

物質量の単位「モル」の基礎解説とアボガドロ定数にもとづく新たな定義を導いた計測技術

倉本 直樹

産業技術総合研究所 計量標準総合センター 工学計測標準研究部門 質量標準研究グループ長

1 はじめに

「物質量」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）と共に国際単位系（SI）の基本単位の役割を担う^{1)~3)}。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。そこで本稿ではまず、物質量、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 SI は単純な世界共通の「ものさし」ではなく、新たな技術革新を導くための高精度な人類共有の知的基盤である。このため、基本単位の定義には多くの分野の英知が結集され、その時代の最も高精度な技術が用いられてきた。より高い普遍性と再現性を求めて、基本単位の定義は普遍的な物理定数にもとづいた定義へと変遷してきている。モルも、2018 年までは炭素原子の質量を基準として定義されていたが、2018 年 11 月に開催されたメートル条約の最高議決機関である国際度量衡総会（General Conference on Weights and Measures）での決議を受け、現在では、普遍的な物理定数であるアボガドロ定数を基準として定義されている。そこで本稿では、モルの定義の変遷、新たな定義を導いた計測技術、定義改定の物理学・化学への影響などについて解説する。

2 炭素原子に基づくモルの定義

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。後述するように、我々が実際に取り扱うスケールの物質中には 10^{24} のオーダー、すなわち、1 兆の 1 兆倍の数の原子や分子が含まれている。このため、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 年の第 14 回国際度量衡総会でモルが新たな SI の基本量である「物質量」の単位として承認され、「モルは 0.012 kg の ^{12}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量であり、単位の記号は mol である」と定義された。 ^{12}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。この以前のモルの定義では、12 g の ^{12}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 で表した。この定数は 1 mol あたりの数を表すので mol^{-1} の単位を伴う。このモルを用いることで、莫大な数の原子や分子を、例えば「1 mol の炭素」のように簡単に表すことができる。

「モル」の語源はラテン語の「塊」を意味する moles とされている^{4),5)}。一方、「アボガドロ定数」の名称は、一定温度、一定圧力、一定体積の気体には、気体の種類によらず同数の分子が含まれることを提唱したアボガドロ（Amedeo Avogadro, 1776-1856）に由来する。ただし、アボガドロが生きていた時代には、どれくらいの数の分子が気体に含まれているかを検証するすべはなかった。アボガドロの死去から半世紀以上が経過し、20 世紀になってからようやくペラン（Jean Perrin, 1870-1942）やミリカン（Robert Millikan, 1868-1953）によってアボガドロ定数を求めるための実験が行われた。1908 年にペランは懸濁微粒子の沈降平衡の実験から、アボガドロ定数を $6.8 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ と見積もった⁶⁾。さらに、微粒子のブラウン運動の観察などの複数の異なる測定手法からもこれに近い値を得た。一方ミリカンは 1917 年に、帯電した油滴を浮遊させるのに必要な電場の強さから電気素量を測定し、すでに測定されていたファラデー定数を用いて、アボガドロ定数を $6.062 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ と見積もった⁶⁾。複数の原理的に異なる方法を用いて測定されたアボガドロ定数がほぼ同じ大きさであったことは、原子や分子が確かに実在することのみ説明がつく。このため、20 世紀初頭に行われたこれらの歴史的な測定は、原子や分子の存在を実証し、観察することができないものの実在を証明することはできなとする実証主義の立場から原子や分子の存在に懐疑的であった科学者との論争に終止符を打った。

3 物質量と濃度

「物質量」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「物質分率」および「物質濃度」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 計量標準総合センター (National Metrology Institute of Japan: 産総研 (NMIJ)) では凝固点降下法、重量法、滴定法、電量法などによってモルの定義に基づく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⁷⁻⁹⁾。

4 12 g の炭素 12 が基準となった経緯

以前のモルの定義において、水素や酸素ではなく「炭素」の、1 g や 10 g 等のきりの良い質量ではなく「12 g」が用いられていたのには、原子量測定の歴史が関与している¹⁰⁾。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(相対原子質量)と呼ぶ。ドルトン(John Dalton, 1766 ~ 1844) 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、バルセリウス (Jöns Berzelius, 1779 ~ 1848) 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 Stas, 1813 ~ 1891) 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 ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O の三種類の同位体が存在する。これをうけ、物理学の分野では $^{16}\text{O}=16$ 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 $^{19}\text{F}=19$ を基準とする案などが検討されたが、最終的には $^{12}\text{C}=12$ 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 ^{12}C の優位性がその主な理由である^{11),12)}。この $^{12}\text{C}=12$ を基準とする国際的な合意が、以前のモルの定義にはそのまま反映されていた。

5 物理定数に基づく定義への移行

以前の ^{12}C に基づくモルの定義の重要な点は、アボ

ガドロ定数の値が定義に含まれていなかったことである。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、個数ではなく、質量にもとづいて (12 g の ^{12}C) 定義されていた。もし、アボガドロ定数の値を定めてしまうと、仮に ^{12}C の原子の数をなんらかの方法で数えて 1 mol 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 12 g 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、以前の SI では 1 mol 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かった。

では、なんらかの方法で、質量の基準をしのぐ精度で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の定義を改定することができる。実際にアボガドロ定数の高精度化が多くの国家計量標準機関で進められてきた。ただし、その目的は、モルではなく質量の単位であるキログラムの定義改定であった^{2),3),13)-18)}。2018 年以前、キログラムは国際度量衡局 (International Bureau of Weights and Measures: BIPM) が保管する国際キログラム原器によって定義されていた。国際キログラム原器は白金イリジウム合金製の分銅であり、1889 年の国際度量衡総会で質量の単位として承認されて以来約 130 年間、同一の分銅が質量の国際基準として使用されていた。何らかの理由で国際キログラム原器の質量が変化しても、それを厳密に 1 kg とするのが以前の定義であった。ただし、表面汚染などの影響により国際キログラム原器の質量の過去 100 年間にわたる長期安定性は約 50 μg 程度であると推定されていた。これは 1 kg に対して相対的に 5×10^{-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っていた¹⁾。このため 1995 年に開催された第 20 回国際度量衡総会では、キログラムを普遍的な物理定数に結びつけるための道を拓くための新しい研究を、各国の国家計量標準機関が実施することが勧告された。これを受けて実施された研究の一つが、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¹³⁾。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ものは、「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。

以前のモルの定義にもとづけば、アボガドロ定数を十分小さな不確かさで測定することで、 ^{12}C 一つの質量を正確に導くことができる。この原子の質量を

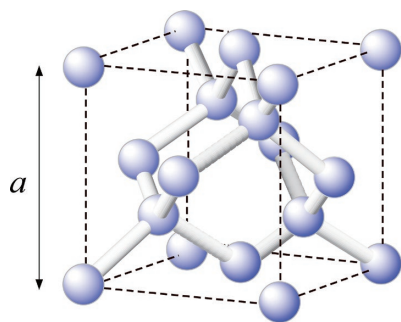


図1 シリコン結晶の単位格子：図中の18個の原子のうち、角の原子（8個）は8つの単位格子で共有されている。面の原子（6個）は2つの単位格子で共有されている。これらを考慮すると1つの単位格子には8個 $[=8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) + 4]$ のシリコン原子が含まれる。

基準にしてキログラムをある決まった個数の ^{12}C の質量として定義することが可能であると考えられた。

X線結晶密度法はシリコン単結晶を用いてアボガドロ定数を高精度に測定する方法である^{2),3),15)-18)}。シリコン単結晶は、図1に示す単位格子から構成されている。単位格子の一辺の長さ a は格子定数とよばれ、単位格子の体積は a^3 として与えられる。また単位格子には8つの原子が含まれる。従って、シリコン単結晶試料の体積を V 、質量を m とすると、試料に含まれるシリコン原子の数は $8V/a^3$ で与えられる。シリコンのモル質量（1 molあたりの質量）を $M(\text{Si})$ とすればアボガドロ定数 N_A は、

$$N_A = \frac{8V}{a^3} \frac{M(\text{Si})}{m} \quad (1)$$

として求められる。X線結晶密度法の根本的な原理は、単結晶試料に含まれる原子数の計測である。このため、入手が容易であり、高純度で無転位な単結晶が入手可能なシリコン単結晶を用いる。高精度に体積を測定するの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

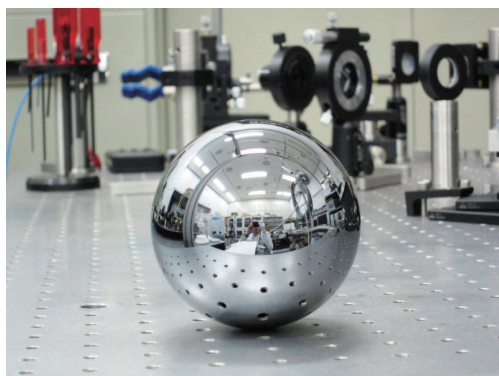


図2 産総研がアボガドロ定数決定に用いた自然同位体比1 kgシリコン単結晶球体：直径は約93.6 mmである。現在は我が国の密度の国家標準として使用されている。

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¹⁸⁾。さらに、試料の質量が約1 kgの場合、キログラム原器との比較によってその質量を正確に測定することができる。このため、測定用試料としては、質量が約1 kgのシリコン単結晶球体がいられる。図2は産総研が所有する質量約1 kgのシリコン単結晶球体である。直径は約93.6 mmであり、その真球度（最大直径と最小直径の差）は83 nmである。

また、自然界のシリコンには同位体 ^{28}Si 、 ^{29}Si 、 ^{30}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¹⁹⁾。

2003年、産総研は図2のシリコン単結晶球体を用い、アボガドロ定数を当時の世界最高精度である 2×10^{-7} で測定することに成功した²⁰⁾。ただし、この精度は国際キログラム原器の質量の長期安定性より一桁大きいものであった。ボトルネックとなったのはモル質量測定であり、その精度を飛躍的に高めるためには、それまで用いてきた自然界に存在するシリコン結晶ではなく、人工的に ^{28}Si だけを濃縮したシリコン結晶を用いる必要があった。そこで海外の7つの研究機関と協力して、 ^{28}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定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²¹⁾⁻²³⁾。産総研、BIPM、イタリア計量研究所（Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica, Italy: INRIM）、オーストラリア計量研究所（National Measurement Institute, Australia: NMI-A）、英国物理研究所（National Physical Laboratory, UK: NPL）、米国標準技術研究所（National Institute of Standards and Technologies, USA:



図3 1 kg ^{28}Si 単結晶球体：アボガドロ定数高精度測定のためにアボガドロ国際プロジェクトによって製作された。1個あたりの製造費用は約1億円である。

NIST)、ドイツ物理工学研究所 (Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Germany: PTB)、標準物質計測研究所 (Institute for Reference Materials and Measurements, EU: 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。産総研は、特に、シリコン単結晶球体体積測定において主導的な役割を果たした。

アボガドロ国際プロジェクトでは、 ^{28}Si の存在割合を 99.99 % にまで高めた ^{28}Si 単結晶を 5 kg 作成された²³⁾。AVO28 と名付けられたこの ^{28}Si 単結晶から研磨された直径 94 mm、質量 1 kg の球体を図 3 に示す。この球体の体積と質量を産総研、PTB、BIPM で測定した。

6.1 シリコン球体体積測定

6.1.1 レーザー干渉計

図 4 は、この球体の体積を測定するために産総研の

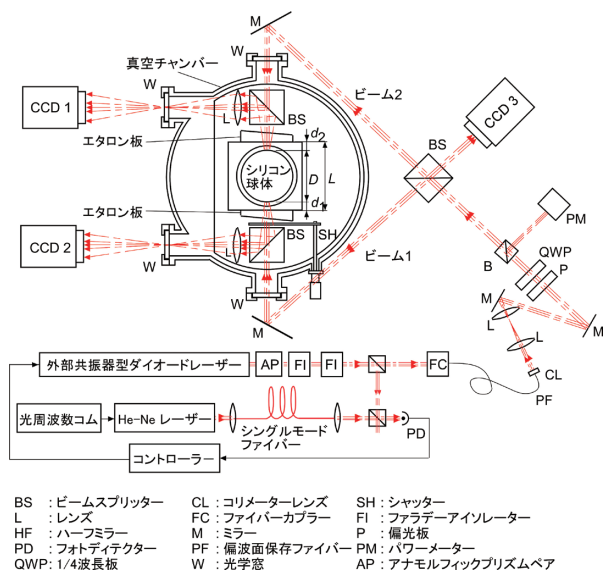
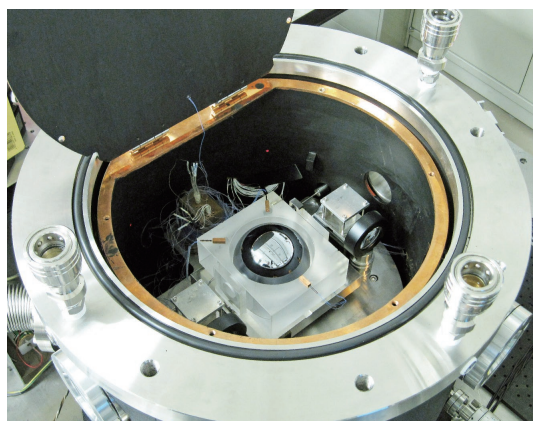


図 4 レーザーの光周波数精密制御によってシリコン球体の直径をサブナノメートルの精度で計測するレーザー干渉計 (上図) とそのブロック図 (下図)

倉本らによって開発されたレーザー干渉計を示す^{24)–29)}。球体は二枚の石英ガラス製エタロン板とスペーサーからなるエタロン (図 5) 内に置かれる。レーザー光はエタロン板を介して球体に照射され、球体とエタロン板から反射したレーザー光によって同心円状の干渉縞が形成される。この干渉縞を CCD1 と CCD2 で撮像・解析することで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。干渉縞の解析には、光源である外部共振器型ダイオードレーザーの光周波制御技術を利用した位相シフト法を用いる。また、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くことができる。ビーム 1 をシャッターで遮ることで、機構に設けた穴を通過したビーム 2 の二枚のエタロン板からの反射光によって干渉縞が形成される。この干渉縞を CCD3 で観測し、位相シフト法で解析することでエタロン板の間隔 L を測定する。球体の直径は $D = L - (d_1 + d_2)$ として求められる。位相シフト法の詳細については次節で述べる。球体の下部には方位制御機構があり、球体を回転させることで様々な方位からの直径を測定することができる。

6.1.2 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位相 ϕ は次式で表される²⁴⁾。

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

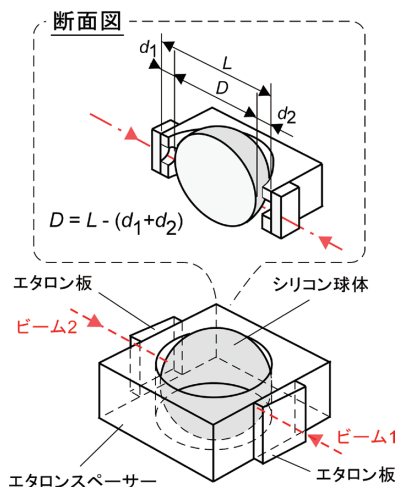


図 5 シリコン球体直径を測定するためのエタロン：二枚の石英ガラス製エタロン板およびスペーサーより構成される。エタロン板はスペーサーにオプティカルコンタクトによって固定されている。

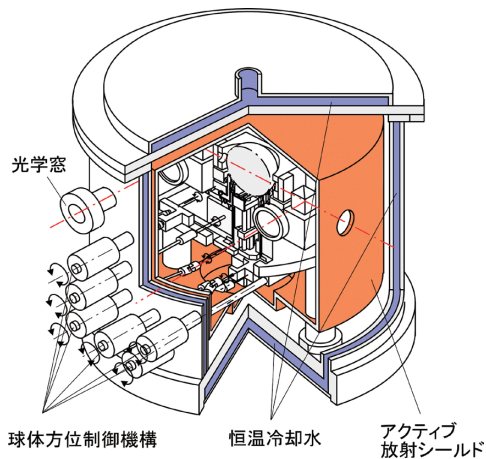


図6 シリコン球体の直径を計測するレーザー干渉計を格納する真空チャンバー：放射シールドの温度を制御することで、球体の温度を制御する^{24),25)}。

それぞれの CCD で決定した位相の 2 次元分布を Zernike 多項式で近似し、その極値から L , d_1 , d_2 を求める²⁴⁾。

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。このために開発した光周波数チューニングシステムを図 4 の下図に示す²⁷⁾。このシステムでは、長さの国家計量標準として産総研で維持・管理されている光周波数コム^{30),31)}を光周波数標準として用いている。この光周波数コムに位相ロックされた He-Ne レーザーからのビームが約 40 m のファイバーによってレーザー干渉計に送られる。このビームとのビート信号を計測・制御することで、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 7×10^{-11} の相対不確かさに相当する。精密直径測定技術はこのように極めて高い精度の光周波数制御技術に支えられている。

6.1.3 球体温度測定

シリコン結晶は室温において約 $3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ の熱膨張係数をもつ。このため、球体の直径を高精度に測定するためには、球体の温度を一定に保ち、できるだけ小さな不確かさでその温度を測定する必要がある。図 6 は球体およびエタロンなどを格納する真空チャンバーを示す。体積測定は 20 °C で実施し、真空チャンバーの側面と上下面には 20 °C からわずかに低い温度に保った冷却水を循環させる。真空チャンバー内部には銅製のアクティブ放射シールドが備えられている。放射シールドの側面および上下面にはフィルムヒーターおよび温度計が組み込まれている。ヒーターに印可する電流をアクティブに制御し、放射シールドの温度を 20 °C に保つことで、球体の温度も 20 °C に制御できる。図 4 に示すように、放

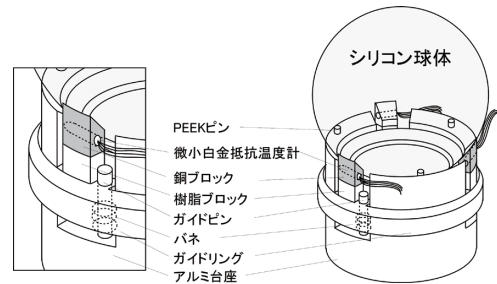


図7 球体温度計測システム：ITS-90 に準拠して校正された微小白金抵抗温度計を挿入した銅ブロックが、球体に弱く押しつけられている^{24),25)}。

射シールド内部は球体と放射シールドとの熱交換を高めるために黒く塗装されている。

図 7 は球体の下部に設置した球体温度測定システムを示す。球体は 3 本の PEEK 製のピンによって支持され、微小白金抵抗温度計 (直径 2 mm、長さ 15 mm) を挿入した 3 つの小型の銅ブロックが非常に弱い力で球体に接触している。銅ブロック表面は、球体表面が温度測定中に傷つくことを防ぐために PEEK でコーティングされている。微小白金抵抗温度計は、国際温度目盛 (ITS-90) の温度定点 (水の三重点、ガリウムの融点) を実現した定点セルで直接校正することができ³²⁾、球体温度制御用アクティブ放射シールドと組み合わせることで 0.0006 °C の不確かさで球体の温度を測定することができる。

式 (1) によってアボガドロ定数を求めるためには、同一の温度における格子定数と球体体積が必要である。球体体積は産総研と PTB で、格子定数は INRIM で測定され、各測定で用いられている温度計は各研究所で ITS-90 に準拠して校正されている。アボガドロ国際プロジェクトでは、これらの温度計を PTB に集め、それらのノンユニークネスがアボガドロ定数測定に及ぼす影響を検討した³³⁾。各温度計は同一の温度定点セルで校正された後、20 °C に制御された恒温槽に挿入され、温度測定値の差が評価された。三本の温度計による測定値の差の標準偏差は 52 μK であった。このばらつきのアボガドロ定数測定の不確かさへの相対寄与は 5.6×10^{-10} であり、無視できるほど小さい。

6.1.4 球体体積測定

図 8 に 2 個の ^{28}Si 単結晶球体について様々な方位から実施した直径測定の結果を示す。球体表面にほぼ均一に分布する約 2000 方位から測定を実施し、平均直径から球体体積を 2.0×10^{-8} の相対標準不確かさで決定した。この不確かさは直径測定精度に換算すると 0.6 nm である。図 1 に示した単位格子の一辺の長さ、すなわち、格子定数は約 0.5 nm である。つまり、原子間距離レベルの精度で約 94 μm の球体直径を測

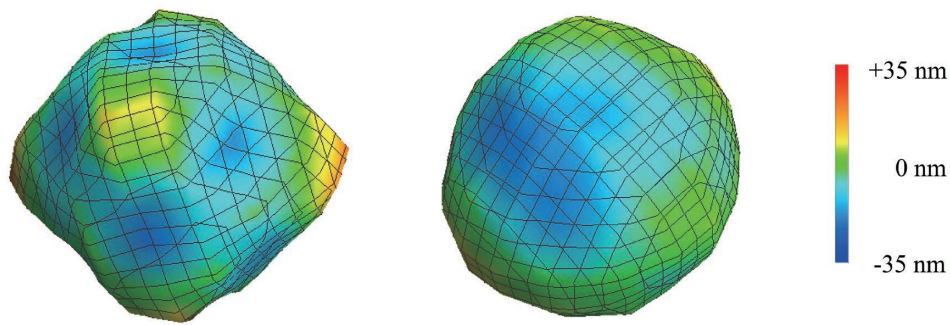


図8 様々な方位からの直径測定値を、平均直径からの偏差を強調して描画した球体形状三次元図：平均直径は約94 nmであり、直径の最大値と最小値の差は、一方の球体（左）では69 nm、もう一方の球体（右）では38 nmである²⁸⁾。

定できる。この世界最高レベルの精度での測定の実現には、産総研が独自に開発した高精度な光周波数チューニング技術および球体温度測定技術が大きく貢献した。

球体直径測定用レーザー干渉計の開発はPTBにおいても実施された³⁴⁾。産総研のレーザー干渉計と同様に、光周波数制御にもとづく位相シフト法によって球体直径を測定する。ただし、位相シフト法のアルゴリズムは大きく異なる。また、球面エタロンを用いることで、球を回転させることなく多方位からの直径測定が可能である。図9は二つのレーザー干渉計の測定原理の違いおよび²⁸Si単結晶球体について実施した測定結果の比較を示す。二つレーザー干渉計による測定結果は不確かさの範囲で一致しており、アボガドロ国際プロジェクトにおける球体体積測定の信頼性が極めて高いことを示す。

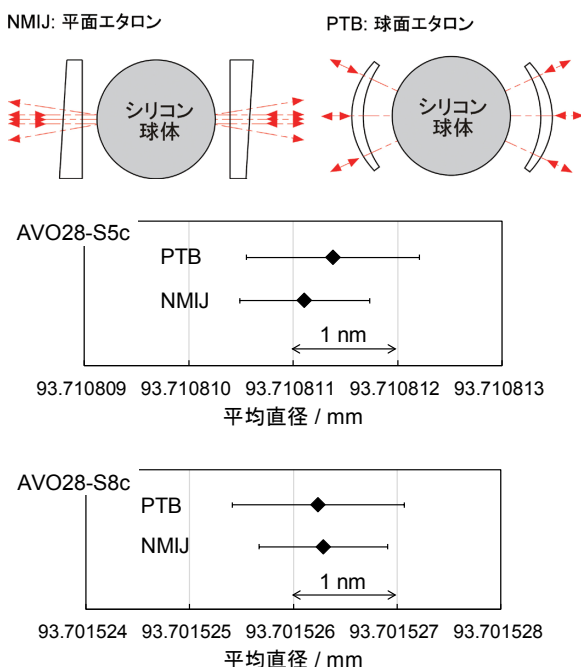


図9 (上) 産総研 (NMIJ) と PTB で開発されたレーザー干渉計の測定原理の比較 (下) 二つのレーザー干渉計で測定された二つの²⁸Si単結晶球体 (AVO28-S5c, AVO28-S8c) の平均直径の比較：データ上のバーは標準不確かさを表す。

アボガドロ定数の精密測定を目的とするシリコン球体体積測定用レーザー干渉計の開発は、INRIM、NMI-A、韓国標準科学研究所 (Korean Reserach Institute of Standards and Science: KRISS)、中国計量科学研究院 (National Metrology Insituite, China: NIM) でも行われたが、国際キログラム原器の質量の長期安定性である 5×10^{-8} をしのぐ精度での体積測定に成功したのは、産総研とPTBのみであった。

6.2 球体質量測定

産総研では真空天びんを用いて²⁸Si単結晶球体の質量を測定した。球体の質量はほぼ1 kgであり、我が国の質量の国家標準であった日本国キログラム原器を基準として値付けされた1 kg ステンレス基準分銅の質量と直接比較された。²⁸Si単結晶球体とステンレス分銅の質量はほぼ一緒であるが、材質が異なるためそれらの体積は大きく異なる。このため、空气中で測定を実施した場合、この二つの物体への空気浮力の影響の差を評価する必要があるが、その厳密な評価は簡単ではない。真空天びんによって質量比較を真空条件下で実施することで、空気浮力の影響を評価する必要がなく、球体質量を6 μg、相対値にすると 6×10^{-9} という非常に高い精度で測定することができた³⁵⁾。またBIPMは2013年から2015年にかけて国際キログラム原器を基準として、各国の白金イリジウム分銅の臨時校正 (Extraordinary Calibrations) を実施した。日本国キログラム原器の国際キログラム原器へのトレーサビリティは、この臨時校正によって確保されている³⁶⁾。

6.3 球体表面分析

シリコン球体表面は、酸化膜などからなる厚さ数 nm の表面層に覆われている (図10)。式 (1) を用いて正確にアボガドロ定数を求めるためには、表面層を除く、シリコン原子だけからなる部分 (シリコンコア) の質量と体積を決定する必要がある。そこで、アボガドロ国際プロジェクトでは、分光エリブソメトリー、X線反射率法、X線蛍

光分析法などの複数の表面分析技術を用いて²⁸Si単結晶球体表面に存在する物質の化学組成、厚さ、質量などを評価した³⁷⁾。産総研では、X線光電子分光法と分光エリプソメトリーによる球体表面分析システムを開発した(図11)^{38),39)}。いずれの装置もシリコン球体の回転機構を備え、球体の全表面を分析できる。このシステムにより、球体表面層の組成を決定し、さらに球体表面層の厚さを0.1 nmの精度で測定した。6.2と6.3で解説した球体の質量と体積の測定結果を表面層分析結果で補正し、シリコンコアの質量と体積を決定した⁴⁰⁾。

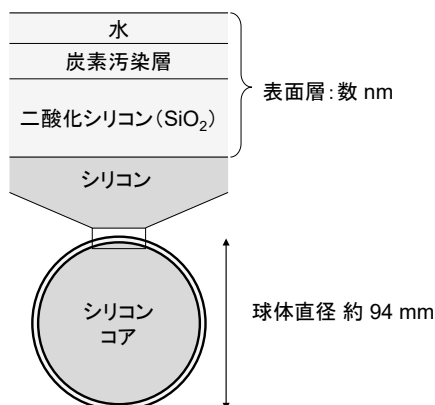


図10 真空中での²⁸Si単結晶球体表面層モデル：表面層は化学吸着水層、炭素汚染層、SiO₂層などからなる⁴⁰⁾。

6.4 モル質量測定

自然体同位体比シリコン結晶のモル質量を求めるために、IRMMはシリコン結晶を多段階の化学処理によってSiF₄ガスに変換し、ガス質量分析計を用いて3種類の安定同位体、²⁸Si、²⁹Si、³⁰Siの存在比を測定していた⁴¹⁾。しかしモル質量測定の精度は 2.4×10^{-7} と国際キログラム原器の質量の長期安定性と比べて一桁大きく、基礎物理定数によるキログラムの定義改定を実現するためのボトルネックとなっていた。アボガドロ国際プロジェクトによる²⁸Si同位体濃縮結晶の製作をうけ、PTBでは多重検出器誘導結合プラズマICP質量分析計を用いたモル質量測定を実施した⁴²⁾。この手法では、シリコン結晶を水酸化テトラメチルアンモニウムなどの溶媒に溶かすだけでなく、自然同位体比のシリコンが混入するリスクが前出のガス質量分析法と比べて極めて低い。さらに²⁸Siの存在比が99.99%以上に高められた特殊な結晶の測定に適した新たな同位体希釈分析法が開発された。この方法では²⁸Siの存在比を直接測定するのではなく、微量成分である²⁹Siと³⁰Siを測定し、それ以外の同位体を²⁸Siとすることでモル質量を求めた。これらの改良によってモル質量の相対標準不確かさは 4.3×10^{-9} にまで向上した。同様の測定は産総研⁴³⁾およびNIST⁴⁴⁾でも実施され、3つの研究機関の測定値は不確かさの範囲で一致した。

6.5 格子定数測定

²⁸Si単結晶の格子定数の測定はINRIMで実施された。X線干渉計を用い、光の波長を基準として 1.8×10^{-9} の相対不確かさで格子定数が測定された¹⁹⁾。また産総研では、結晶内での格子定数の分布を高エネルギー加速器研究機構に設置した自己参照型格子比較器によって評価した⁴⁵⁾。

6.6 アボガドロ定数の決定

これまでに、²⁸Si同位体濃縮単結晶を用いた測定に基づき、次の4つのアボガドロ定数の値が報告されている。

2011年、アボガドロ国際プロジェクトは²⁸Si同位体濃縮結晶(AVO28)を用いて求めた最初のアボガドロ定数の値を報告した²³⁾。測定にはAVO28から研磨された二つの球体、AVO28-S5およびAVO28-S8、が用いられ、この球体の体積、質量、表面、格子定数、モル質量が評価された。2013年から2015年にかけてBIPMで実施された各国キログラム原器の臨時校正の結果をうけ、その値は次のように更新された⁴⁶⁾。

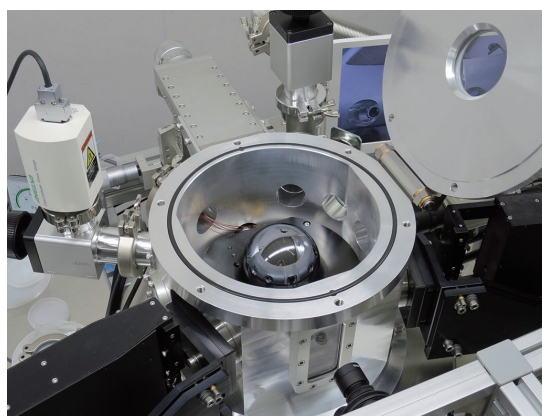
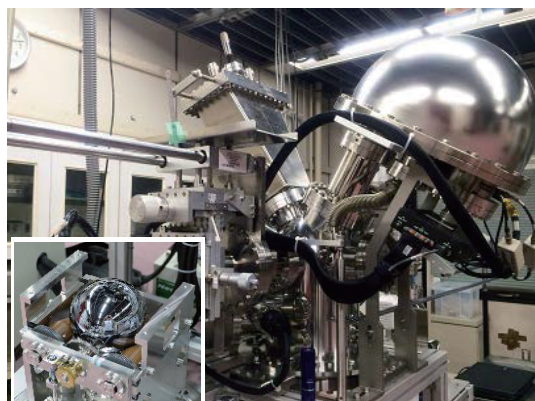


図11 産総研で開発したシリコン単結晶球体表面分析用X線光電子分光法システム(上)と分光エリプソメーター(下)：いずれの装置も球体回転機構を備え、球体全表面を分析できる。またX線反射率法により値付けされた膜厚標準物質で校正することで、国家計量標準にトレーサブルな表面分析が可能である^{38),39)}。

$$N_A \text{ (IAC-11)} = 6.022\,140\,99(18) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (3)$$

測定の相対標準不確かさは 3.0×10^{-8} である。測定精度は自然同位体比のシリコン結晶を用いた場合と比較して一桁向上し、国際キログラム原器の長期安定性を上回った。ただし、二つの球体の表面は銅やニッケルによって汚染されており、表面層の質量を高い精度で決定することができなかった。この球体表面の金属汚染が、アボガドロ定数測定の主要な不確かさ要因の一つであった。

これを受けてアボガドロ国際プロジェクトでは、二つの球体を再研磨し、表面の金属汚染を取り除いた。さらに、再研磨後の球体、AVO28-S5c と AVO28-S8c、を用いて、より高精度な測定を実施し、次の値を 2015 年に報告している⁴⁶⁾。

$$N_A \text{ (IAC-15)} = 6.022\,140\,76(12) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (4)$$

相対標準不確かさは 2.0×10^{-8} にまで向上した。

上述の二つの値の測定後に、X 線光電子分光法を用いた表面分析システム (図 11) が産総研で開発された。これをうけて、産総研は AVO28-S5c の体積、質量、表面の評価を新たに単独で実施し、2017 年に次の値を報告した⁴⁰⁾。

$$N_A \text{ (NMIJ-17)} = 6.022\,140\,84(15) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (5)$$

この値を求めるための主要な測定を産総研が単独で実施したことから、データ名には著者が所属する産総研計量標準総合センターの英語名の略称である NMIJ が用いられている。なお、格子定数、モル質量などには、 N_A (IAC-15) を決定する際にアボガドロ国際プロジェクトで測定された値が用いられた。

一方、PTB は AVO28 よりも ^{28}Si 濃縮度の高い結晶 (Si28-23Pr11) を独自に入手し⁴⁷⁾、2 つの球体、Si28kg01a および Si28kg01b を製作した。PTB と産総研でこの新たな結晶についての測定が実施され、次の値が 2017 年に報告された⁴⁸⁾。

$$N_A \text{ (IAC-17)} = 6.022\,140\,526(70) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (6)$$

相対標準不確かさは 1.2×10^{-8} にまで向上した。

またアボガドロ国際プロジェクトは、 N_A (IAC-11)、 N_A (IAC-15)、 N_A (NMIJ-17) の導出に用いたモル質量と格子定数を最新の測定に基づき補正した。これを受けて、2018 年に 3 つの N_A の値は次のように補正された⁴⁹⁾。

$$N_A \text{ (IAC-11)} = 6.022\,140\,95(18) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (7)$$

$$N_A \text{ (IAC-15)} = 6.022\,140\,70(12) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (8)$$

$$N_A \text{ (NMIJ-17)} = 6.022\,140\,78(15) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (9)$$

7 プランク定数に基づくキログラムの定義改定案

キログラムの新たな定義案としては、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、光子のエネルギーと質量を関連づけるプランク定数にもとづくものも検討されていた¹³⁾。キップルバランス法はプランク定数を実験的に直接決定する手法である。この方法では、主に電気的な測定から、ジョセフソン効果と量子ホール効果に基づいてプランク定数を測定する。カナダ国立研究機構 (National Research Council, Canada: NRC) はこの方法を用いて 1.0×10^{-8} の相対不確かさでプランク定数を 2017 年に決定している⁵⁰⁾。NIST、フランス計量研究所 (Laboratoire National de Métrologie et d'Essais, France: LNE) などでも開発が進んでいる。キップルバランス法の詳細については、本書の質量にかかる解説を参照いただきたい。

キログラムの定義を改定する上で、アボガドロ定数 N_A とプランク定数 h のどちらかをを用いて表現すべきなのか議論されてきたが、両者の間には次の厳密な関係が成立する。

$$N_A h = \frac{cM(e)\alpha^2}{2R_\infty} \quad (10)$$

ここで、 $M(e)$ は電子のモル質量、 α は微細構造定数、 R_∞ はリュードベリ定数、 c は真空中の光速である。左辺の N_A と h の積はモルプランク定数とよばれ、 4.5×10^{-10} の相対標準不確かさで求められている⁵¹⁾。この不確かさは、これまで紹介してきた h や N_A の測定の不確かさと較べて十分に小さく、原理的にはどちらの定数を用いても矛盾なくキログラムの定義を改定することが可能であった。ただし、プランク定数を基準とした方が特に電気標準において利便性が高い。このため、2011 年に開催された第 24 回国際度量衡総会において、国際キログラム原器を将来廃止し、プランク定数を不確かさのない固定された値とし、キログラムの定義を改定する方針が決議された⁵²⁾。一方、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モルの定義を改定する方針も決議された。

8 モルの新しい定義の基準となるアボガドロ定数の決定

2014 年に開催された第 25 回国際度量衡総会では、モルおよびキログラムの定義の改定にかかる審議を 2018 年に開催される第 26 回国際度量衡総会で実施できるよう各国の国家計量標準機関が準備を進めることが提案された⁵³⁾。審議の結果、定義改定前後の整合性を示す実験データが順調に揃うことを条件に、

この提案は承認された。2015年に開催された第104回国際度量衡委員会では、定義の改定に必要な基礎物理定数の決定に際し、2017年7月1日までに論文としてアクセプトされたデータのみを対象とすることが決議された⁵³⁾。この締切までに報告されたデータを用いた新たな定義の基準となる基礎物理定数の決定は、科学技術データ委員会 (CODATA) によって実施された⁵⁴⁾。

図12および表1に、CODATAによる新たなモルの定義の基準となるアボガドロ定数の決定に貢献した8個のデータを示す。8個のうち、4つが7章で紹介したX線結晶密度法によって決定されたアボガドロ定数であり、残りの4つがキップルバランス法によってされたプランク定数から式(10)によって導出されたアボガドロ定数である。二つの異なる方法によって測定されたアボガドロ定数は良く一致した。CODATAはこれら8つの高精度な測定値の重み付き平均として、次のアボガドロ定数の調整値を決定した。

$$N_A (\text{CODATA 2017}) = 6.022\,140\,758(62) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (11)$$

さらに同じ8個のデータを用いて、次のプランク定数の調整値を決定した。

$$h (\text{CODATA 2017}) = 6.626\,070\,150(69) \times 10^{-34} \text{ J s} \quad (12)$$

これらの調整値の相対不確かさは 1.0×10^{-8} であり、1 kg に換算すると 10 μg である。これは、国際キログラム原器の質量の長期安定性である 50 μg を大きく凌いだ。

9 モルの新しい定義

2018年11月に開催された第26回国際度量衡総会では、上述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モルとキログラムの定義への移行が

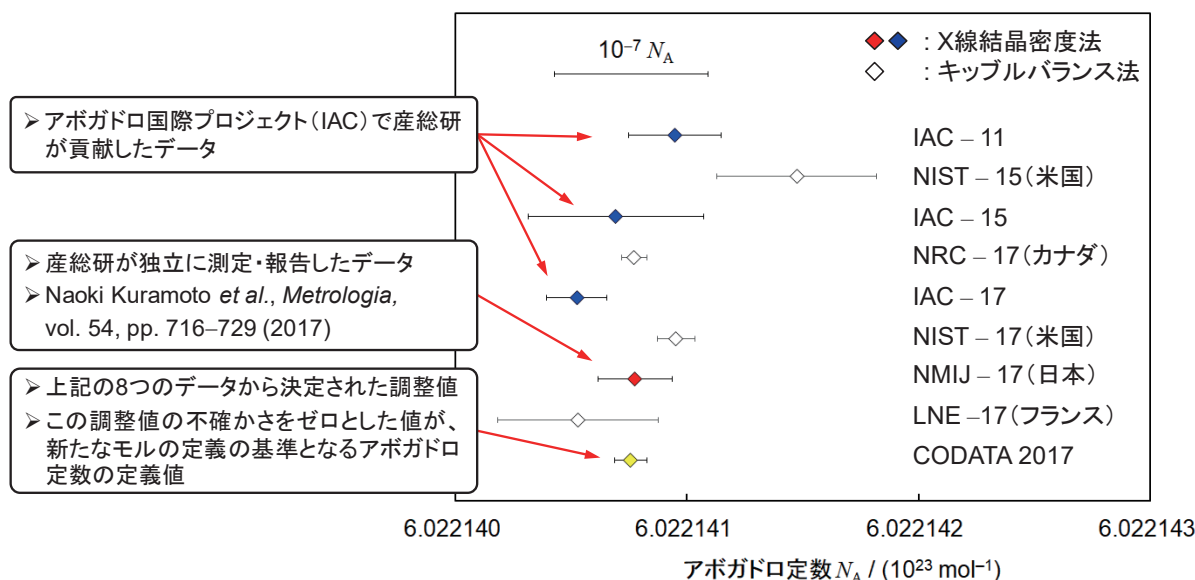


図12 CODATAによるアボガドロ定数の調整値決定に採用された8つの測定結果：調整値 (CODATA 2017) の不確かさをゼロとした値が、現在のモルの定義に使われている定義値である。

表1 CODATA2017特別調整におけるプランク定数 h およびアボガドロ定数 N_A の決定に採用されたデータ⁵⁴⁾: h と N_A は式(10)によって換算可能である。このため、 h と N_A の調整値の決定のいずれにも、これら8つのデータの全てが用いられた。

報告論文(出版年)	データID	測定を実施した研究機関	量	値	相対標準不確かさ
Schlamminger <i>et al.</i> (2015) ⁵⁵⁾	NIST-15	米国標準技術研究所	h	$6.626\,069\,36(38) \times 10^{-34} \text{ J s}$	5.7×10^{-8}
Wood <i>et al.</i> (2017) ⁵⁰⁾	NRC-17	カナダ国立研究機構	h	$6.626\,070\,133(60) \times 10^{-34} \text{ J s}$	9.1×10^{-9}
Haddad <i>et al.</i> (2017) ⁵⁶⁾	NIST-17	米国標準技術研究所	h	$6.626\,069\,934(88) \times 10^{-34} \text{ J s}$	1.3×10^{-8}
Thomas <i>et al.</i> (2017) ⁵⁷⁾	LNE-17	フランス計量研究所	h	$6.626\,070\,40(38) \times 10^{-34} \text{ J s}$	5.7×10^{-8}
Azuma <i>et al.</i> (2015) ⁴⁶⁾	IAC-11	アボガドロ国際プロジェクト	N_A	$6.022\,140\,95(18) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	3.0×10^{-8}
Azuma <i>et al.</i> (2015) ⁴⁶⁾	IAC-15	アボガドロ国際プロジェクト	N_A	$6.022\,140\,70(12) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	2.0×10^{-8}
Bartl <i>et al.</i> (2017) ⁴⁸⁾	IAC-17	アボガドロ国際プロジェクト	N_A	$6.022\,140\,526(70) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	1.2×10^{-8}
Kuramoto <i>et al.</i> (2017) ⁴⁰⁾	NMIJ-17	産業技術総合研究所	N_A	$6.022\,140\,78(15) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	2.4×10^{-8}

承認された。世界各国の多くの研究者の努力によって、二つの SI 基本単位の定義は次のような基礎物理定数にもとづくものへと改定されたのである。

- ・モルは、物質の単位であり、1 モルには、厳密に $6.022\,140\,76 \times 10^{23}$ の要素粒子が含まれる。この数は、アボガドロ定数 N_A を単位 mol^{-1} で表したときの数値であり、アボガドロ数と呼ばれる。

- ・キログラムは、質量の単位であり、プランク定数 h を単位 J s で表したときに、その数値を $6.626\,070\,15 \times 10^{-34}$ と定めることによって定義される。

新たな定義の基準となる定義値の決定に使用された 8 つのデータのうち、産総研は 4 つの値の測定に貢献した。またそのうちの 1 つは産総研がほぼ独立に測定したものである。表 1 に日本人の名前 (Kuramoto *et al.* および Azuma *et al.*) および日本の研究機関の名前 (NMIJ: 産総研 計量標準総合センター) が掲載されていることから明らかなように、我が国の研究成果はキログラムとモルと二つの単位の定義改定に直接大きく貢献した。特に、6.1 で紹介したシリコン単結晶球体直径測定には、世界各国の国家計量標準機関が取り組んできたが、原子レベルの精度での測定に成功し、モルとキログラムの定義改定実施に決定的な役割を果たすことができたのは産総研とドイツ物理学研究所のみであった。産総研による約 130 年ぶりとなるキログラムの定義改定および約 50 年ぶりとなるモルの定義改定への貢献は、正に歴史的な快挙である⁵⁸⁾。

10 定義改定の影響

炭素 12 に基づく定義から、現行のアボガドロ定数を基準とする定義への改定は物理学や化学にどのような影響をもたらしたのだろうか。4 章で紹介した原子量は今回のモルの定義改定の影響を受けておらず、その値は変動していない。例えば、 ^{12}C の原子量は、現在でも厳密に 12 (不確かさはゼロ) である。ただし、原子量からモル質量を算出する際の変換係数「モル質量定数 M_u 」は定義改定の影響を受けたことに注意してほしい。例えば ^{12}C については次式が成立する。

$$M(^{12}\text{C}) = A_r(^{12}\text{C}) \times M_u \quad (13)$$

ここで $A_r(^{12}\text{C})$ と $M(^{12}\text{C})$ はそれぞれ ^{12}C の原子量とモル質量である。以前の定義の下では、 M_u は厳密に 1 g mol^{-1} と定義され、 ^{12}C のモル質量 $M(^{12}\text{C})$ は厳密に 12 g mol^{-1} であった。一方、(10) 式から、現行の定

義における M_u は次式で与えられる。

$$M_u = \frac{2N_A h}{c} \frac{R_\infty}{\alpha^2 A_r(\text{e})} \quad (14)$$

微細構造定数 α 、リュードベリ定数 R_∞ 、電子の原子量 $A_r(\text{e})$ は実験的に測定される量であり、それらの測定値に応じて M_u も変化する。定義改定直後の現時点では、その値は依然として 1 g mol^{-1} であるが、 4.5×10^{-10} の相対不確かさをもつ^{9),59)}。このため、 $M(^{12}\text{C})$ は定義改定前のように厳密に 12 g mol^{-1} ではなく、 4.5×10^{-10} の相対不確かさをもつ。他の多くの核種の相対原子量は 10^{-11} レベルの相対不確かさで求められており⁶⁰⁾、それらのモル質量の不確かさも、僅かではあるが定義改定のために増加した。ただし、その増加の程度は非常に小さく、ほとんどの化学計測や 3 章で記述したモルの実現においては無視できる^{9),59)}。

11 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、要素粒子の個数に基づく直接的でわかりやすいものとなった。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で「モル」を実現することが可能であり^{9),59)}、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。原子数の計測にもとづくモルの実現を可能とした今回の定義改定が、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。

参考文献

- 1) 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)
- 2) 倉本直樹: キログラムとモルの新しい定義, ぶんせき, 193/200 (2019)
<http://www.jsac.or.jp/bunseki/pdf/bunseki2019/201905p193.pdf> (2020 年 1 月 17 日確認)
- 3) 倉本直樹: 物質量 (mol) についての基礎解説と最新動向, 計測と制御, **53**, 368/373 (2014)
- 4) 大西寛: モルの過去と現在, 化学史研究, **29**, 254/259 (2002)
- 5) 朽津耕三, 田中充: アボガドロ定数, 化学と教育, **46**, 636/640 (1998)
- 6) 西條俊美, 物理定数とはなにか, 講談社 (1999)
- 7) 沼田雅彦: 標準物質の話, ペトロテック, **36**, (4), 307/311 (2013)
- 8) NMIJ 認証標準物質: 計量標準総合センターホームページ
<https://www.nmij.jp/service/C/>
- 9) Consultative Committee for Amount of Substance –

- Metrology in Chemistry and Biology (CCQM), Mise en pratique for the definition of the mole in the SI, <https://www.bipm.org/utis/en/pdf/si-mep/SI-App2-mole.pdf>
- 10) 卜部吉庸, 化学I・IIの新研究, 三省堂 (2005)
 - 11) 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)
 - 12) 斎藤信房: 原子量の基準 ^{12}C , 化学教育, **15**, 376/378 (1967)
 - 13) 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**, 24/32 (2013)
 - 14) 臼田孝: 新しい1キログラムの測り方, 講談社 (2018)
 - 15) 倉本直樹: キログラムの新しい定義 –さらばキログラム原器–, 化学と工業, **32/33** (2019)
 - 16) 倉本直樹: プランク定数にもとづくキログラムの新しい定義を導いた計測技術, 電気学会誌, **139**, 348/351 (2019)
 - 17) 倉本直樹: 基礎物理定数に基づくキログラムとモルの新たな定義 –さらばキログラム原器–, 計測と制御, **58**, 330/335 (2019)
 - 18) 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**, 141/148 (2010)
 - 19) E. Massa *et al.*: A more accurate measurement of the ^{28}Si lattice parameter, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **44**, 031208 (2015)
 - 20) 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)
 - 21) P. Becker *et al.*: Large-scale production of highly enriched ^{28}Si for the precise determination of the Avogadro constant, *Meas. Sci. Technol.*, **17**, 1854/1860 (2006)
 - 22) B. Andreas *et al.*: Determination of the Avogadro constant by counting the atoms in a ^{28}Si crystal, *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 030801 (2011)
 - 23) B. Andreas *et al.*: Counting the atoms in a ^{28}Si crystal for a new kilogram definition, *Metrologia*, **48**, S1/S13 (2011)
 - 24) N. Kuramoto, K. Fujii and K. Yamazawa: Volume measurements of ^{28}Si spheres using an interferometer with a flat etalon to determine the Avogadro constant, *Metrologia*, **48**, S83/S95 (2011)
 - 25) N. Kuramoto and K. Fujii: Improvement in the volume determination for Si spheres with an optical frequency tuning, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **58**, 915/918 (2009)
 - 26) N. Kuramoto *et al.*: Volume measurement of a ^{28}Si -enriched sphere for a determination of the Avogadro constant at NMIJ, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **68**, 1913/1920 (2019)
 - 27) N. Kuramoto *et al.*: Improvements to the volume measurement of ^{28}Si spheres to determine the Avogadro constant, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **64**, 1650/1656 (2015)
 - 28) N. Kuramoto *et al.*: Volume measurements of ^{28}Si -enriched spheres using an improved optical interferometer for the determination of the Avogadro constant, *Metrologia*, **54**, 193/203 (2017)
 - 29) N. Kuramoto *et al.*: Realization of the kilogram based on the Planck constant at NMIJ, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **66**, 1267/1274 (2017)
 - 30) H. Inaba *et al.*: Long-term measurement of optical frequencies using a simple, robust and low-noise fiber based frequency comb, *Optics Express*, **14**, 5223/5231 (2006).
 - 31) H. Inaba *et al.*: Frequency measurement capability of a fiber-based frequency comb at 633 nm, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **58**, 1234/1240 (2009).
 - 32) K. Yamazawa *et al.*: Evaluation of small-seized platinum resistance thermometers with ITS-90 characteristics, *Int. J. Thermophys.*, **32**, 2397/2408 (2011).
 - 33) E. Massa *et al.*: Accuracy of temperature measurement of the Avogadro-project, in *CPEM2018 Digest*, Paris, France, 2018.
 - 34) A. Nicolaus *et al.*: Volume determination of two spheres of the new ^{28}Si crystals of PTB, *Metrologia*, **54**, 512/515 (2017)
 - 35) S. Mizushima *et al.*: Mass measurement of 1-kg silicon spheres for determination of the Avogadro and Planck constants, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **66**, 1527/1532 (2017)
 - 36) S. Mizushima and K. Fujii: Establishment of the platinum-iridium kilogram mass standards at NMIJ after the extraordinary calibrations, *Metrologia*, **53**, 787/799 (2016)
 - 37) I. Busch *et al.*: Surface layer determination for the Si sphere of the Avogadro project, *Metrologia*, **48**, S62/S82 (2011)
 - 38) L. Zhang *et al.*: Thickness measurements of oxide and carbonaceous layer on a ^{28}Si sphere by using XPS, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **66**, 1297/1303 (2017)
 - 39) K. Fujita *et al.*: Surface layer analysis of a ^{28}Si -enriched sphere both in vacuum and in air by ellipsometry, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **66**, 1283/1288 (2017)
 - 40) N. Kuramoto *et al.*: Determination of the Avogadro constant by the XRCD method using a ^{28}Si -enriched sphere, *Metrologia*, **54**, 716/729 (2017)
 - 41) S. Valkiers *et al.*: Si Primary standards for the calibration of ion-current ratios in the molar-mass measurement of natural Si single crystals, *Metrologia*, **48**, S26/S31 (2011)
 - 42) A. Pramann *et al.*: Molar mass of silicon highly enriched in ^{28}Si determined by IDMS, *Metrologia*, **48**, S20/S25 (2011)
 - 43) T. Narukawa *et al.*: Molar-mass measurement of a ^{28}Si -enriched silicon crystal for determination of the Avogadro constant, *Metrologia*, **51**, 161/168 (2014)
 - 44) R. Vocke Jr *et al.*: Absolute silicon molar mass measurements, the Avogadro constant and the redefinition of the kilogram, *Metrologia*, **51**, 361/375 (2014)
 - 45) A. Waseda *et al.*: Homogeneity characterization of lattice spacing of silicon single crystals, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **64**, 1692/1695 (2015)
 - 46) Y. Azuma *et al.*: Improved measurement results for the Avogadro constant using a ^{28}Si -enriched crystal, *Metrologia*, **52**, 360/375 (2015)
 - 47) N. Abrosimov *et al.*: A new generation of 99.9995 enriched ^{28}Si single crystals for the determination of Avogadro's constant, *Metrologia*, **54**, 599/609 (2017)
 - 48) G. Bartl *et al.*: A new ^{28}Si single crystal: counting the atoms for the new kilogram definition, *Metrologia*, **54**, 693/715 (2017)
 - 49) K. Fujii *et al.*: Avogadro constant measurements using

- enriched ^{28}Si monocrystals, *Metrologia*, **55**, L1/L4 (2018)
- 50) B. Wood *et al.*: A summary of the Planck constant determinations using the NRC Kibble balance, *Metrologia*, **54**, 399/409 (2017)
- 51) P. J. Mohr *et al.*: CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2014, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **45**, 043102 (2016)
- 52) 田中充: 国際単位系 (SI) 改定の方向性, 産総研 Today, **12**, 23 (2012)
https://www.aist.go.jp/Portals/0/resource_images/aist_j/aistinfo/aist_today/vol12_01/vol12_01_p23.pdf
- 53) 臼田孝: 第 25 回国際度量衡総会, 産総研 Today, **15**, 20 (2015)
https://www.aist.go.jp/Portals/0/resource_images/aist_j/aistinfo/aist_today/vol15_01/vol15_01_p20.pdf
- 54) D. B. Newell *et al.*: The CODATA 2017 values of h , e , k , and N_A for the revision of the SI, *Metrologia*, **55**, L13/L16 (2018)
- 55) S. Schlamminger *et al.*: A summary of the Planck constant measurements using a watt balance with a superconducting solenoid at NIST, *Metrologia*, **52**, L5/L8 (2015)
- 56) D. Haddad *et al.*: Measurements of the Planck constant at the National Institute of Standards and Technology from 2015 to 2017, *Metrologia*, **54**, 633/641 (2017)
- 57) M. Thomas *et al.*: A determination of the Planck constant using the LNE Kibble balance in air, *Metrologia*, **54**, 468/480 (2017)
- 58) 産業技術総合研究所 質量標準研究グループホームページ
<https://unit.aist.go.jp/riem/mass-std/> (2020 年 1 月 16 日確認)
- 59) M. Stock *et al.*: The revision of the SI – the result of three decades of progress in metrology, *Metrologia*, **56**, 022001 (2019)
- 60) P. J. Mohr *et al.*: Data and analysis for the CODATA 2017 special fundamental constants adjustment, *Metrologia*, **55**, 125/146 (2017)