左), 交流ジョセフソン効果 (中), 量子ホール効果 (右)

準抵抗 (量子ホール効果) より決定される。

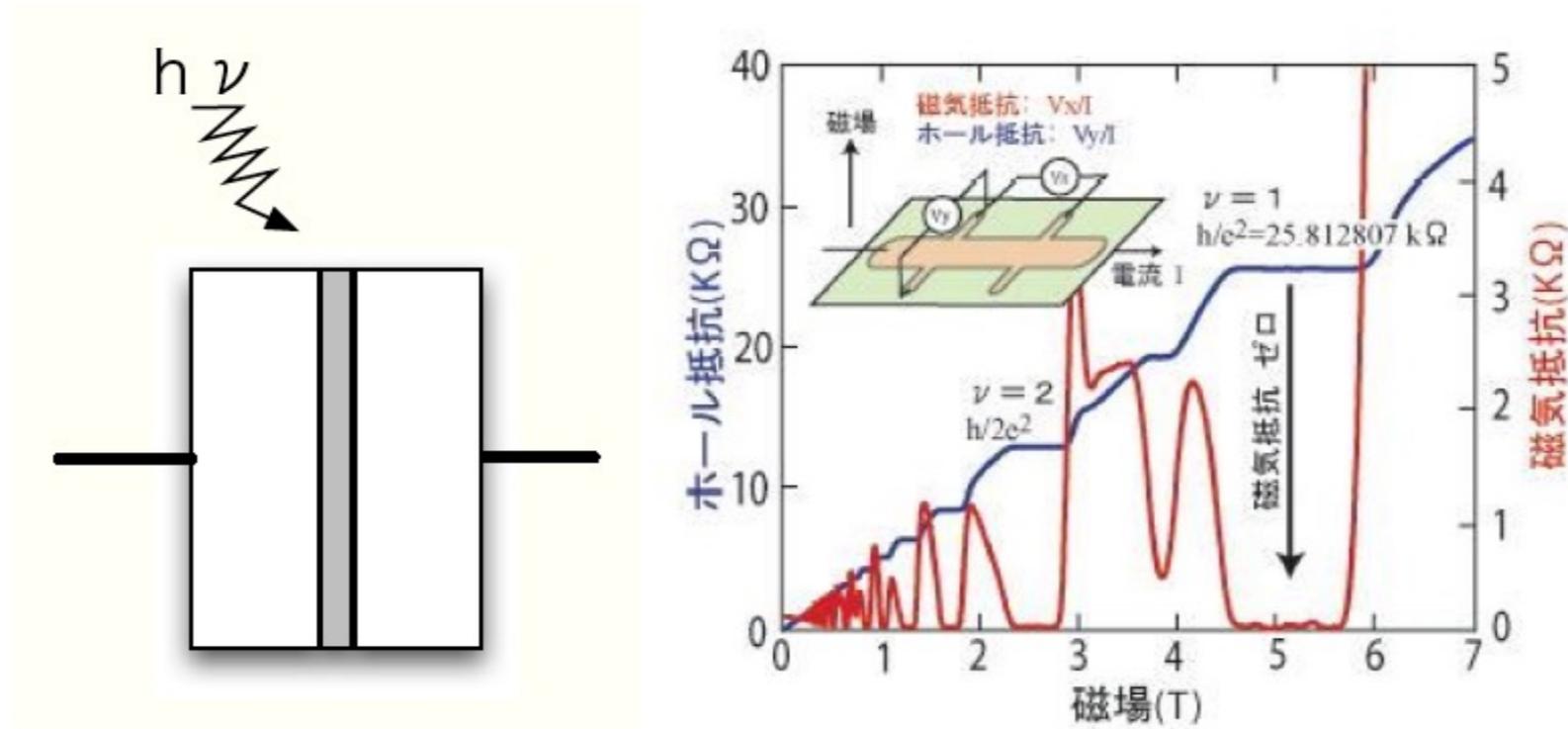


Figure 2: 交流ジョセフソン素子, 量子ホール効果素子 (<http://www.ltm.kyoto-u.ac.jp/teijigen/qhe.htm> より)

電力 (power): 電圧  $E$  と電流  $I$  の積である。  $P = EI$  で単位は W(ワット)。  $W = A V = C V s^{-1} = J s^{-1}$ . 100 W の電球だと, 電圧 100 V で 1 A の電流をながすことになる。

直流, 交流: 直流 (ちよくりゅう、Direct Current, DC) は、時間によって大きさが変化しても流れる方向 (正負) が変化しない電流である。時間によって方向が変化しない電圧を直流電圧という。交流 (こうりゅう、alternating current, AC) とは、時間とともに周期的に大きさと向きが変化する電流のことである。同様に時間とともに周期的に大きさとその正負が変化する電圧を交流電圧という。国内のコンセントの交流電圧は、100 V であるが、周波数は東日本が 50 ヘルツ、西日本が 60Hz となっている。これは明治時代に関東では 50Hz 仕様のドイツ・AEG 製発電機を、関西では 60Hz 仕様のアメリカ・GE 製発電機を採用したことに由来する。交流は、電気化学インピーダンス測定で用いられる。

**電荷 charge**(C, クーロン):  $1 \text{ A} = 1 \text{ C s}^{-1}$  である。電気素量 (電荷素量) は,  $e = 1.602176462 \times 10^{-19}$  である。電気素量にアボガドロ数  $N_A$  をかけたものが, ファラデー定数である。 $F = (1.602176462 \times 10^{-19}) \times (6.02214199 \times 10^{23}) = 96485.3415 \text{ C mol}^{-1}$ 。

**電圧 voltage, 電位 potential**(V): 電位差 1 V のところに 1 C の電荷を運ぶ仕事 (エネルギー) は 1 J である。電圧標準としては, カドミウム標準電池 (ウェストン電池, 1.01830 V) が長らく使われてきた。経年変化が数  $\mu\text{V}$ /年以下であり長期安定性にすぐれているが, 温度係数が  $-40 \mu\text{V}/\text{度}$  であり, 0.01 ppm オーダーの精度を要求するには困難である。そのため以下の量子現象を利用した電圧標準が現在 (1990 年以降) は用いられている。超伝導体で非常に薄い絶縁膜あるいは金属膜 (常伝導) をはさんだものをジョセフソン素子という。(例えば,  $\text{NbN}(T_c = 1.5 \text{ K}, 300 \text{ nm})|\text{TiN}(30\text{-}50 \text{ nm})|\text{NbN}$ :電総研 <http://www.meti.go.jp/kohosys/press/0001369/0/0306denatsu.pdf>) この素子を極低温にし, 周波数  $f$  のマイクロ波を照射すると, 電流-電圧曲線においてある電圧  $V_n = n(h/2e)f$  のところに電流のステップ (Shapiro step) が現れる。(交流ジョセフソン効果,  $n$  は整数) マイクロ波の周波数は高い精度 ( $10^{-10}$ ) で決定することが可能であるので, 電圧も 0.01ppm オーダーで決定することが出来る。例えば,  $f = 100 \text{ GHz}$ ,  $n=1$  で  $V = 0.2 \text{ mV}$  である。より高い電圧が必要な場合はジョセフソン素子を直列に千個単位で連結する必要がある。この方法で求めた電圧標準は, 電気素量とプランク定数だけできまる正確な方法であるが, 極低温とマイクロ波が必要である。0.1ppm オーダー以下で安定している (温度係数が小さい, 機械的に強い, 取り扱いも容易) ツェナーダイオード標準電圧発生器が市販され, ひろく使われている。

**抵抗 resistance**( $\Omega$ ):  $R = V/I$  である。半導体ヘテロ構造 (例えば GaAs/AlGaAs) により作られた 2次元電子系を極低温にし磁場をかける。この系に電流  $I$  を流すと, 電流を流す方向と垂直な方向に電圧  $V_y$  が発生する。 $V_y/I$  をホール抵抗と定義する。磁場の強さを変化させて, ホール抵抗を測定すると抵抗値はとびとびの値, すなわち  $\rho = V_y/I = (1/n)h/e^2 = 25812.8/n (\Omega)$  をもつ。 $(n$  は整数。整数量子ホール効果) この値は電気素量とプランク定数だけできまり, 0.01ppm の精度 (0.3 m $\Omega$ ) で測定できることが知られているため抵抗の国際標準となっている。

## 3. 新 SI unit で採用された電圧標準のジョセフソン素子ってなんなん？

電圧標準としては、1911年～1990年までは、カドミウム水銀アマルガム | 硫酸カドミウム(aq) | 硫酸水銀水銀を用いたウェストン電池が採用されてきた。起電力 1.018638 V で温度変化が小さく、ppm オーダー(μV)の精度をもつので電気化学の精度としては(現在でも)問題ないものである。1990年以降は量子素子であるジョセフソン素子に置き換わり、昨年(2019年)の新 SI 単位の電流の定義の改訂で、電圧の定義も更新された。ここでは、ジョセフソン素子とその電圧の定義について電気分析化学者にもわかるように勉強したい。



ジョセフソン素子は、上の図に示すように 2 nm 程度の薄い絶縁体を 2つの超伝導体ではさんだ構造をもつ(例えば Nb/Nb 酸化物/Nb)。絶縁体は 10 nm 程度の半導体や常伝導金属を用いてもよい。超伝導体は、化学の分野では NMR の超伝導マグネットにも使われているのでなじみであるが、抵抗ゼロで大電流が流せるものである。銅酸化物高温超伝導体フーバーのあと、最近では 150 GPa 高圧の金属水素化合物で常温に近い 280 K での超伝導が確認！された。

<https://doi.org/10.1063/1.5128736>

基本的に超伝導体では、電子は格子振動を介してクーパー対というペアーをなしており 2e の単

位の電荷で移動している。負電荷をもつ電子が正電荷をもつ原子核(格子)を歪ませその格子ひずみもひとつの電荷を引き寄せるので、負の電荷をもつ2つの電子がペアーになったように見えるのである。

ジョセフソン素子は量子的な現象であるので、左側の超伝導体の電子の波動関数を  $\psi_1$ 、右側の超伝導体の電子の波動関数を  $\psi_2$  とする。(ここからの議論はフインマン物理学第3巻21章の受け売りである)基底状態  $E=0$  を考え、1には電位  $V/2$  が2には  $-V/2$  の電位が印加されているとする。時間依存のシュレディンガー方程式は、以下のよう

$$i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} = +\frac{qV}{2}\psi_1 + K\psi_2, \quad i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial t} = -\frac{qV}{2}\psi_2 + K\psi_1 \quad (1)$$

ここで、 $K$ は1と2の領域を行き来させるための相互作用である。電荷  $q$  はクーパーペアーを考えると  $q=2e$  である。

波動関数を電子密度と位相で書き、

$$\psi_1 = \sqrt{\rho_1}e^{i\theta_1}, \quad \psi_2 = \sqrt{\rho_2}e^{i\theta_2}$$

式(1)に入れて実部と虚部をわけ、 $\delta = \theta_2 - \theta_1$  とすると

$$\dot{\rho}_1 = \frac{2}{\hbar}K\sqrt{\rho_1\rho_2}\sin\delta, \quad \dot{\rho}_2 = -\frac{2}{\hbar}K\sqrt{\rho_1\rho_2}\sin\delta, \quad \dot{\rho}_1 = -\dot{\rho}_2$$

$$\dot{\theta}_1 = -\frac{qV}{2\hbar} - \frac{K}{\hbar}\sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}\cos\delta, \quad \dot{\theta}_2 = +\frac{qV}{2\hbar} - \frac{K}{\hbar}\sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}}\cos\delta$$

となる。電子密度の変化は電流となり、

$$J = J_0 \sin\delta, \quad J_0 = \frac{2K}{\hbar}\sqrt{\rho_1\rho_2} \approx \frac{2K}{\hbar}\rho_0, \quad \rho_0 \approx \rho_1 \approx \rho_2$$

とかける。位相の変化は、電子密度が 1.2 で等しいとすると、

$$\dot{\delta} = \dot{\theta}_2 - \dot{\theta}_1 \approx \frac{qV}{\hbar}, \quad \delta(t) = \delta_0 + \frac{q}{\hbar} \int V(t)dt$$

もし、一定の電位差  $V_0$  がこの接合に印加されているとすると、

$$J = J_0 \sin[\delta_0 + (q/\hbar)V_0 t]$$

の電流がながれるが、交流の部分は平均としてゼロとなりマイクロ波領域の振動で回路に流れるのを捉えられない。一方電位が印加されていない  $V_0 = 0$  なら、 $J = J_0 \sin\delta$  の電流がながれる！この不思議な現象を直流ジョセフソン効果という。

印加する電圧を交流にしてみよう。

$$V = V_0 + v \cos \omega t, \quad \delta(t) = \delta_0 + \frac{q}{\hbar}V_0 t + \frac{q}{\hbar}v \sin \omega t$$

$$v \ll V_0,$$

$$J = J_0 \sin[\delta(t)] \approx J_0 \left[ \sin(\delta_0 + \frac{q}{\hbar}V_0 t) + \frac{q}{\hbar}v \sin \omega t \cos(\delta_0 + \frac{q}{\hbar}V_0 t) \right] \quad (2)$$

式(2)の第一項はやはり平均するとゼロとなるが、第二項は、

$$\omega = \frac{q}{\hbar}V_0, \quad \nu = \frac{2e}{\hbar}V_0 \quad (3)$$

の振動数を持つ、三角関数の2乗の平均に相当する電流が観測される。これは、交流ジョセフソン効果と言われシャビーロによって発見された。ある電位差  $V_0$  に依存した周波数で発振が起きているのである。この周波数はマイクロ波領域である。

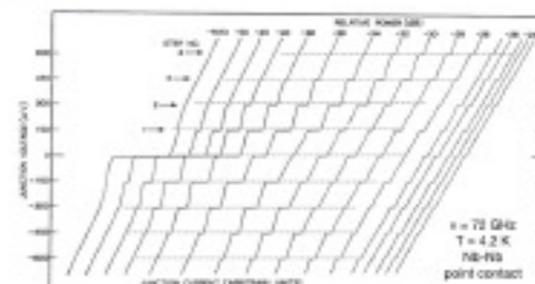
逆にこのジョセフソン素子に周波数  $\nu$  のマイクロ波を照射するとどうなるのであろうか？このあたりは筆者も完全に理解したわけではないが、(2)の式は非線形なので、波長  $\nu$  のマイクロ波照射により引き込み(局所的な安定に向かう?)がおり、電位は

$$V_n = n \frac{\hbar}{2e} \nu = n \frac{1}{K_J} \nu, \quad K_J = \frac{2e}{\hbar} \quad (4)$$

という値しかとれなくなる。シャビーロらによって発見された結果を以下に示す。

超伝導体はニオブでおそらく表面の酸化物が絶縁体になっているジョセフソン接合である。4.2K まで冷却して、72 GHz のマイクロ波を照射している条件下で電流-電圧曲線を測定したものであ

る。縦軸に電圧、横軸に電流を示しているが、電圧は  $vh/(2e) = 148.88 \mu\text{V}$  で量子化されている。マイクロ波の振動数は、15-16 桁の精度で測定できるのでこの階段状の電位は、電気素量の2倍をプランク定数で割ったジョセフソン定数  $K_J$  で定義できることになる。また、2019年5月のSI単位の改訂でプランク定数  $h$  と電気素量  $e$  は誤差をもたない定義値となったので、電位は15-16桁の精度の基準をもつ。ウェストン電池では ppm オーダーの精度であったので 10 桁ぐらいの精度向上となっている。実用上そこまで有効桁はいらないという考え方もあるが、標準が原理的に量子力学基準で厳密に確定したことの意味は大きいと思われる。



C. C. Grimes and S. Shapiro, Phys. Rev. B, 169, 397-406 (1968)

ジョセフソン素子は電圧標準の話だけにとどまらない。グーグル社(Google)が昨年の10月に最先端のスパコンでも1万年かかるある特殊な計算を量子コンピューターで数分で終えたとする「量子超越性 (quantum supremacy)」の記事が報道された。54個(1個故障して53個)の量子ビットをつかったということであるが、グーグル社の量子ビットにはジョセフソン素子が使われている。ジョセフソン素子の左右の2つのサイトを同じエネルギーにして、そのどちらかにクーパー電子対があるかという「超伝導電荷量子ビット」が使われている。すなわち、 $\psi_1$  と  $\psi_2$  の波動関数の重ね合わせを考えて、それを連結した系で計算をおこなっているのである。

(甲南大理工 山本雅博)

電気分析化学. ここが難しい! Part 7

2. 新 SI unit で採用された電流標準: 量子ホール効果素子ってなんなん?

2020 年本誌 4 月号で電圧標準としてのジョセフソン素子について述べた。電圧は、照射するマイクロ波の振動数  $\nu$  (測定精度 15-16 桁) とプランク定数  $h$  (新 SI 単位系では確定値をもつ)、電気素量  $e$  (確定値) により  $h\nu/(2e)$  で量子化されており、これにより電圧標準が定義された。[1]

電気化学としても一つの重要な電流の標準は、どう定義されたのであろうか? 従来の定義では、1 m 離れた 2 本の電線に 1 A の電流を流した時に、2 本の電線間にはたらく力が電線 1 m あたり  $F = (\mu_0/2\pi) I^2/r = 4\pi \times 10^{-7}/2\pi = 2 \times 10^{-7} \text{ N}$  とした。新 SI 単位系では、「アンペアは電気素量  $e$  の値を正確に  $1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$  と定めることにより設定される」と定義されている。1 C = 1 A s であるので、電子やイオン等の荷電粒子を移動させたことによる物質質量と時間を正確に測定できればこの定義は電流基準のスタンダードとなる。1 電子 (1 イオン) の電気量  $e$  が量子ジャンプ量となるが、1 電子単位で移動させるような量子ドット系をつかって ns レベルで計測もされているが[2]、測定精度は標準と見なせるほど高くない。

では、量子素子を使って電流に対する標準を与えることができるのであろうか? 実は、電気抵抗が量子素子で得ることができるので、オームの法則を使って電流 = 電圧 / 抵抗で電流の定義を行うのである。

抵抗を測定するホール素子について説明しよう。不純物半導体の試料に(図 1 の+x 方向に)電流  $I$  を流す。電流を担うキャリアが電子(n 型半導体)か正孔(p 型半導体)かはこの時点は判別できない。磁場を試料垂直方向にかけると、図 1 に示すように紙面の裏から表に向けて(+z 方向に)均一磁場を

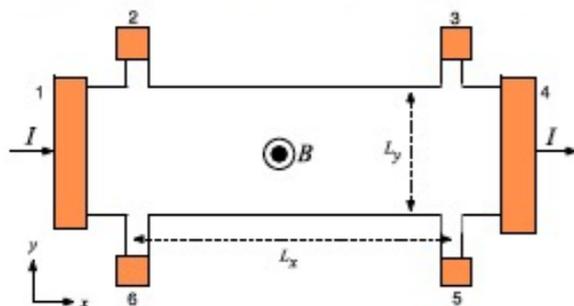


図 1 ホール素子の電極配置図

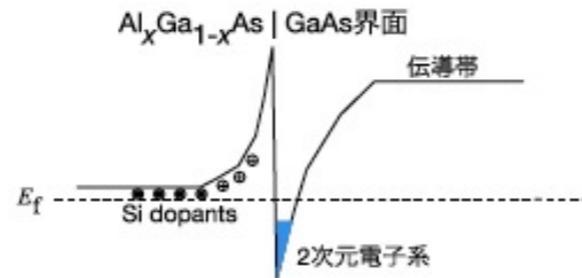


図 2 変調ドーパヘテロ界面での 2次元電子系

かける。電荷  $q$  をもつ荷電粒子が速度  $v$  で磁場  $B$  内を運動している時は、その荷電粒子にかかる力  $F$  は、 $F = qv \times B$  となる。このローレンツ力により  $y$  方向に電流がしばらくは流れるが、時間が充分経過した後は、ローレンツ力と 2(または 3)電極と 5(または 6)電極に発生する電位差に起因する静電気力が釣り合う定常状態となる。キャリアが正孔の場合は  $V_{2(3)} < V_{5(6)}$  となり、キャリアが電子の場合は  $V_{2(3)} > V_{5(6)}$  となる。これをホール効果といふ伝導キャリアが電子か正孔かを判定することができる。また、定常状態で発生するこの電位差は、電流  $I$  と磁場  $B$  に比例する。

今この半導体材料を、図 2 に示すような  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  ヘテロ接合界面にしよう。(z 方向が界面垂直方向) この界面では、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  側の Si ドナーから供給された電子が界面を横切って GaAs 側に移動し、空孔となったドナーの正電荷に束縛された界面 2次元電子系をつくる。界面に垂直な方向はポテンシャルの井戸に閉じ込められ、すべての電子は基底状態に落ち込むことになる。

この 2次元電子系に磁場をかけると、2次元平面内を回転する運動が量子化される。この量子化はランダウ量子化といわれ、以下のような離散化したエネルギー固有値をもつ。

$$E_n = \hbar\omega_c \left( n + \frac{1}{2} \right), (n = 0, 1, 2, \dots)$$

$$\omega_c = eB/m^*$$

量子ホール効果についての説明の前に、図 1 を使っていくつかの定義をしよう。

$$i_x = I/L_y, i_y = 0$$

$$E_x = V_{23}/L_x, E_y = V_{56}/L_y$$

$$\rho_{xx} = V_{23}/i_x, \rho_{yx} = E_y/i_x$$

$$R_H = V_{56}/I = \rho_{yx}$$

縦抵抗率  $\rho_{xx}$  とホール抵抗  $R_H$  の磁場依存性の実験結果を図 3 に示す。特徴的なことは、ホール抵抗  $R_H$  は上で示したような磁場に対して比例するのではなく、

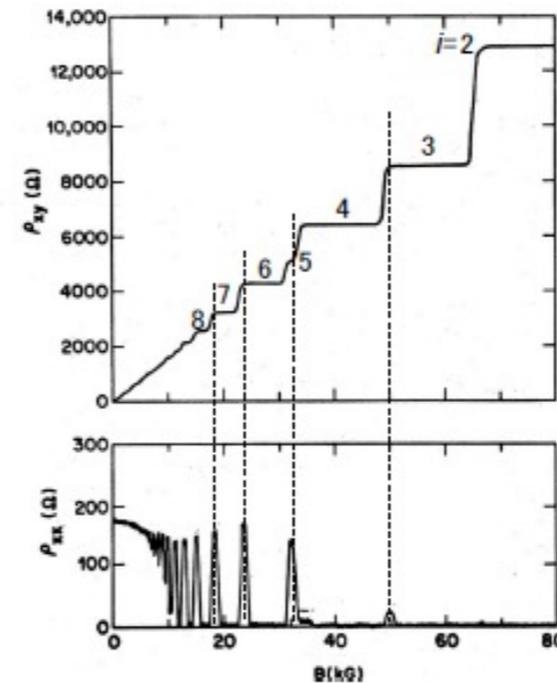


図 3 Paalanen, Tsui, Gossard, Phys. Rev. B 25, 5566(1982)らの量子ホール効果の測定結果を一部改変して掲載した

$$R_H = (h/e^2)(1/i) = R_K / i$$

$$R_K = h/e^2 = 25812.80745 \Omega$$

で階段状に量子化されていることである。  $R_K$  は Klitzing 定数とよばれ、量子化のレベルはプランク定数を電気素量の二乗で割った値で表される。さらに階段の平坦部では縦抵抗率  $\rho_{xx}$  はゼロとなり、ステップのところでは有限の値のピークをもつ。図 3 の測定は 50 mK の低温で行われているが、低温の 2次元電子系であれば物質・試料によらない。(Si/SiO<sub>2</sub> 上のグラフェン単層でも量子ホール効果が測定されている。[3]) また、9 桁の測定精度をもつ頑丈な測定を示すので抵抗の量子素子と

して国際標準に認められた。実際には Klitzing 定数は 1990 年に 25812.807  $\Omega$  と値が決められたが、今回の新 SI でプランク定数と電気素量が誤差を持たない確定値とされたことにより、現行の数値に変更された。

なぜ量子ホール効果が起こるのかについての詳しい理論は筆者もよく理解しておらず、割愛するが、階段のステップのところでは  $\rho_{xx}$  がゼロになるのは、フェルミ準位がランダウレベル間にあると、電子の散乱・散逸がおこらないためだと考えられている。また、 $R_H$  が量子化された式は、試料端の両側を x 方向に流れる電流を求めることに得られる。[2]

ここで定義した抵抗の量子素子と、前回述べた電圧の量子素子から、 $I = V/R$  を使って電流の基準が以下のように得られる。

$$I = \frac{V}{R} = \frac{nh\nu/(2e)}{h/(e^2n')} = mn've$$

これで、電流の基準が 2 つの量子素子により定義されることになる。

参考文献

- [1] M. Yamamoto, Rev. Polarogr. 66, No.1, 45-46 (2020).
- [2] 勝本信吾, 半導体量子輸送物性, 培風館 2014.
- [3] Novoselov, K., Geim, A., Morozov, S. et al Nature 438, 197-200 (2005).

(甲南大理工 山本雅博)