

連載

## S Iにつながる真の電子スペクトルを求める実験法 (I)

後藤敬典

名古屋工業大学 〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町

(2004年1月6日 受理)

現代の世界的な規模で統一された単位系であるSIを概観し、標準の重要性を述べ、これと比較して日本は標準に対して大変疎かだった過去を見る。表面電子分光法においては、現在ISO/TC201が進行中ではあるが、まだSIの水準には達しておらず標準が存在しない現状を示す。この現状を鑑み我々の表面分析研究会では標準電子分光を目指して、電子分光法における絶対的な‘エネルギーとスペクトル強度’の得られる電子分光器(CMA)の実現を決定し、作業を続けているが、仕事関数の補正と透過率の計測を残す所までできていることを報告する。

## A way to get “true” electron energy spectra of SI compatible by experiments (I)

Keisuke GOTO

Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555

(Received: January 6, 2004)

First the unified world units system of SI is briefly shown and the importance of standards is emphasized. In contrast, Japanese has ever no original standard. In the surface analysis by electron beam, there exists no standard, but recently ISO/TC201 is now in progress. With some reason, the surface analysis is not compatible with SI. We, Surface Analysis Society of Japan (SASJ), have discussed about it and decided to make an absolute electron energy analyzer (CMA) to offer a standard ‘energy and intensity of the spectra’ and been successfully working on it. The remaining terms are the workfunction correction and measurement of the transmission in the analyzer.

### はじめに

編集部の依頼で電子分光法における標準スペクトルを提供するための標準電子分光器について、これに関わる諸々について述べることになったが、実はこの仕事はまだ完成していない。我が国で完成していないのではなく、世界的にどの機関においてもまだ為し得ていないのである。従って、電子分光のデータ（エネルギー、スペクトル強度）は、製造メーカーが個別にハンドブックとして発表している以外、公の機関・組織（国際標準化機構：ISO(1947),

International Organization for Standardization / Organisation Internationale de Normalisation; 国際純粋及び応用化学連合:IUPAC(1919), International Union of Pure and Applied Chemistry ; 国際純粋及び応用物理連合: IUPAP(1922), International Union of Pure and Applied Physics; 国際電気標準会議 : IEC(1881), International Electrotechnical Commission など）には、貢献度にも関わらず、まだ採用されておらず大変遺憾な現状である。しかしながら、この開発を実行していく過程でその訳がいろいろ分かってきた。まさに“知るを知るとなし、知らずを知らずとなす。是

知るなり”的通りである。まだ解決しなければならない事が幾つか残っておりこれらの項目を一つ一つ解決していかねばならぬのである。この世界の厳しい所は、さらに“知らずを知る”様に精進を求められる事で、是を越えなければ決して認められないのである。著者は既に停年に近く、現代の評判のまま止めれば気分は悪いが、大変楽になるのはわかる。しかし、ここで誰か・何所かにこの命題を丸なげしたのでは大変な迷惑をかける事になるのは必至だし、また大変な時間・労働・信頼・その他諸々の損失になると思う。従つてバトンタッチができるまでは続けなければならないと考えている。バトンタッチする人はどこかにいるはずで待っているはずだが、著者の位置からはまだ見えて来ない。幸い内外に温かく支援してくれる人や、厳しいクリティシズムをして下さる方々がいらっしゃるので、大変恵まれた環境にある。題目の意味と著者の行っている作業をよりはつきりさせるために、先ず「標準」につき知り得た事などを述べてみたい。

これから述べる内容と構成は、先ず現代の度量衡であるSI単位系の成り立ちを概観して「標準」というものがいかに大切で、科学的・技術的・政治的なものでほとんどありとあらゆるものを持んでいることを見る。要は“フェア”であらねばならないという精神である。次に、「標準」に対する我々日本人の考え方であるが、民族性か、これに対して大変疎く過去に自力でこのような作業をしたことがなかったことを述べる。話を本題に戻し、現代の表面分析にも、ISO/TC201が進行中ではあるが、まだ「標準」は存在せず本格的な規格やデータベースが待望されている現状を見る。表面分析研究会で検討・解析した「標準」を得るための学術的及び技術的な項目を挙げる。なおこの検討・解析ではNPL, NIST, とATOMKIの研究者による寄与も重要であった。これらの项目的達成度と結果を報告し、残されている項目につき、作業の進行状況と可能性を述べる。取り組んでいる分野はオージェ電子分光法(AES)であり、開発している電子エネルギー分光器は同心円筒鏡型エネルギー分光器(CMA)である。これについては残されている項目である‘仕事関数の補正’と実際に‘透過率’の計測を行う作業であるが、前者は進行中であり後者は具体的に計画を練っている段階まできており解決の見通しはたっている。

## 1. S I 単位系の歴史的背景

表面の分析に限らず我々の生活から始まりすべての活動は確立した単位系によって成り立っててい

る。単位系は紀元前8000年位以前よりあったとされているが、現代我々が使っている単位系はSI単位系(Le Système International d'Unités)である。単位系は「標準」を決めてそれとの比較で物の「量」を決めていく近代社会においてはこれ無しには何一つ成り立たない極めて重要なシステムである。この基本的な考えは物事を「正しく正当に(Fair)」扱おうと言う概念であり、人類の本能的なものかとともに思われる。従つて標準(物差し、枠、重さ；度量衡)を扱える(管理)のは、その時代のもっとも強力な王権・宗教であった。大概の日本人がそうであった様に、著者もこの年、この仕事を始めるまでは「標準」と言うことに対して然したる感慨もまた直面する困難さのかけらすら持ち合わせていなかった。しかしながら、「標準」と銘打つて勉強しながらも仕事を始めて、途中段階を発表しては査読者に叩かれて徐々にわかってきた。それはあまりにも畏れ多い(神の)領域なのである。SIの諸問題を扱っている単位諮問委員会(CCU)の座長のde Boer氏は「量・単位の概念について明確な定義は、哲学的問題となり現代の段階では解決は望めず、(彼らの委員会では)計測を行う人に伝達できる結果を与える基準、即ち単位の科学技術的基礎を明確に与える事がもっとも重要な使命である」と述べているという。

SIは質量の[1kg]を除いてすべて、物理定数・量子的定数で定義されており、現代考えられる最高の学問と技術で定義されまた維持されており、実用上は付け加えることはないと言われている位であるが、精度を上げるための研究は休むことなく続けられている。「標準」の意味を深めるためにSIについて少しばかり概観してみよう(ただし著者はこれについては啓蒙誌を少し読んだくらいの知識である事をお断りしておく)。

16、17世紀(ルネッサンス)以前「標準」は人体や穀物・豆を基に、なんとなく定義されていたので基本的な量は10%位の範囲では世界的に同じであった様である。しかしながら、16、17世紀になって天文や航海術が進んで来ると、桁違いの精度が必要となり、「権力」はより正確な度量衡(標準)を求め学者や技術者にそれを要請した。またこの時代にはコペルニクス、チコ・ブラー、ガリレオ・ガリレー、ケプラー、ニュートン、…と巨星たちが続々誕生して数学・物理学を飛躍させている。彼らは彼らの発見したり発明したものを理論付けたり、証明したり、あるいは人々を説得するために正確な共通の「物差し」を必要とし、それを研究したり提言を行っており、SIの歴

史はこのあたりから始まっているようである。この流れはその後も間断なく現代に続いており、我々が教科書などで知ることのできる科学者はほとんど例外無しに何らかの形で度量衡と関わっている。即ち“真”を求めての探求である。度量衡の中核を成す‘長さ’(度)は、歴史的に腕の長さ(約0.5メートル→2倍して、1ヤード及び1メートル)を基準にしている。ところが18世紀の産業革命の時代に入るとより精密な‘物差し’が必要になってきた。これに先立つ1580年にガリレオが振り子の等時性を発見するがこれを受けて、オランダのホイヘンスは1664年に振り子を用いて“普遍的尺度”を定める事ができる事を提案している(地球の重力:自然定数)が、これは英國・仏国のいずれでも有力候補として検討された。この‘物差し’の開発を巡って英國の‘ヤード’とフランスの‘メートル’(ギリシャ語で‘測る’の意)が政治家・科学者・技術者とあらゆる先端の物を巻き込んで熾烈な争いを繰り広げるのである。争いは国際的なばかりでなく、同国内でも、特に学者間の論争や非難の応酬は大変なものだったとある。これは提案からメートル条約に至る年数を数えるだけでも想像はつく。これは恐らく、定義と解釈と技術に関するものではなかったかと思われる。‘ヤード’標準は1758年に提案され、この制作を担当した技術者は何人かいたが3人目にしてやっと完成した。ところが、原器は1834年の国会議事堂の火事でとけてしまい、残っていた副原器を集めて復元することになったが(原器の長さはわからないままに)、復元を依頼された技術者はそれが法定される前に死んでしまい、さらに100年後の計測では2 ppm縮んでいたという。なお定義としては1814年に‘秒打ち振り子’で地球の重力常数と時間(秒)を基にしており大変合理的であったので、幾つかの国で史上初のラウンドロビンも行ったとある。時代は下がって1963年に最終的に‘1ヤード’は0.9144メートルと定義された。一方、フランスは、1670年に振り子の長さをとるべしと言うガブリエル・ムートンの提案もあったが、1740年のラカイユの子午線の測量結果(1メートルの暫定値)に基づいて1789年に仏総議会で単位の統一を決議し、1890年にタレーラン(政治家・外交官・僧族)が‘天然物による度量衡の標準が決められるべき’と議会に提案している。彼の提案は秒打ち振子(重力基準:0.994m)による基準であった。しかしながら、振子は地球重力によるので地域により異なることがわかつており、さらに定義の中に‘秒’が入ってくることなどのクレームがついた。これを受け

て1791年に、測量実績もある子午線基準が国民議会で採用されてダンケルクーバルセロナ間の測量が決定された(赤道も検討されたが測量困難で不採用)。1895年‘パリを通過する子(=北)午(=南)線’と定義する法律(暫定メートル法)が公布され、ルノアールは‘真鍮の原器(暫定真鍮尺:後に計測された値より0.3ミリメートル大きい)’を公衆公益委員会に納めている。これとは別に、子午線での定義を実現するために1892年から6年間を要して、ダンケルクーローデをドランブルが、ローデーバルセロナをメッシェンが測量した。これには新しい測角器を用いて1秒まで正確に測った。これを基に1799年白金の[m]と[kg]原器を元老院会議と500人会議に提出した。政情不安(革命中)を考えてより安全と思われる共和国文書保管所“アルシープ・デ・レバブリック”に保管した。これは“アルシープ原器(Mètre des Archives)”と呼ばれ、後にメートル条約で決められる[m]と[kg]の国際原器はこれを基にしている。またこの時に公布された法律には有名なスローガン“A tous le temps, à tous les peuples(すべての時代に、すべての人々に)”も織り込まれている。また1799年にフランスの招待に応じた11カ国による国際会議が開かれ測定結果が検討された結果、正確であることが確認され、改めて‘確定メートル原器’と‘キログラム原器’が白金で作られ、ここに“メートル法”(法はシステムの意)の基礎ができあがった。最初は各国の便宜から、アメリカもイギリスも拒否、ほとんどフランスが諂っていただけだが、1851年のロンドン万博と1867年のパリ万博でのフランスの宣伝で人々、特に学者に感銘を与えて国際統一への気運が満ちてきた。1867年のベルリンでの国際測地学会ではさらに認識は深まり国際度量衡局設置の必要性を感じた様である。これは1869年のナポレオンⅢの国際会議招集となり24カ国270名の参加を見た。ここで注目すべきは、[m]はもともと子午線で定義されているのでもし原器が消失したり、狂っていたり、あるいは狂って来たりした時には、その都度、再測定をやらねばならず、これは大変な作業となる事は想像に固いので、それまでのフランスの努力に敬意をあらわして、定義を純白金製のメートル・デザルシープを‘標準器確定メートル原器’としたことである(学術的には明らかな後退)。その後1875年のメートル条約(18カ国)の成立など外交・学術・技術上のいろいろな事があり、‘メートル’が国際的に採用される様になった。なお、日本は認識の甘さから遅れ1885年(明治18年)に加盟しているが、これはその後の日

本の発展にとって少々遅れはしたがあらゆる点で卓越した判断であったと思う。成功を収めたメートル法は一方、原器の完成直後より、定義を“人工物”にしたことによる不満があった。委員会は直ちに研究を開始し、現代の[m]は1892年にアメリカからマイケルソンを国際局に招聘して、光の波長をメートル原器と比較する実験を端緒に、一時期、1960年にはクリプトンのスペクトルで定義する‘自然常数’に戻った。最終的にはレーザーの発明と発展を経て1983年に‘光速’で定義され、原器の使命は終わった。定義は幾つかの変遷を経ているが[m]の‘大きさは’ダルシープ原器のそれであり変わっていない。

## 2. S I の構成

メートル条約に基づいた国際単位系SIは[MKS]単位系から発展した単位系で、一貫性、普遍性、恒常性、を目指して、1948年の国際度量衡総会(CGPM)の決議に基づき実用計量単位系の確立のために1960年にIUPAC、IUPAP、IEC、ISOの合意により国際単位系という名称とその国際的な略称SIを採用し、接頭語、組立単位及び補助単位、その他の指示事項を与えた。SIは基本単位(unités de base)、組立単位(unités dérivées)、補助単位(unités supplémentaires)、SI接頭語(multiples et sous-multiples décimaux des unités SI)から成り立っている: 7つの基本単位(m, kg, s, A, K, mol(1971), cd)、19の固有の名称を持つ組立単位、2つの補助単位(rad, sr)、20の接頭語(12個(1960)、14個(1971)、16個(1975)、20個(1991))。これらの単位系は、立法の手段によって国家が決定する。

## 3. 日本の単位系は?

我々日本人は、4方を海という城壁に囲まれているせいか、ユニークではあるがいろんな面で疎いところがある。単位系についてみると、古代においても食料あるいは人体を基準にした物があったと思われているが定かではない。歴史的に長さの単位が現れるのは大宝律令(701年)においてである(これ以前にも‘高麗尺’というのが使われていたらしい)。しかしながら、これとても形と内容ともにほとんど唐の制度の丸写しだった。ただし、唐の尺には大尺と小尺があったが、大宝律令の大・小尺については確定していないらしい。なお、天平尺とは奈良時代の尺で唐の大尺に等しく29.6cmという。正倉院に残っている紅牙バチルの尺(天平尺よりやや長い; 30.7 cm)、象牙に貝殻虫で紅く着色、の裏・表をFig.1(a)に示す。これ

は儀礼用に使われた物らしく他に類似の尺が7枚あるという。また、同じく正倉院に残っている木尺(天平尺の1.5尺; 44.5 cm)をFig.1(b)に示す。これは実用の尺と思われているが物差しを当ててみると目盛りが少々不揃いなのがわかる。計量研究所(現産総研)には江戸・明治期に使われた、5本の尺(亨保尺、折衷尺、木匠尺、領地尺、又四郎尺)が残されているが、最大1.32mmの差がある。なお日本の尺の‘原器’は、1891年(明治24年)に‘1尺=10/33メートル」と法律で決められ、第4代国際度量局の局長

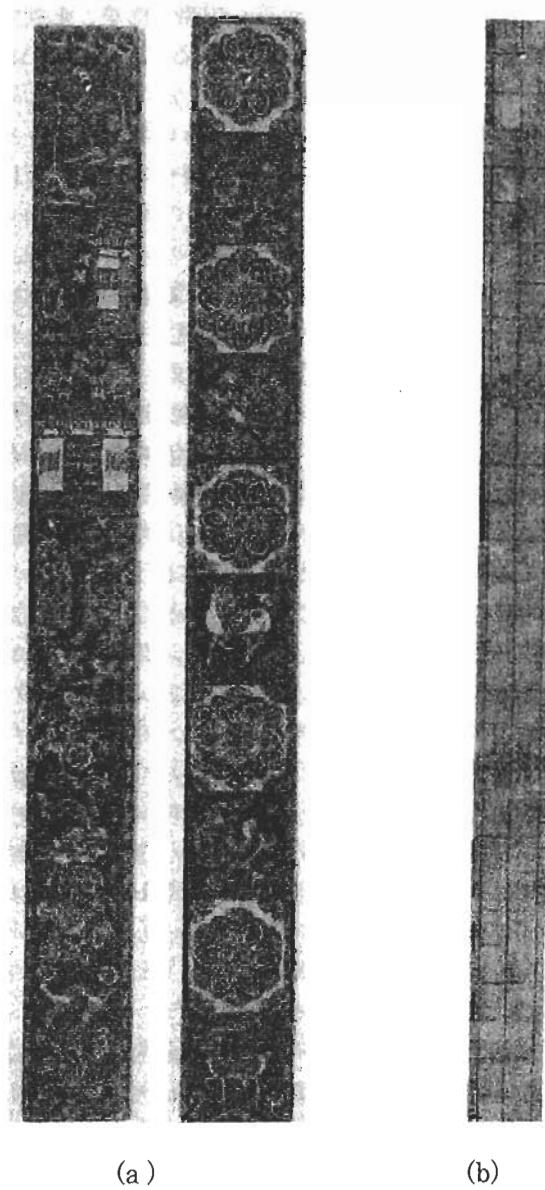


Fig.1 Old Japanese standard of scales of ‘Shaku’(about 30cm); (a) made of ivory stained with red shellac, the surface (right) and the reverse side (left), and (b) made of wood, 1.5 ‘shaku’. Stored in “Shosoin” in Nara.

ギヨーム(スイス人)の好意により、メートル原器の材料の残りで作ってもらったとある。

現代、世界の貿易で唯一通用する日本の単位として、「真珠」の計量に使われる「匁」(3.75グラム)があるが、これは元々中国宋時代の「錢」の呼び名の「文」から来ているという。なお、この量は5円玉に残された。

以上限られた分野ではあるが、日本は「標準」というものをかって持ったことがなく、いつも‘借り物’で用が足りていたようである。これは柔軟性に富んだ国民性ともいえるが、一方、規格(標準)を制することはその分野を制すると言われる様に、グローバル化の時代とは言え、規格を考えることは国益につながると信ずる。ここで話は「表面分析の標準化」と急に小さくなるが、このカテゴリーに沿っていることは違いない。

以上を記述するにあたり次の文献を参考した：小泉袈裟勝、単位のいま・むかし、日本規格協会(1996第3刷)；小泉袈裟勝、統単位のいま・むかし、日本規格協会(1992)；小泉袈裟勝、数と量のこぼれ話、日本規格協会(1993)；竹中俊夫、S I の使い方(第2版)、オーム社(昭和57年第2版)；国際単位系、国際文書第6版(1991)日本語版、訳編、工業技術院計量研究所・社団法人日本計量協会(1992第2刷)；二村隆夫・監修、丸善単位の辞典、丸善(平成14年)；Lloyd Motz and Jefferson Hane Weaver, THE STORY OF PHYSICS, Plenum(1989)；T.J.Quinn, Metrologia, 34(1997)433-441. 松浦俊介(訳)、原子時計を測る、青土社(2001) /Tony Jones, SPLITTING THE SECONDS: THE STORY OF ATOMIC TIME, IOP Publishing(2000)；第55回正倉院展目録、頁24—26、奈良国立博物館(平成15年10月25日)。

#### 4. 表面電子分光法の標準化の背景

これから述べる真の電子スペクトルを求めての話は我々の研究会を興したきっかけの基の一つであるし、その後も続いて主要な主題の一つとなっている。事の起りは Powell 氏がアメリカすでに半導体産業で重要な分析法として実用化されていたオージェ電子分光法(AES)のラウンドロビンテスト(持ち回り試験)を行った結果、機関ごとあるいは実施者毎に最大2桁に及ぶ違いが見られた事にある。これは任意度での計測で絶対的計測によるものではない。この現状が発

足時のVAMASで先ず取り上げられ、これに応じて当時VAMAS-SCAの日本側の窓口であった志水隆一先生(当時大阪大学、現大阪工業大学)が日本の関係ある有力な官庁・民間・大学の戸を叩いて回られ日本でもこれに応えられる組織作りに奔走された。私はそのような立場になかったがお話しはいろいろ伺っている。その時先生が担当の偉い人と掛け合った時の条件は、「1も2もなく、とにかく実際に分析と担当し装置と扱っている人(大概は課長級以下の実働要員)を出して下さい! そうでないと作業ができませんから」ということだったと伺っている。「委員会に‘部長’の私をさて置き…」とずいぶん非難を浴びたそうですが、一步もひるまず所信を貫かれた事はその後、日本学術振興会141委員会マイクロビームアリシスにAES研究会なる間借りをしていた時代に集まった顔ぶれを見ればわかる。このような人選は当時も今も異例の事である(若くて力のある者でも鞄持ちかせいぜい代理出席である)。それからしばらくして“VAMAS-SCA Japan”として独立したが、この名称に“VAMAS”よりクレームがついて、現代の“表面分析研究会(SASJ)”に改めた。名称はこのように変遷してきたが、その精神は今も変わることなくつづいており、これがSASJの活動力となっている。従ってこの研究会の応答はきわめて速くまた的確である。ISO/TC201で日本が多大の貢献(人数だけをとっても常に最大のデリゲーション)が可能なのもこの組織があればこそである。好者・利害関係者・お人好しが集まつたと言うきらいもあるが、それぞれの目的やもくろみがあるにせよ、国益につながると思っている。忘れてはならないのは、金属材料技術研究所(現物質・材料研究所:NIMS)よりの科学技術振興調整費の援助無しには成り立たなかったことである。かなりの自画自賛の前置きは見苦しいかも知れないが、本題に入る前に一言述べておきたかった。

#### 〈次回以後予告〉

標準電子分光器に要求される条件を項目を挙げて述べる。即ち‘Calculable’な分光器である。これは標準分光器を考える上でもっとも重要なことである。分光器を操作する上でのエネルギー掃引、強度計測のエレクトロメーター、磁場補正などを実際に即して述べる。実際にスペクトルをとってみると‘デジタル・アナログ’はそれぞれ適切に使わねば最良のスペクトルは得られない事が分かる。得られたスペクトルの補正法、即ち相対論補正、弹性後方散乱電子の損失補正、分光器の透過率と分解能の兼ね合いによる強度補正、

などにつき、実行してきたことを記す。真空技術や実験室の条件についても現状について述べる。