

## 《第4回》

# 物質質量 (mol) についての基礎解説と最新動向

倉本 直樹 (計測標準研究部門 材料物性科)

## 1. はじめに

「物質質量」は物質の量をその構成要素 (原子、分子など) の個数に着目して表したものである。単位はモルであり、その記号は mol である。キログラム (質量)、メートル (長さ)、秒 (時間)、アンペア (電流)、ケルビン (温度)、カンデラ (光度) とならぶ国際単位系 (SI) の基本単位である<sup>1), 2)</sup>。特に、化学の分野で重要な単位であるが、キログラムあるいはメートルといった日常生活と密接に関連した基本単位と比べると、そのイメージは非常につかみづらい。

本稿では、物質質量、モル、さらに、それらと密接に関連するアボガドロ定数について概説する。また、複数の国際プロジェクトによるアボガドロ定数精密測定および将来実施予定のモルの定義変更についても紹介する。

## 2. モルの定義とアボガドロ定数

物質の量を表現する際には質量や体積で表すことが多い。ただし、化学反応の解釈においては、関与する原子や分子の個数に着目して物質の量を表現するとわかりやすい。例えば、水素を燃やすと、水素分子 2 個と酸素分子 1 個が反応して、水分子 2 個ができる。ただし、原子や分子のサイズや質量はきわめて小さい。我々が通常取り扱うスケールの物質中には莫大な数の原子や分子が含まれることになり、実際の数で個数をいちいち表現するのは大変不便である。そこで、一定の個数の集団を単位として、粒子の個数を表すと都合が良い。ちょうど鉛筆 12 本を 1 ダースとして、鉛筆の本数を表すのに似ている。

このような考えのもと 1971 年のメートル条約の最高議決機関である国際度量衡総会 (CGPM) でモルが新たな SI の基本量である「物質質量」の単位として承認され、「モルは 0.012 kg の  $^{12}\text{C}$  の中に存在する原子の数に等しい要素粒子を含む系の物質質量であり、単位の記号は mol である」と定義された。「 $^{12}\text{C}$ 」は質量数 (原子核に含まれる陽子の数と中性子の数の和) 12 の炭素を意味する。この 12 g の  $^{12}\text{C}$  に含まれる要素粒子の数のことをアボガドロ定数と呼び、記号「 $N_A$ 」で表す。この定数は 1 mol あたりの数を表すので  $\text{mol}^{-1}$  の単位を伴う。アボガドロ定数は自然現象を記述するために不可欠な「基礎物理定数」の一つである<sup>3)</sup>。例えば、原子や分子のミクロな特性からの我々の身のまわりのマクロな現象を統計力学により演繹する際に重要なのは、「アボガドロ定数」程度の莫大な「個数」の原子や分子が存在することである。すなわち、アボガドロ定数はミクロの世界の「粒子」とマクロの世界の「物質」をつなぐ重要な役割を担う。

アボガドロ定数の測定には古くから多くの研究者が取り組んできており<sup>4)</sup>、現在でも高精度測定のための研究が世界各国の研究所で進んでいる。その最新の推奨値は

$$N_A = 6.022\,141\,29(27) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

である<sup>5)</sup>。括弧内の数値は最後の二桁の不確かさを示す。つまり我々が実際に取り扱うスケールの物質中には  $10^{23}$  のオーダー、すなわち、1 億の 1 億倍のまた 1 億倍の数の原子や分子が含まれているが、モルを用いれば、その個数を、例えば「1 mol の炭素」のように簡単に表すことができる。

## 3. 物質質量と濃度

「物質質量」から組み立てられる身近な量として「濃度」がある。「モル分率」や「モル濃度」(正確にはそれぞれ「物質質量分率」および「物質質量濃度」) などの計算方法を学生時代に学習された方も多いと思う。近年、環境分析などで、種々の物質の濃度の正確な測定が求められている。産業技術総合研究所 (産総研) では凝固点降下法や電量法によりモルに直接つながる濃度計測を実現しており、それらに連鎖するかたちで値付けされた様々な標

準物質が分析機器の校正用に供給されている<sup>6),7)</sup>。

## 4. 12gの<sup>12</sup>Cが基準となった経緯

水素や酸素ではなく「炭素」の、1gや10g等のきりの良い質量ではなく「12g」がモルの定義に用いられている理由には、原子量測定史の歴史が関与している<sup>8)</sup>。原子1個あたりの質量は $10^{23}$ g程度であり、原子の質量を実際の質量で表記するのは不便である。そこで、ある特定の原子の質量を基準とした比として、原子の質量を表す考え方が導入された。この原子の相対質量のことを原子量(正確には相対原子質量)と呼ぶ。ドルトン(John Dalton、1766~1844年)は水素を基準としH=1とする20種類の元素の原子量表を発表したが、その値はあまり精密ではなかった。その後、ベルセリウス(Jöns Berzelius、1779~1848年)は、それまでに知られていた元素の原子量を主にそれらの酸素化合物の分析により測定し、酸素を基準としO=100とする精度の高い原子量表を発表した。しかし、O=100とすると原子量1000以上の元素がでてきてしまう。これを防ぎ、さらに、最も軽い水素の原子量を1に近づけるために、O=16を基準としたスタス(Jean Servais Stas、1813~1891年)による原子量表が国際的に使用されるようになった。

その後の素粒子物理学の発展により、自然界の多くの元素には同位体が存在することが明らかになった。すなわち同じ元素でも、質量数の異なる原子が存在する。酸素にも<sup>16</sup>O、<sup>17</sup>O、<sup>18</sup>Oの三種類の同位体が存在する。これを受け、物理学の分野では<sup>16</sup>O=16を基準とした。一方、化学の分野では三種類の同位体の混合物である天然の酸素の原子量を16とした。物理学と化学の分野で異なる原子量が用いられているのは非常に不便であり、共通の基準を利用するための協議が実施された。フッ素<sup>19</sup>F=19を基準とする案などが検討されたが、最終的には<sup>12</sup>C=12を基準とする新たな共通の基準が採用された。質量分析器を用いた様々な原子の原子量測定における<sup>12</sup>Cの優位性がその主な理由である<sup>9),10)</sup>。現行のモルの定義にはこの<sup>12</sup>C=12を基準とする国際的な合意がそのまま反映されている。

## 5. モルとキログラムの関係

現行のSIでのモルの定義の重要な点はアボガドロ定数の値は定義に含まれていないことである。その値は、2章で紹介したように、不確かさを伴う測定値であり、測定方法の高精度化に伴い年々変化している。つまり、モルは要素粒子の個数に着目した量である物質の単位であるが、現在は個数ではなく、質量の標準に基づいて(12gの<sup>12</sup>C)定義されている。もし、アボガドロ定数の値を定めてしまうと、仮に<sup>12</sup>Cの原子の数をなんらかの方法で数えて1mol集めることができたとしても、その方法には不確かさがあるため、厳密には12gにはならない。このような二重定義からくる問題を避けるために、現行のSIでは質量の定義を優先させ、1molの物質に含まれる要素粒子の数、すなわちアボガドロ定数を定めていない。

では、なんらかの方法で、質量の基準より正確にアボガドロ定数を測定できるようになったとしたらどうだろうか。その場合、アボガドロ定数を基準としてモルを再定義することができるだろう。実際にアボガドロ定数の高精度化が多くの国の研究所で進められている。ただし、その主たる目的は、モルではなく質量の単位であるキログラムの再定義である<sup>11)</sup>。キログラムは国際度量衡局(BIPM)が保管する国際キログラム原器(IPK)によって定義されている。IPKは白金イリジウム製の分銅であり、1889年のCGPMで質量の単位として承認されて以来120年以上経過した現在でも、当時と同一の分銅が使用されている。何らかの理由でIPKの質量が変化しても、それを厳密に1kgとするのが現在の定義である。しかし、表面汚染などの影響によりIPKの質量は過去125年間に変動してきたと考えられ、現在の定義の安定性は約50μg程度が限界であると推定されている。これは1kgに対して相対的に $5 \times 10^{-8}$ の変動幅に相当し、近年の計測技術の進展においては無視しえない大きさとなりつつある<sup>2)</sup>。そこで、分銅のような人工物に頼ることなく質量を再現する方法を開発し、より正確なキログラムの定義を実現することが検討されている。その試みの一つがアボガドロ定数精密測定である。

## 6. アボガドロ定数精密測定

アボガドロ定数を十分小さな不確かさで測定できれば、現在のモルの定義に基づいて<sup>12</sup>C一個の質量を正確に導くことができる。さらに、この原子の質量を基準にしてキログラムをある決まった個数(実際には $5.018 \dots \times 10^{25}$ 個)の<sup>12</sup>Cの質量として定義できる。現時点で、最も高精度にアボガドロ定数を測定する方法はX線結晶密度法である<sup>12),13)</sup>。この方法ではシリコン単結晶を用いる。シリコン結晶は一辺の長さが格子定数 $a$ の単位格子から構成される。単位格子には8つの原子が含まれ、その体積は $a^3$ である。単位格子の密度が巨視的な密度 $\rho$ に等しいものと仮定すると、シリコン原子1個あたりの質量 $m(\text{Si})$ は $\rho a^3/8$ に等しい。従って、シリコンの1molの質量(モ

ル質量)を  $M(\text{Si})$  とすればアボガドロ定数  $N_A$  は、 $N_A = M(\text{Si})/m(\text{Si}) = 8M(\text{Si})/(\rho a^3)$ 、として求められる。密度  $\rho$  を求めるためには、ある程度の大きさのシリコン単結晶の体積と質量を測定する。通常、体積測定の不確かさが密度測定の主たる不確かさの要因であり、いかに体積を小さな不確かさで決定するかが密度測定高精度化の鍵となる。体積測定に好都合な試料形状としては、立方体あるいは球体が考えられる。立方体の場合、角やエッジの部分の欠落が体積に及ぼす影響を小さな不確かさで測定することは容易でない。一方、真球度の高い球体の体積は様々な方位からの直径測定平均値より小さな不確かさで決定できる<sup>14)</sup>。このため、アボガドロ定数決定のための密度測定にはシリコン単結晶製の球体が用いられている。図1は産総研でアボガドロ定数決定に用いられた単結晶シリコン球体である。この球体は、質量が約1kgになる大きさに研磨されており、キログラム原器との比較により質量を正確に測ることができる。直径は約93.6mmであり、その真球度(平均直径からのずれの最大値)は83nmである。



図1. 産総研がアボガドロ定数決定に用いた1kg単結晶シリコン球体  
質量は1kg、直径は93.6mmであり、質量と体積の絶対測定によりその密度が決定された。  
現在は我が国の密度の国家標準として使用されている。

また、自然界のシリコンには同位体  $^{28}\text{Si}$ 、 $^{29}\text{Si}$ 、 $^{30}\text{Si}$  がそれぞれ約92%、5%、3%の割合で存在するが、各同位体のモル質量は十分に小さい不確かさですでに求められているので、同位体の存在比を質量分析計で測定すれば、シリコンのモル質量を求めることができる。格子定数はX線干渉計により高精度に決定できる<sup>11)</sup>。

2003年に産総研は図1の単結晶シリコン球体を用い、アボガドロ定数を当時の世界最高精度である  $2 \times 10^{-7}$  で測定することに成功した<sup>15)</sup>。しかし、モル質量の測定精度が制約となり、それ以上の精度向上は望めなかった。この問題を克服するために海外の7つの研究機関と協力して、 $^{28}\text{Si}$ だけを濃縮したシリコン単結晶からアボガドロ定数を決めるための国際研究協力「アボガドロ国際プロジェクト」を2004年から開始した<sup>16), 17)</sup>。産総研、BIPM、イタリア計量研究所(INRIM)、オーストラリア計量研究所(NMIA)、英国物理研究所(NPL)、米国標準技術研究所(NIST)、ドイツ物理工学研究所(PTB)、欧州連合標準物質計測研究所(IRMM)が参加し、それぞれの機関が得意とする分野を担当する国際分業によりプロジェクトを遂行した。

アボガドロ国際プロジェクトでは、まず $^{28}\text{Si}$ の存在割合を99.99%にまで高めた $^{28}\text{Si}$ 単結晶を5kg作成した<sup>18)</sup>。この結晶の密度を決定するために、直径94mm、質量1kgの球が2個研磨された。この球体の体積と質量を産総研、PTB、BIPMで測定した。

## 7. シリコン球体体積測定

### 7.1 レーザー干渉計

この球体の体積を精密測定するために、産総研では新たに光の波長の精密制御によりシリコン球の形状を1ナノメートルの精度で測定するレーザー干渉計を開発した(図2)<sup>19), 20)</sup>。球体とエタロン板から反射したレーザー光は同心円状の干渉縞を形成する。これをCCD1とCCD2で観測しながら、光源である外部共振器型ダイオードレーザーの光周波数を掃引し、位相シフト法による画像解析から球体とエタロン板とのギャップ $d_1$ および $d_2$ を決定する。同様にエタロン板の間隔 $L$ の測定ではビーム1をシャッターで遮り、球体下方に格納された機構によって球体を持ち上げ光路から取り除き、機構に設けた穴を通過したビーム2によって二枚のエタロン板からの反射光

の干渉縞を CCD3 で観測して位相シフト法による解析を行う。球体の直径は  $D=L-(d_1+d_2)$  として求められる。球体の下部には方位制御機構があり、数百方位からの直径をコンピューター制御によって完全自動測定することができる。真球度の高い球体の体積は平均直径から精度良く求めることができる。

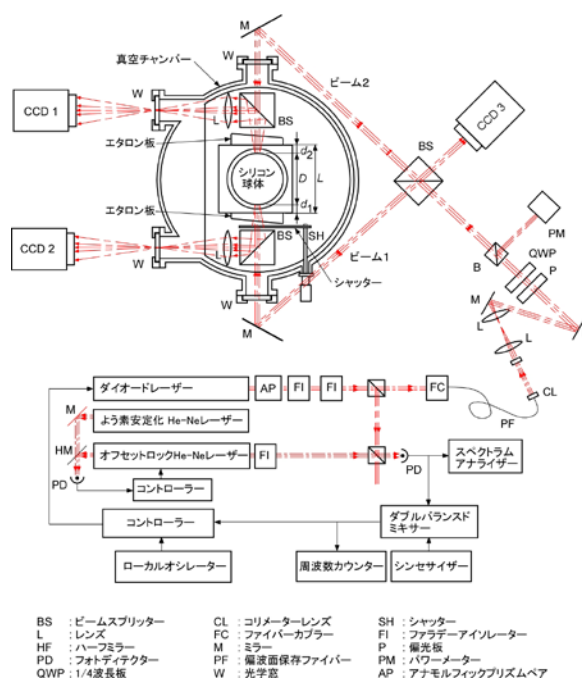
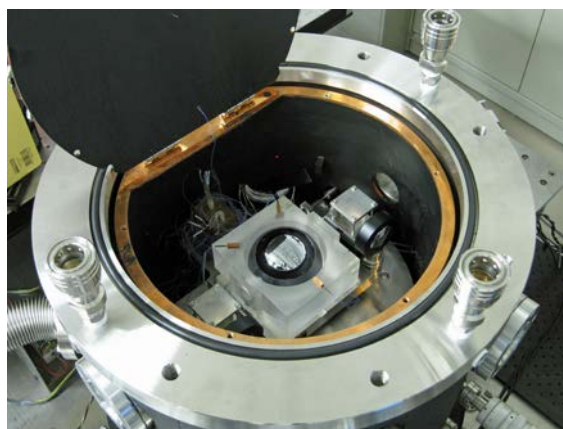


図2. 産総研で開発した光の波長の精密制御によりシリコン球体の形状をナノメートルの精度で計測するレーザー干渉計(上図)とそのブロック図(下図)<sup>19), 20)</sup>。

## 7.2 光周波数制御

球体とエタロン板との間隔は約 13 mm であり、位相シフト法による測定を行うためには少なくとも 10 GHz の光周波数掃引が必要である。このため、外部共振器型ダイオードレーザーを用いた光周波数チューニングシステムを開発した<sup>19), 20)</sup>。このシステムにより外部共振器型ダイオードレーザーの光周波数を 20 GHz の範囲で 33 kHz の不確かさでチューニングできる。これは球体直径に換算すると  $7 \times 10^{-11}$  の相対不確かさに相当する。

## 7.3 位相シフト法

レーザー干渉計では光周波数の制御により  $\pi/3$  ずつ位相を 6 回変化させて取り込んだ合計 7 枚の干渉縞画像から位相を決定する。CCD で測定した干渉縞の強度をそれぞれ  $I_1, I_2, I_3, I_4, I_5, I_6, I_7$  とすると 4 番目の画像を取り込んだ際の光周波数における位相  $\phi$  は次式で表される<sup>21)</sup>。

$$\phi = \tan^{-1}[\sqrt{3(I_2+I_3-I_5-I_6)/(-I_1-I_2+I_3+2I_4+I_5-I_6-I_7)}] \quad (1)$$

それぞれの CCD で決定した位相の 2 次元分布を Zemike 多項式で近似し、その極値から  $L$ 、 $d_1$ 、 $d_2$  を求める。

#### 7.4 球体の温度測定

シリコン結晶は室温において約  $2.56 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  の線膨張係数をもつため、球体体積の絶対測定では温度測定の不確かさが主な不確かさ要因となる。このため、図 3 に示すようにレーザー干渉計を収納する真空容器の側面と上下面に恒温水を循環させ、さらに真空容器の内部に温度制御された放射シールドを設けて真空中にある球体の温度を制御した。放射シールドの側面および上下面には面ヒーターが設けてあり、微弱な電力によって球体の温度を制御する。球体の下部には球体に接する小型の銅ブロックが複数設けてあり、国際温度目盛 (ITS-90) に準拠して校正された小型の白金温度計を銅ブロックに挿入することによって球体の温度を 1 mK よりも小さい標準不確かさで測定できる。

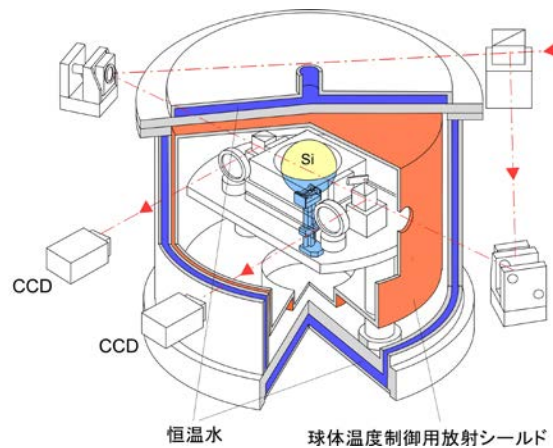


図3. シリコン球体形状を計測するレーザー干渉計を格納する真空チャンバー  
正確な形状測定のために、 $0.001^\circ\text{C}$  より良い精度で球体温度を制御・計測するシステムを備える<sup>19)</sup>。

#### 7.5 表面の影響と密度測定の不確かさ

シリコン単結晶球体の表面は厚さ数 nm の自然酸化膜で覆われており、アボガドロ定数を正確に決定するためには、純粋なシリコン単結晶の部分の体積と質量から密度を求める必要がある。そこで分光エリプソメトリー、X 線反射率法、X 光電子分光法、X 線蛍光分析法など複数の表面分析技術を用いて球体表面に存在する物質の種類、化学組成、厚さ、質量などを評価した。その結果、シリコン球体の表面は自然酸化膜だけではなく金属不純物などで覆われていることが明らかになった<sup>22)</sup>。産総研では、X 線反射率法と分光エリプソメトリーを組み合わせた表面分析法を開発し、球体表面上の酸化膜の厚さを精密測定した (図 4)<sup>22)</sup>。



図4.  $^{28}\text{Si}$  同位体濃縮球体表面分析に用いた分光エリプソメーター  
X 線反射率法により値付けされた膜厚標準物質で校正することで、国家計量標準にトレーサブルな球体表面分析が可能である<sup>21)</sup>。

温度測定の不確かさなどすべての影響を考慮した直径測定の標準不確かさは 1 nm であり、球体の質量測定や表面多層膜の質量評価の不確かさなどを含めると、結晶密度 $\rho$ の絶対測定の相対標準不確かさは  $3 \times 10^{-8}$  である。

## 7.6 アボガドロ定数の評価

X 線干渉計による格子定数  $a$  の測定は INRIM で行われ、その相対標準不確かさは  $3.5 \times 10^{-9}$  であった<sup>23)</sup>。モル質量測定は希釈同位体分析法により PTB で行われ、その相対標準不確かさは  $8 \times 10^{-9}$  であった<sup>24)</sup>。全てのデータをまとめ、2011 年には、最終的に産総研を含むプロジェクト参加研究機関による密度、格子定数およびモル質量の測定値から、アボガドロ定数をそれまでよりも一桁良い精度である  $3.0 \times 10^{-8}$  で決定した<sup>16), 17), 25)</sup>。

## 7.7 キログラムの再定義とアボガドロ定数

キログラムの再定義案としては、原子の数から質量を決めるアボガドロ定数に基づくもののほかにも、光子のエネルギーと質量を関連づけるプランク定数に基づくものも検討されている<sup>11)</sup>。このため、この 2 つの定数を IPK の長期安定性 ( $5 \times 10^{-8}$ ) を上回る精度で決定することが切望されていた。2007 年に NIST は、ジョセフソン効果と量子ホール効果から決められる電圧と電気抵抗の測定に基づくワットバランス法により、プランク定数を直接実験的に  $3.6 \times 10^{-8}$  の精度で決定している。ワットバランス法による測定の詳細については本リレー解説の既報を参照いただきたい<sup>11)</sup>。7.6 で述べたアボガドロ定数高精度化により、二つの定数の測定精度がいずれも IPK の長期安定性を上回った。これを受け、2011 年に開催された CGPM で、IPK を将来廃止し、プランク定数を不確かさのない固定された値とし、キログラムの再定義を実施する方向性を示す決議が採択された<sup>26)</sup>。さらに、キログラムの再定義と連動して、モル、アンペアおよびケルビンについても将来は基礎物理定数により定義される予定である。モルはアボガドロ定数を固定された不確かさのない値とすることで再定義される予定であり、アンペアとケルビンはそれぞれ電気素量とボルツマン定数を厳密な値とすることで再定義される予定である<sup>26)</sup>。

## 7.8 プランク定数とアボガドロ定数

将来、キログラムがプランク定数  $h$  により、モルがアボガドロ定数  $N_A$  により定義される見込みであることから、二つの基礎物理定数は独立であるかのような印象を持つ。ただし、それらの間には次の厳密な関係式が成立する。

$$N_A h = c A_r(e) M_u \alpha^2 / (2 R_\infty) \quad (2)$$

ここで、 $A_r(e)$  は電子の相対原子質量、 $M_u$  はモル質量定数、 $\alpha$  は微細構造定数、 $R_\infty$  はリュードベリ定数、 $c$  は光速である。モル質量定数  $M_u$  は (3) 式に示すように相対原子質量からモル質量を算出する際の変換係数であり、現行の物質量の定義に基づき厳密に 1 g/mol と定義されている。

$$M(^{12}\text{C}) = A_r(^{12}\text{C}) \times M_u \quad (3)$$

(2) 式左辺の  $N_A$  と  $h$  の積はモルプランク定数とよばれ、その不確かさは式 (2) 右辺の基礎物理定数群  $c A_r(e) M_u \alpha^2 / (2 R_\infty)$  の不確かさに等しい。科学技術データ委員会 (CODATA) による基礎物理定数の 2010 年推奨値<sup>5)</sup> において、モルプランク定数は  $7.0 \times 10^{-10}$  の相対標準不確かさで求められている。この不確かさは  $h$  や  $N_A$  の測定の不確かさよりも十分に小さいので、何れの定数を用いてもキログラムを再定義することが可能である。ただし、電気標準における利便性から将来のキログラムの定義にはプランク定数の値を明示する方法が採択されている。再定義後のプランク定数を基準とするキログラムの実現にはワットバランス法とシリコン結晶を用いた X 線結晶密度法の両方が採用される予定である<sup>11)</sup>。

2011 年の CGPM でのキログラムの再定義の議論においては、シリコン結晶から得られたアボガドロ定数と、ワットバランス法で得られたプランク定数を介して導かれたアボガドロ定数とが比較された (図 5)。アボガドロ国際プロジェクトの測定値は不確かさの範囲で NPL およびスイス連邦計量研究所 (METAS) によって得られたデータとは一致するが、ワットバランス法によって決定された最も精度の良いデータである NIST のデータとは一致せず、7 桁目で異なる。原理的には一致すべきデータの不一致が CGPM でキログラムなどの四つの基本単位同時再定義が実施されなかった最大の原因であり、それぞれの方法を高精度化し、この差の原因を究明するための複数の国際研究協力が 2012 年より実施されている。

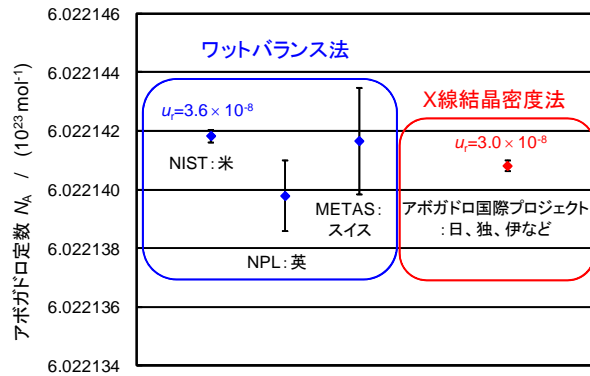


図5. 異なる測定原理によって決定されたアボガドロ定数の比較

各データ上のバーは標準不確かさを表す。 $u_r$ は相対標準不確かさを示す。アボガドロ国際プロジェクトの測定値は不確かさの範囲でNPLおよびMETASのデータと一致するが、ワットバランス法によって決定された最も精度の良いデータであるNISTのデータとは一致していない<sup>25)</sup>。

## 8. 新たな国際研究協力

「アボガドロ国際プロジェクト」によるアボガドロ定数決定の主要な不確かさ要因はレーザー干渉計による球体体積測定であった<sup>16), 17)</sup>。そこで、レーザー干渉計の改良などにより、さらに高い精度での測定を目指す「新アボガドロ国際プロジェクト」が開始されている。産総研、BIPM、INRIM、NMIA、PTBが参加しており、2014年末までに $1.5 \times 10^{-8}$ の精度でアボガドロ定数を決定できる見込みである。

さらに、「X線結晶密度法」と「ワットバランス法」の整合性を検討するため国際プロジェクトが2012年よりヨーロッパ計量研究プログラム（European Metrology Research Program）の課題として実施されている。「新アボガドロ国際プロジェクト」参加機関である産総研、INRIM、PTBに加えて、ワットバランス法によるプランク定数決定を実施しているフランス計量研究所（LNE）、METASなどが参加しており、2015年までにプランク定数とアボガドロ定数の精密測定および二つの測定方法の整合性の確認を終える予定である。

## 9. モルの再定義の影響

アボガドロ定数が不確かさのない固定された値となり、モルがアボガドロ定数に等しい要素粒子を含む系の物質質量として再定義された場合、どのような変化がおきるのだろうか。現行の定義では、(3)式により計算される $^{12}\text{C}$ のモル質量 $M(^{12}\text{C})$ は厳密に12 g（不確かさは0）であり、 $^{12}\text{C}$ の相対原子質量 $A_r(^{12}\text{C})$ および $M_u$ もそれぞれ厳密に12および1 g/molである。再定義後も、原子同士の質量比の基準となる $A_r(^{12}\text{C})$ は依然として厳密に12である。ただし(2)式中の $N_A$ と $h$ が厳密な値となる影響で $M_u$ は依然として1 g/molであるが不確かさを伴うことになる。このため、 $M(^{12}\text{C})$ も12 gのままであるが不確かさを持つ<sup>27)</sup>。その不確かさは再定義直前のモルプランク定数 $N_A h$ の不確かさに等しい。7.6で記述したようにその相対不確かさは現時点で $7 \times 10^{-10}$ と見積もられており、一般的な計測においては無視できる。

## 10. おわりに

アボガドロ定数を基準とする定義に移行することにより、モルの定義は質量から切り離され、個数に基づく直接的でわかりやすいものとなる。さらに、アボガドロ定数 $N_A$ 、プランク定数 $h$ 、電気素量 $e$ 、ボルツマン定数 $k$ の値が定義され厳密な値となることにより、現在は不確かさをもつ基礎物理定数である気体定数 $R (=kN_A)$ 、ファラデー定数 $F (=N_A e)$ 、ステファン-ボルツマン定数 $\sigma (=2\pi^5 k^4 / (15c^2 h^3))$ の不確かさが0となり、より高精度な化学計測・計算が可能となる。また、原理的には原子や分子などの個数を絶対測定することにより「モル」を実現できる。現時点で最も高精度な原子数の計測方法が本稿で紹介したX線結晶密度法であるが、将来の定義の変更がアボガドロ定数のオーダーの原子や分子などを高精度にカウントし、物質質量や濃度などを直接絶対測定する技術につながるブレイクスルーを生む契機となることを期待したい。

## 謝辞

本解説の作成にあたり多くの有益なコメントをいただいた産業技術総合研究所計測標準研究部門力学計測科藤井賢一氏、同有機分析科沼田雅彦氏にお礼申し上げます。

(2014年1月6日受付)

## 参考文献

- 1) 日本規格協会：国際文書第 8 版(2006)/日本語版, 国際単位系(SI) , 安心・安全を支える世界共通のものさし, 訳編者:産業技術総合研究所計量標準総合センター, 第 1 版, (2007)
- 2) 臼田孝：特集：国際単位系 (SI) の体系紹介と最新動向について (概論) , 計測と制御, 53, 74/79 (2014)
- 3) 大苗敦, 洪鋒雷,清水忠雄:プランク定数で kg を定義するって、いったいどうするの?, パリティ, 28 (9), 24/32 (2013)
- 4) 朽津耕三, 田中充：アボガドロ定数, 化学と教育, 46, (10), 636/640 (1998)
- 5) P. J. Mohr, B. N. Taylor and D. B. Newell: CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2010, Rev. Mod. Phys., 84, (4), 1527/1605 (2012)
- 6) 沼田雅彦：標準物質の話, ペトロテック, 36, (4), 307/311 (2013)
- 7) 今井秀孝, “計量の本”日刊工業新聞社 (2007)
- 8) 卜部吉庸, “化学 I・II の新研究”三省堂 (2005)
- 9) 横山祐之:1957 年原子量表および原子量の統一について, 化学の領域, 13, 45/48 (1959).
- 10) 斎藤信房:原子量の基準  $^{12}\text{C}$ , 化学教育, 15, 376/378 (1967)
- 11) 藤井賢一：質量標準の現状とキログラム (kg) の定義改定をめぐる最新動向, 計測と制御, 53, 144/149 (2014)
- 12) 藤井賢一, 早稲田篤, 倉本直樹： $^{28}\text{Si}$  による次世代質量標準の開発, 精密工学会誌, 76, (11), 1229/1233 (2010).
- 13) 倉本直樹：物質の話, ペトロテック, 36, (6), 482/486 (2013)
- 14) 倉本直樹, 藤井賢一：キログラムの再定義における光技術の応用, 光アライアンス, 50, 45/51(2006)
- 15) K. Fujii et al., : Evaluation of the molar volume of silicon crystals for a determination of the Avogadro constant, IEEE Trans Instrum Meas, 52, 646/651(2003)
- 16) B. Andreas et al.,: Determination of the Avogadro Constant by Counting the Atoms in a  $^{28}\text{Si}$  Crystal, Phys. Rev. Lett., 106 030801 (2011)
- 17) B. Andreas et al.,: Counting the atoms in a  $^{28}\text{Si}$  crystal for a new kilogram definition, Metrologia, 48, S1/S13 (2011)
- 18) P. Becker et al.,: Large-scale production of highly enriched  $^{28}\text{Si}$  for the precise determination of the Avogadro constant, Meas. Sci. Technol., 17, 1854/1860 (2006)
- 19) 倉本直樹, 藤井賢一：原子質量に基づくキログラム再定義のためのレーザー干渉計開発, 光学, 39, (3), 141/148 (2010)
- 20) N. Kuramoto, K. Fujii and K. Yamazawa: Volume measurements of  $^{28}\text{Si}$  spheres using an interferometer with a flat etalon to determine the Avogadro constant, Metrologia, 48, (2), S83/S95 (2011)
- 21) B. Andreas, L. Ferroglio, K. Fujii, N. Kuramoto and K. Fujii, : Phase correction in the optical interferometer for Si sphere volume measurements at NMIJ, Metrologia, 48, (2), S104/S111 (2011)
- 22) I. Busch et al., : Surface layer determination for the Si sphere of the Avogadro project, Metrologia, 48, (2), S62/S82 (2011)
- 23) E. Massa et al., : Measurement of the  $\{220\}$  lattice-plane spacing of a  $^{28}\text{Si}$  x-ray interferometer, Metrologia, 48, S37/S43 (2011)
- 24) A. Pramann et al., : Molar mass of silicon highly enriched in  $^{28}\text{Si}$  determined by IDMS, Metrologia, 48, S20/S25 (2011)
- 25) 倉本直樹, 普遍的な物理定数に基づく新しいキログラムの再定義に道を拓く.  
[http://www.aist.go.jp/aist\\_j/new\\_research/nr20120227/nr20120227.html](http://www.aist.go.jp/aist_j/new_research/nr20120227/nr20120227.html)
- 26) 田中充:国際単位系 (SI) 改定の方向性, 産総研 Today, 12, (1), 23 (2012)
- 27) M. Milton and I. Mills: Amount of substance and the proposed redefinition of the mole, Metrologia, 46, 332/338 (2009)