

アボガドロ定数はどこまで求まっているか

アボガドロ定数は自然科学の研究・教育をするうえでもっともよく知られている基礎物理定数の一つであり、質量の定義と密接に関係している。本稿では、現在の質量の定義であるキログラム原器が抱えている問題点に触れ、アボガドロ定数を正確に求めることが今後どのように一般科学分野に活かされていくかについて、最新の研究動向をふまえて紹介する。

日 高 洋

1 はじめに

自然科学の研究・教育において用いられる物理量、それらの単位や計量の標準などは国際的な合意のもとに定義されている。国際度量衡局 (Bureau International des Poids et Mesures: BIPM)、国際純正応用物理連合 (International Unions of Pure and Applied Physics: IUPAP)、国際純正応用化学連合 (International Union of Pure and Applied Chemistry: IUPAC) などの機関が、関連する最新のデータを収集・吟味・評価したうえで改訂等を行い、推奨値として公表している。基礎物理定数の一つであるアボガドロ定数の場合、その改訂は、国際学術連合会議 (International Council of Scientific Unions: ICSU) における科学技術データ委員会 (Committee on Data for Science and Technology: CODATA) に設置された基礎物理定数作業部会 (Task Group on Fundamental Physical Constants) によって実施されている。CODATA は 1969 年に設置され、1973 年に第一回目の基礎物理定数に関する推奨値の公表¹⁾を行って以降、1986 年²⁾、1998 年³⁾、2003 年⁴⁾と 3 回の改訂を行って

いる。CODATA がとりまとめ、改訂している主な物理定数について表 1 にまとめた。

アボガドロ定数は、一般に最もよく知られている物理定数の一つであり、「基底状態にある 0.012 kg の ^{12}C の原子の個数」として定義されており、1 モルの物質に含まれる原子や分子などの数のことを指す。イタリア・トリノ大学のアメデオ・アボガドロは 1811 年、「一定温度、一定圧力、一定体積の気体には、物質の種類によらず、ほぼ同数の原子や分子が含まれる。」という仮説を提唱したが、当時はこれを立証するための実験手段はなく、実際にこの仮説が具体性を持つようになったのは 20 世紀に入ってからである。

アボガドロ定数は、質量の定義に密接に関与している。質量の定義として現在用いられているのは、BIPM に保管されている国際キログラム原器である。同原器は白金イリジウム合金製の分銅であり、1889 年に質量の単位として承認され、100 年以上が経過している。表面に吸着したガスなどの影響により、その質量は徐々に増加するため、定期的に洗浄を行う必要があるが、1988 年に 42 年ぶりに表面洗浄を行ったところ約 60 μg の質

表 1 物理定数に関する CODATA の推奨値の例

物理定数	単 位	1998 年の推奨値 ³⁾	2003 年の推奨値 ⁴⁾
アボガドロ定数	mol^{-1}	$(6.02214199 \pm 0.00000048) \times 10^{23}$	$(6.02214150 \pm 0.00000010) \times 10^{23}$
プランク定数	J s	$(6.62606875 \pm 0.00000052) \times 10^{-34}$	$(6.6260693 \pm 0.0000011) \times 10^{-34}$
ボルツマン定数	J K ⁻¹	$(1.3806503 \pm 0.00000023) \times 10^{-23}$	$(1.3806503 \pm 0.0000018) \times 10^{-23}$
リュードベリ定数	m^{-1}	10973731.568549 \pm 0.000083	10973731.568525 \pm 0.000073
電気素数	C	$(1.60217646 \pm 0.00000006) \times 10^{-19}$	$(1.60217653 \pm 0.00000014) \times 10^{-19}$
万有引力定数	$\text{m}^3\text{kg}^{-1}\text{s}^{-2}$	6.673 \pm 0.010	6.6742 \pm 0.0010
電子質量	kg	$(9.10938188 \pm 0.00000070) \times 10^{-31}$	$(9.1093826 \pm 0.0000016) \times 10^{-31}$

量の減少が確認された⁵⁾。この出来事は、七つのSI基本単位系の中で、唯一人工物で定義されている質量の単位を不偏的なものに置き換えて定義することが、今後重要な課題であることを浮き彫りにした。この国際キログラム原器の相対変動幅は 6×10^{-8} に相当するが、不偏的な定数で置き換えることを考慮した場合、それよりも高い精度で定数を測定する必要が生じる。

アボガドロ定数は、他の基礎物理定数とも密接な関係にあり、例えばプランク定数を用いて求めるなど、その導き方にはいくつかの手法がある。プランク定数との関係については後述する。

アボガドロ定数は、以下の原理に基づいて直接導くことができる。固体物質の密度 (ρ) は質量 (M) を体積 (V) で割れば、 $\rho = M/V$ として求められる。ここで、体積を1モルあたりの体積 (V_m) と考えた場合、それは1個の粒子 (原子もしくは分子) が占める体積 (v) とアボガドロ定数 (N_A) の積で表すことができ、

$$\rho = M/v \cdot N_A \quad \text{つまり、}$$

$$N_A = M/\rho \cdot v \dots\dots\dots(1)$$

このとき、質量 M はモル質量である。単結晶物質を取り扱う場合、 v は格子定数 (a) によって決まる。したがって単結晶物質の格子定数、密度、モル質量を正確に求めることが、アボガドロ定数の精密決定につながることになる。

2 アボガドロ定数の測定結果の推移

アボガドロ定数の精密決定にあたっては、半導体産業の繁栄に伴う技術の高度化による、超高純度シリコン単結晶作製技術の発展に支えられているところが多い。Deslattesらは、シリコン単結晶の密度と原子量測定を行い、光干渉計によって求められた格子定数の値をもとにアボガドロ定数として $N_A = (6.0220943 \pm 0.0000063) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ を得た⁶⁾⁷⁾。

さらに Barnes らは、現在 Si の標準物質として普及している SRM990 について Si 同位体測定を行い、Si の原子量として 28.085526 ± 0.000056 を得た⁸⁾。その後、Si 同位体測定の精密化、シリコン単結晶の密度および格子定数を X 線干渉計、光干渉計から精密に求める試みがなされるようになってから、アボガドロ定数測定値の信頼性がより高まるとともに高精度化につながってきた。特に、ドイツ物理工学研究所 (Physikalisch-Technische Bundesanstalt: PTB) によるシリコン単結晶の格子面間隔と密度の測定、EU 共同研究センター標準物質計測研究所 (Institute for Reference Materials and Measurements: IRMM) による SiF_4 ガスの質量分析から求められた Si 同位体組成をもとに改訂された Si の原子量 28.085382 ± 0.000023 によって、1992年に改訂されたアボガドロ定数 $N_A = (6.0221363 \pm 0.0000066) \times$

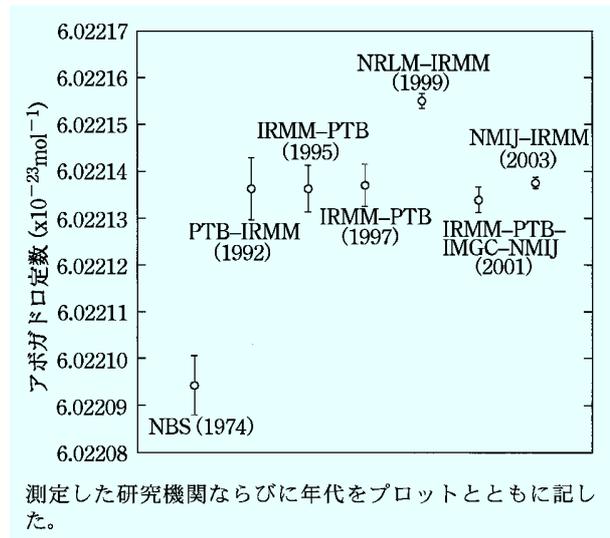


図1 アボガドロ定数の代表的な測定値の推移

10^{23} mol^{-1} の絶対値⁹⁾は、最新に近い値を提示するものであった。図1に1974年以降のアボガドロ定数測定結果の推移を示す。

その後、IRMMにおいてSi同位体測定技術の改良に伴うSi原子量の改訂がなされたことにより、1995年、1997年にアボガドロ定数の再見積もりがなされた¹⁰⁾¹¹⁾。1999年には当時の工業技術院計量研究所がIRMMとの共同により、X線結晶密度法を用いた高精度のデータからの見積もりを行い¹²⁾、さらに2001年にはIRMM、PTBに加え、産業技術総合研究所計測標準研究部門 (National Metrology Institute of Japan: NMIJ) およびイタリアのグスタボ・コロネッティ計測協会 (Istituto di Metrologia “Gustavo Colonnetti”: IMGC) の4研究グループの共同により、17種類のシリコン結晶を厳密に評価し、そのモル体積を正確に求め、 $N_A = (6.0221339 \pm 0.0000027) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ を決定した¹³⁾。

さらに2003年には、NMIJがシリコン単結晶の密度を極めて高い精度で測定可能としたことにより、IRMMとの共同でシリコン結晶のモル質量の高精度測定がなされ、 $N_A = (6.0221375 \pm 0.0000012) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ が見積もられた¹⁴⁾。またNMIJによって新しいアボガドロ定数値が発表された直後、PTBもIRMMと共同でシリコン結晶を使ってアボガドロ定数を測定し、ほぼ等しい値が得られており、NMIJの報告値が信頼性の高いものとしてCODATAから評価されている。

3 X線結晶密度法

アボガドロ定数の精密決定のためにNMIJにて行われたX線結晶密度法とは、シリコン単結晶の密度 (ρ)、格子定数 (原子間距離) (a)、モル質量 (平均原子量) (M) の絶対測定から、定数を決定する方法である。浮遊帯域 (float zoning: FZ) 法にて製造したシリコン単

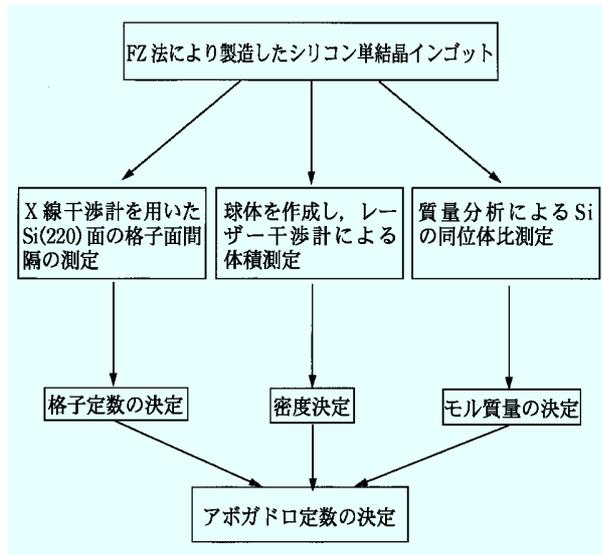


図2 X線結晶密度法によってアボガドロ定数が決定されるまでの一連の過程

結晶のインゴットから、(1)密度測定用の球体の作成、(2)X線干渉計による格子定数測定のための試料の切り出し、(3)モル質量測定のための試料の切り出し、(4)不純物分析のための試料の切り出し、を行っている。アボガドロ定数決定までの一連の操作・測定過程について図2にまとめた。

シリコン結晶を極めて真球に近い球体に研磨する技術の開発、および空気の屈折率の影響を受けない真空中でのシリコン球の密度測定により、固体密度の高精度測定が可能となった。さらに、シリコン結晶の密度差を極めて高い精度で測定できる新しい計測技術として、圧力浮遊法を開発した。その結果、従来、アボガドロ定数を精密に測定する上で問題となっていた結晶中の微小な密度分布を評価することができるようになった。X線干渉計による格子定数の測定については、すでに1997年に成功した。また、シリコンのモル質量(平均原子量)を決めるためには、安定同位体として存在する三つの同位体存在比とその結晶中での分布を精密測定することが必要であるが、これに関してはIRMMの協力を得てシリコン結晶のモル質量(平均原子量)を測定し、2002年に信頼性の高いアボガドロ定数の測定に成功した。それぞれの測定の詳細は以下のとおりである。

3.1 格子定数の測定

単結晶の格子定数は、X線干渉計を用いて測定される。X線干渉計は、1965年にBonseらによって開発された¹⁵⁾。それまで格子定数の測定として行われていたX線回折では、X線の波長を基準とするためにX線波長の不確かからしさよりも小さい測定誤差で格子定数を決定することは不可能であった。これに対し、X線干渉計ではX線の波長ではなく、光の波長を基準にして格

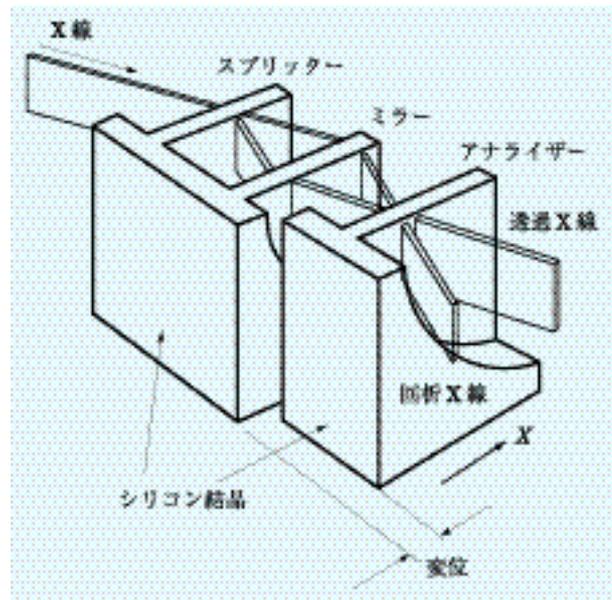


図3 X線干渉計によるシリコン単結晶の格子面間隔測定の実理

子定数を測定することができるようになったため、測定精度に飛躍的な向上が見られるようになった。その測定原理を図3に示す。測定対象となるシリコン結晶からマッシュエンダー干渉計を加工し、アナライザー一部を切り離して走査させた際に透過X線と回折X線の干渉が格子面間隔と同じ周期で起こることを利用する方法である。アナライザー部の変位をX線の強度変化の関数として光波干渉測定することにより、光の波長を基準とした格子面間隔測定が可能となる¹⁶⁾。

シリコン結晶は立方晶であり、格子定数 a の単位格子には平均で8個の原子が含まれる。したがって、式(1)において、 $v = a^3/8$ となる。さらに、実際には面指数(220)のシリコン単結晶の格子面間隔 d_{220} を測定しているが、面指数 (lmn) と格子面間隔 d_{lmn} と格子定数 a の間には $a = \sqrt{l^2 + m^2 + n^2} \cdot d_{lmn}$ の関係があるため、式(1)は、

$$N_A = \frac{8M}{\rho \cdot a^3} = \frac{M}{\rho \cdot \sqrt{8}d_{220}^3}$$

と表される。ちなみに最新のデータとして、22.500°C、0 Paにおいて $d_{220} = (192.0155845 \pm 0.0000056) \times 10^{-12}$ mが得られている。

X線結晶密度法は、シリコン単結晶の単位格子に8個の原子が含まれ、それを三次元に延長して巨視的な密度として考えているため、結晶中に欠陥が存在するとその前提条件が崩れてしまうことになる。したがって、単結晶中における微小欠陥の有無を確認することが必要不可欠となる。

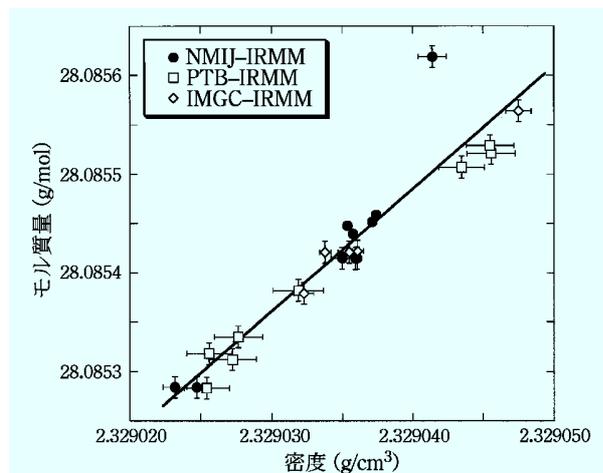
3.2 モル質量

モル質量を正確に求めるためには、同位体組成を正確に測定する必要がある。Siには質量数 28, 29, 30 の三つの安定同位体が存在する。それぞれの安定同位体の存在度を高精度で測定することが、Siのモル質量の正確な決定につながる。IRMMでは、Si試料を水酸化ナトリウムに溶かし Na_2SiO_3 溶液とした後、不溶性で安定な BaSiF_6 として沈殿させ、これを高真空中で加熱し、液体窒素下で SiF_4 としてトラップ、さらに真空ライン中で不純物を除去した後、 SiF_3^+ イオンとして質量分析する手法を開発した¹⁰⁾。この手法をもとに、Siの高精度同位体測定データからモル質量を7桁の精度で求めることが可能となった。

3.3 密度測定

3種類のシリコン単結晶のインゴットから、数十ナノメートルの真球度で超精密研磨した重量1kgの球体を作製、レーザー干渉計を用いてその形状を数ナノメートルの精度で測定し、22.5°C, 0 Paにおける体積および重量を測定し、その密度を8桁の精度で求めることを可能とした。

これまでの研究において、17種類のシリコン単結晶のインゴットを用いて、先に挙げた四つの研究所において密度ならびにモル質量の測定が行われてきた。これまで得られた結果について、密度とモル質量の相関を図示すると図4のとおりとなる。図中の傾きはモル質量と密度の比 (M/ρ) となり、これはモル体積を表すことになる。17種のインゴットのうち、1種(図4中のNRLM3)においてのみモル体積の異常が観測されている。このモル体積の異常を示す結晶試料については、結



17種類のシリコン結晶のインゴットについて四つの研究機関で密度とモル質量を測定し、それらの値をプロットしてある。分析誤差範囲内で相関直線から大きくはずれる1点はインゴット NRLM3 のデータで、その原因は不明である(本文参照)。

図4 シリコン結晶の密度とモル質量との相関図

晶中における欠陥などが原因と予想され、その後、X線トポグラフィーや赤外散乱等により微小欠陥等の検査を行ったが、原因は解明されていない。

NRLM3以外のデータの平均値からシリコンのモル体積として $V_m = M/\rho = 12.0588279 \pm 0.0000022 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ が得られた。これと d_{220} 値から導かれた最新のアボガドロ定数として、NMIJより $N_A = (6.0221375 \pm 0.0000012) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ が示された¹⁴⁾。

この測定結果は、2003年12月9日のCODATAによる基礎物理定数の改訂の際に評価され、その他のデータとともに吟味されたうえ、現在CODATAから $N_A = (6.0221415 \pm 0.0000010) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ が推奨値として挙げられている⁴⁾。

4 プランク定数との関係

プランク定数はワットバランス法にて測定される。ワットバランスは電流天秤とも呼ばれ、二組のコイル間に働く吸引・反発力を天秤で測り、電圧測定および電流測定から電氣的仕事率を求めるものである。測定原理を図5に示した。電流測定モードにおいて、磁束密度 B の磁場の中で、長さ L の導体に電流 I を流したときに、導体に働く力 F を測定する。また、電圧測定モードにおいては B の磁場の中で導体が速度 v で動くときに生じる電圧 U を測定する。このときの電氣的仕事率 UI は力学的仕事率 Fv に等しくなることを利用し、プランク定数が導かれる¹⁶⁾。

Williamsらは、ラジアル磁場を用いたワット balan

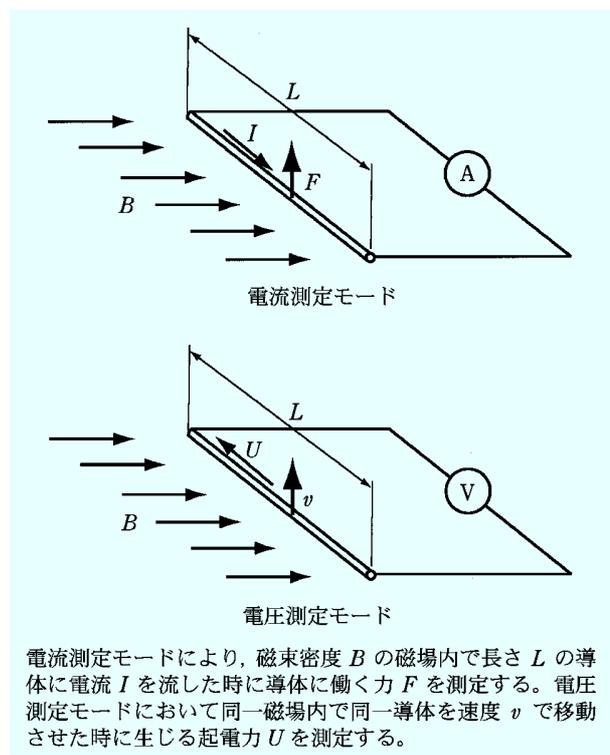


図5 ワットバランス法による測定原理

スを開発し、プランク定数 $h = (6.62606891 \pm 0.00000058) \times 10^{-34}$ Js を決定した¹⁷⁾。

なお、モル質量の定義を電子に適用させると

$$N_A = M_e / m_e$$

陽子と電子のモル質量比 (M_p/M_e) はその質量比 (m_p/m_e) に等しいので、

$$N_A = M_p / m_e (m_p/m_e)$$

上式においてリュードベリ定数 (R_∞) が $R_\infty = m_e c \alpha^2 / (2h)$ で定義されることを考慮すると

$$N_A = \frac{c M_p \alpha^2}{2 R_\infty (m_p/m_e) h}$$

ここで、 α = 微細構造定数、 c = (真空中での) 光速であり、CODATA の推奨値によれば上式の h 以外の定数は、いずれも相対標準誤差 3.7×10^{-9} 以下で求められていることから、この式より導き出されるアボガドロ定数の精度は h の測定精度に依存することがわかる。したがって、プランク定数の測定値からアボガドロ定数を間接的に求めることも、アボガドロ定数の測定値からプランク定数を間接的に求めることも可能となる。

ただし、両方から求められたプランク定数値は、その直接法によるデータとアボガドロ定数から間接的に得られたデータを比較してみると、両者には、測定誤差範囲内では一致しないという食い違いが生じている。その科学的理由は今のところまだ解明されていない。

5 今後の展望

アボガドロ定数の現在の測定精度は約7桁であるが、あと一桁向上すれば、国際キログラム原器という分銅で定義されている現在の質量の単位を再定義し、原子の数を基本とする新しい定義である原子質量標準へと移行することが可能となる。つまり、原子の数を基本として質量の単位を決めることができるわけである。

BIPM の国際度量衡委員会 (Comité International des Poids et Mesures: CIPM) では、アボガドロ定数のより精密測定化のための国際プロジェクトを計画している。このプロジェクトでは、99.99% の濃縮安定同位体 ^{28}Si からなるシリコン単結晶を製造し、シリコンのモル質量の不確かさを最小化させることや、シリコン結晶の密度と格子定数の計測の高度化を検討している。

アボガドロ定数を決定するうえで開発された固体密度の超精密比較技術は、今まで検出することが困難だったシリコン結晶中の定量的評価、高集積デバイスの新しい評価技術法への発展が期待される。また、同位体濃縮シリコンは既に量子コンピュータや高熱伝導材料の開発に活用され始めている¹⁸⁾。

謝辞

本総説をまとめるにあたり、産業技術総合研究所計測標準研究部門の藤井賢一博士、IRMM の Paul De Bièvre 博士より、有益な資料を提供していただいた。

文 献

- 1) E. R. Cohen, B. N. Taylor : *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2**, 663 (1973).
- 2) E. R. Cohen, B. N. Taylor : *CODATA Bull.*, **63**, 1 (1986).
- 3) P. J. Mohr, B. N. Taylor : *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **28**, 1713 (1999).
- 4) P. J. Mohr, B. N. Taylor : *J. Phys. Chem. Ref. Data*, in press.
- 5) T. J. Quinn : *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, **40**, 81 (1991).
- 6) R. D. Deslattes, A. Henins, H. A. Bowman, R. M. Schoonover, C. L. Carroll, I. L. Barnes, L. A. Machlan, L. J. Moore, W. R. Shields : *Phys. Rev. Lett.*, **33**, 463 (1974).
- 7) R. D. Deslattes, A. Henins, R. M. Schoonover, C. L. Carroll, H. A. Bowman : *Phys. Rev. Lett.*, **36**, 898 (1976).
- 8) I. L. Barnes, L. J. Moore, L. A. Machlan, T. J. Murphy, W. R. Shields : *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **79A**, 727 (1975).
- 9) P. Seyfried, P. Becker, A. Kozdon, F. Lüdicke, F. Spieweck, J. Stumpel, H. Wagenbreth, D. Windisch, P. De Bièvre, H. H. Ku, G. Lenaers, T. J. Murphy, H. S. Peiser, S. Valkiers : *Z. Phys. B* **87**, 289 (1992).
- 10) P. De Bièvre, G. Lenaers, T. J. Murphy, H. S. Peiser, S. Valkiers : *Metrologia*, **32**, 103 (1995).
- 11) R. Gonfiantini, P. De Bièvre, S. Valkiers, P. D. P. Taylor : *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, **46**, 566 (1997).
- 12) K. Fujii, M. Tanaka, T. Nezu, K. Nakayama, H. Fujimoto, P. De Bièvre, S. Valkiers : *Metrologia*, **36**, 455 (1999).
- 13) P. De Bièvre, S. Valkiers, R. Kessel, P. D. P. Taylor, P. Becker, H. Bettin, A. Peuto, S. Pettorosso, K. Fujii, A. Waseda, M. Tanaka, R. D. Deslattes, H. S. Peiser, M. J. Kenny : *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, **50**, 593 (2001).
- 14) K. Fujii, A. Waseda, N. Kuramoto, S. Mizushima, M. Tanaka, S. Valkiers, P. Taylor, R. Kessel, P. De Bièvre : *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, **52**, (2), 646 (2003).
- 15) U. Bonse, M. Hart : *Z. Phys.*, **188**, 154 (1965).
- 16) 藤井賢一, 大苗 敦 : 日本物理学会誌, **57**, 239 (2002).
- 17) E. R. Williams, R. L. Steiner, D. B. Newell, P. T. Olsen : *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 2404 (1998).
- 18) 藤井賢一 : *AIST Today*, **7**, 4 (2004).

日高 洋 (Hiroshi HIDAKA)

広島大学大学院理学研究科 (〒739-8526 広島市鏡山 1-3-1)。東京大学大学院理学系研究科修了。博士(理学)。<現在の研究のテーマ>同位体宇宙・地球化学。
E-mail : hidaka@hiroshima-u.ac.jp

