

基礎物理定数に基づく新しいキログラムとモルの定義

—キログラム, モル, アボガドロ定数の現在と将来—

質量の単位「キログラム」は、120年以上前に製作された世界に一つしかない分銅「国際キログラム原器」の質量として定義されている。近年の質量測定技術の飛躍的な向上により、この「国際キログラム原器」の安定性が疑問視されている。本稿では、2018年に実施予定の人類史上初となる基礎物理定数に基づく新たな定義への改定、及び、連動して実施される物質の単位「モル」の定義改定について概説する。さらに、産業技術総合研究所が実施中の、新たなキログラムの定義実現のためのアボガドロ定数精密測定について紹介する。

倉本直樹, 東康史, 藤井賢一

1 はじめに

質量測定は分析化学における最も基礎的で不可欠な要素技術の一つである。試料の調整、重量分析などにおいて天びんの使用が必須の操作であるばかりでなく、日頃何気なく使っている様々な元素の原子量（正確には「相対原子質量」）も高精度な質量測定に基づき求められてきたものである。また最近では、質量分析器による高精度な生体高分子の質量測定は創薬などの多くの分野で必須の分析手法となっている。

我々は様々な質量測定の結果を世界共通の単位系「国際単位系 (SI)」の単位である「キログラム」やキログラムの千分の一として定義される「グラム」を用い報告することで、スムーズな情報共有を可能としている。情報の正確さには、日頃何気なく使っているキログラムの定義および実現方法が影響を及ぼす。このため、キログラムに限らず単位の定義および実現方法にはその時代の最新技術が用いられ、科学技術の進歩とともに変化してきている。

本稿では、現在のキログラムの定義およびまもなく実施予定の人類史上初となる基礎物理定数に基づく新たな定義への改定について概説する。また、キログラムの定義改定に連動して実施されるモルの定義改定についても概説する。さらに、産業技術総合研究所（産総研）が参加中の、新たなキログラムの定義のための国際プロジェクトによるアボガドロ定数精密測定について紹介する。

2 国際キログラム原器

国際単位系は現在、世界で最も広く用いられている単位系であり、フランス語の頭文字 (Le Système International d'Unités) をとって SI と呼ばれている。キログラムは SI における質量の単位であり、その記号は kg である。モル (物質の量), 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) とならぶ基本単位である¹⁾²⁾。質量は力, 圧力, トルク, 密度, 粘度などの力学量に加えて比熱など単位質量あたりの物理量を求める場合にも用いられるので、キログラムは多くの分野で用いられる重要な単位である。

基本単位の定義には、高い普遍性と再現性が求められる。このため、現在では基本単位の定義は普遍的な自然現象あるいは物理法則に基づいた定義へと変遷してきている。例えば、長さの単位であるメートルは、1960年以前は、「国際メートル原器」により定義されていた。これは白金イリジウム製の棒であり、両端に1mを示す目盛り線がある。ただし、目盛り線の幅が8 μm もあるなど、科学技術が進む中、徐々に時代の要求に合わないものになっていった。このため現在では、基礎物理定数の一つである真空中の光速を $c=299\,792\,458\text{ m s}^{-1}$ と定義し、メートルを「1秒の299 792 458分の1の時間に光が真空中を伝わる行程の長さ」としている。この定義に基づきメートルを実際の長さ測定の基準として使える形にする、すなわち、メートルを実現するためには、レーザーが用いられる。実際にはレーザーの周波数 ν を測定し、 $\lambda=c/\nu$ から波長 λ を求め、この波長を基準として高精度な長さ測定が実施されている³⁾。国際メートル原器を用いた場合と比較すると飛躍的にメートル実現の再現性が向上しており、また、レーザーを開発する技術さえあれば誰でもメートルを実現できるのが大きな特徴である。しかし、キログラムは基本単位の中で唯一、依然として人工物である国際キログラム原器 (International Prototype of the Kilogram : IPK) の質量に等しいと定義されている。IPKは国際度量衡局 (Bureau International des Poids et Mesures : BIPM) が保管する白金イリジウム製の分銅であり (図1)、1889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 Conférence Générale des Poids et Mesures : 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。なんらかの理由でIPKの質量が変化しても、それを厳密に1

New Definitions of the Kilogram and the Mole Based on Fundamental Constants—Current Status and Future of the Kilogram, the Mole and the Avogadro Constant.



白金 90%，イリジウム 10% からなる合金製の分銅。直径、高さともに 39 mm の円柱。

図 1 パリ郊外の国際度量衡局 (BIPM) に保管されている国際キログラム原器 (BIMP より許可を受け転載, Photograph courtesy of the BIPM)

kg とするのが現在の定義である。ただし、表面汚染などの影響により IPK の質量の過去 100 年間にわたる長期安定性は約 50 μg であると推定されている²⁾。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りつつある。そこで、分銅のような人工物に頼らない方法により 10^{-8} の相対不確かさで質量を再現する方法を開発し、キログラムを再定義することが検討されている。その方法の一つがアボガドロ定数精密測定である。

3 モルとアボガドロ定数

アボガドロ定数は SI 基本単位の一つである物質の単位モルと密接に関連している。モルは、キログラムに遅れること 82 年、1971 年の CGPM で承認された最も新しい SI 基本単位であり、「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質量であり、単位の記号は mol である」と定義されている。この 12 g の ^{12}C に含まれる要素粒子の数をアボガドロ定数と呼ぶ。通常、 N_A で表し、1 mol あたりの数を表すので 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の基本的な方程式に不可欠な「基礎物理定数」の一つである⁴⁾。古くからその測定に多くの研究者が取り組んできており⁵⁾、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。その科学技術データ委員会 (Committee on Data for Science and Technology: CODATA) の最新の推奨値は

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

である⁶⁾。

4 12 g の ^{12}C が基準となった経緯

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」がモルの定義に用いられている理由には、原子量測定の世界の歴史が関与している⁷⁾。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を公表したが、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) は、それまでに知られていた元素の原子量を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を公表している。しかし、 $O=100$ とすると原子量 1000 以上の元素がでてしまう。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、 $O=16$ としたスタス (Jean Servais Stas, 1813~1891) による原子量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 3 種類の同位体が存在する。これを受け、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 3 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⁸⁾⁹⁾。現行のモルの定義にはこの $^{12}\text{C}=12$ 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 キログラムとモルとの関係

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、3 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 (12 g の ^{12}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 ^{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、現行の SI では質量の定義を優先させ、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、アボガドロ定数を定義としてモルを再定義することができるだろう。また、アボガドロ定数を

定義としてキログラムを再定義することも可能となる。このため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¹⁰⁾¹¹⁾。

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¹²C 1 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 $5.018\cdots \times 10^{25}$ 個）の¹²C 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直接測定する方法はX線結晶密度法である¹²⁾。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。単位格子には八つの原子が含まれ、その体積は a^3 である。単位格子の密度が巨視的な密度 ρ 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1 mol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 ρ 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¹³⁾。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を用いられている。球体は、質量が1 kg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94 mmであり、その真球度（平均直径からのずれの最大値）は100 nmより良い。

また、自然界のシリコンには同位体²⁸Si, ²⁹Si, ³⁰Si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¹⁴⁾。

2003年に産総研はX線結晶密度法を用い、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¹⁵⁾。しかし、モル質量の測定精度がボトルネックとなり、それ以上の精度向上は望めなかった。モル質量測定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²⁸Si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、海外の七つの研究機関と協力して、²⁸Si同位体濃縮シリコン単結晶からアボガドロ定



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り製作された。1個あたりの製造費用は約1億円である。

図2 1 kg ²⁸Si 単結晶球体

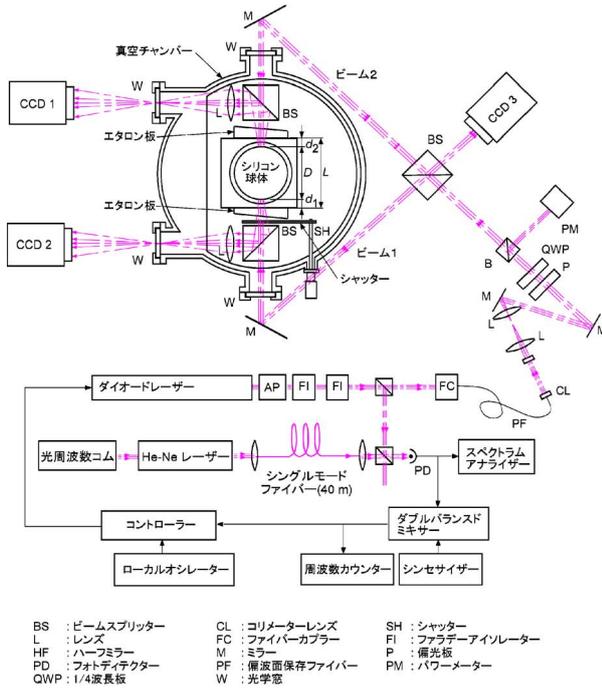
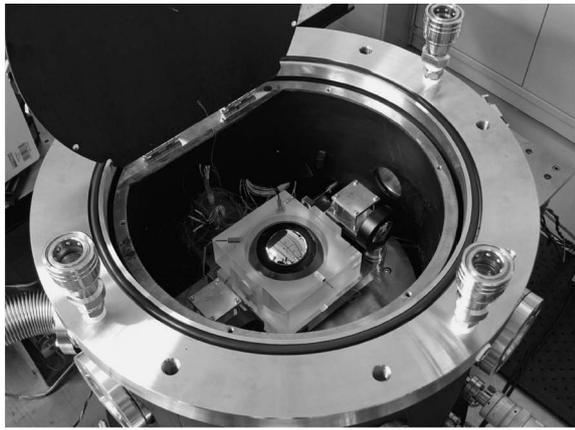
数を決めるための国際研究協力「アボガドロ国際プロジェクト」を2004年から開始した^{16)~19)}。産総研のほかに、BIPM, イタリア計量研究所 (Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica: INRIM), オーストラリア計量研究所 (National Measurement Institute: NMIA), 英国物理研究所 (National Physical Laboratory: NPL), 米国標準技術研究所 (National Institute of Standards and Technology: NIST), ドイツ物理工学研究所 (Physikalisch-Technische Bundesanstalt: PTB), 欧州連合標準物質計測研究所 (Institute for Reference Materials and Measurements: 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²⁸Siの存在割合を99.99%にまで高めた²⁸Si単結晶を5 kg作成した¹⁶⁾。この結晶の密度を決定するために、直径94 mm, 質量1 kgの球が2個研磨された(図2)。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 nmの精度で測定するレーザー干渉計を開発した(図3)²⁰⁾²¹⁾。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²²⁾。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2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



光源には外部共振器型ダイオードレーザーを用い、その波長精密制御を利用した位相シフト法により球体形状を評価する²⁰⁾²¹⁾。

図3 光の波長の精密チューニング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)およびそのブロック図(下図)

があり、様々な方位からの直径をコンピュータ制御によって完全自動測定することができる。球体、エタロン板、方位制御機構などは真空チャンバーに格納されている。シリコン結晶は室温において約 $3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ の線膨張係数をもつため、球体体積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。そこで真空チャンバー内に、輻射熱を利用した球体温度制御機構および小型白金抵抗温度計を備えた球体温度測定機構を設置し、球体温度を $0.001 \text{ } ^\circ\text{C}$ よりも良い精度で測定している²⁰⁾²¹⁾。図4に ^{28}Si 同位体濃縮球体について様々な方位より行った直径測定結果を示す。実際には約1000方位から測定を行い、体積を決定する。

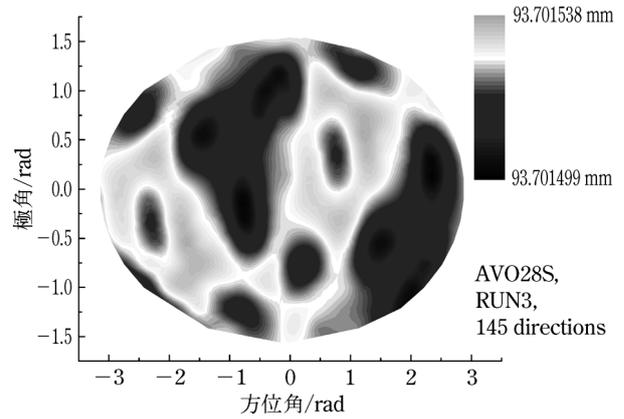


図4 20°C, 真空条件で測定された球体直径分布のモルワイデ図法による表示



アボガドロ定数高精度測定のために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化学組成、厚さ、質量などを評価した²³⁾。

図5 ^{28}Si 同位体濃縮球体表面モデル(真空中)

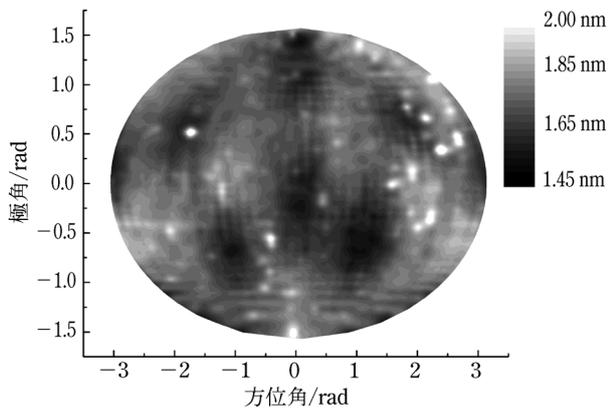
7.2 表面の影響と密度測定の不確かさ

シリコン単結晶球体の表面は厚さ数ナノメートル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(図5)²³⁾。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、球体表面酸化膜の厚さを精密測定した(図6)²¹⁾。

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、球体密度測定の相対標準不確かさは 3×10^{-8} である。

8 アボガドロ定数の評価

X線干渉計による格子定数の測定はINRIMで行わ



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²¹⁾。

図6 ^{28}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 (上図) および球体全面にわたる酸化膜厚さ分布のモルワイデ図法による表示 (下図)

れ、その相対標準不確かさは 3.5×10^{-9} であった²⁴⁾。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 8×10^{-9} であった²⁵⁾。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 3.0×10^{-8} で決定した^{17)~19)}。

8.1 アボガドロ定数とプランク定数の関係

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²⁶⁾。キログラムを再定義する上で、アボガドロ定数とプランク定数のいずれを用いて表現すべきであるかがしばしば議論されてきたが、両者の間には次の基礎物理定数間の厳密な関係が成立する。

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

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、 α は微細構造定数、 R_∞ はリュードベリ定数、 c は光速である。モル質量定数 M_u は式(3)に示すように原子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。

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

式(2)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 $c A_r(e) M_u \alpha^2 / (2R_\infty)$ の不確かさに等しい。CODATA による基礎物理定数の2010年推奨値⁶⁾において、モルプランク定数の相対標準不確かさは 7.0×10^{-10} である。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、二つの定数のうち一方を測定すれば、ほぼ同じ精度でもう一方の値を導出することができる。従って、キログラムが例えばプランク定数を用いた表現で再定義されたとしても、キログラムの実現は直接プランク定数と関連するワットバランス法でも可能であるし、アボガドロ定数を介し間接的にプランク定数と関連するX線結晶密度法でも可能である。

8.2 将来のキログラムとモルの定義

h と N_A のいずれを用いてもキログラムを再定義することが可能であることから、この二つの定数を IPK の長期安定性 (5×10^{-8}) を上回る精度で決定することがキログラムの再定義のために切望されていた。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 3.6×10^{-8} の精度で決定している²⁶⁾。 ^{28}Si 同位体濃縮結晶を用い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とになった。これを受け、2011 年に開催された CGPM において、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²⁷⁾。プランク定数の値を明示する表現方法が採用されたのは、電気標準における利便性からであり、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²⁸⁾。

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の基礎物理定数による再定義実施が決議された。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²⁹⁾。新たなキログラムとモルの定義は以下のようになる予定である²⁷⁾。

“キログラム”の大きさは、プランク定数の値を正確に $6.626\ 06X \times 10^{-34} \text{ J s}$ と定めることによって設定される。

“モル”の大きさはアボガドロ定数を正確に $6.022\ 14X \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ と定めることによって設定される。

X は再定義の時点での最新の CODATA によるプランク定数とアボガドロ定数の推奨値を基に決定される数

値である。

9 新たな国際研究協力

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³⁰⁾。アボガドロ国際プロジェクトの測定値は、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、それぞれの不確かさを超えて異なった。原理的には一致すべきデータの不一致がキログラムなどの四つの基本単位同時再定義が2011年のCGPMで即座に実施されなかった最大の原因であり³⁰⁾、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年から実施されている。

「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および球体表面分析であった¹⁷⁾¹⁸⁾。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、 2.0×10^{-8} の精度でのアボガドロ定数決定を目標としている。球体表面分析の主要な不確かさ要因は球体表面厚さ1原子層ほどのケイ化銅やケイ化ニッケルであった。新たなプロジェクトではこの金属膜を除去するために²⁸Si同位体濃縮球体が再研磨された。再研磨済みの球体を産総研、BIPM、PTBに輸送し、2014年12月まで質量測定、体積測定、表面分析が完了している。同位体希釈分析法による²⁸Si同位体濃縮結晶のモル質量測定は産総研においても行われ、モル質量測定の相対標準不確かさは 5.2×10^{-9} にまで低減した³¹⁾。NISTにおいても同様の測定が行われており³²⁾、PTB、産総研、NISTの測定値は不確かさの範囲で一致している。2014年末までにこれらすべてのデータをまとめ新たなアボガドロ定数の値を報告する予定である。

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³³⁾。「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(Laboratoire National de Metrologie et D'essais : LNE)³⁴⁾、スイス計量研究所(Bundesamt für Metrologie : METAS)³⁵⁾などが参加しており、2015年8月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を確認する予定である。

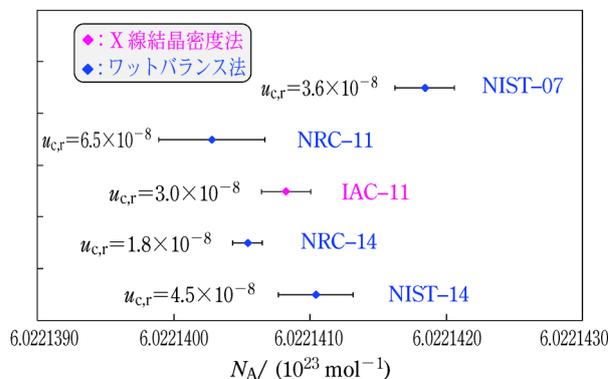
10 最新のアボガドロ定数測定結果

図7にX線結晶密度法とワットバランス法によって

最近得られたアボガドロ定数の比較を示す。NISTは2007年と2014年にワットバランス法による値を報告している²⁶⁾³⁶⁾。2014年に得られた測定値(NIST-14)³⁶⁾は2007年の測定値(NIST-07)²³⁾から大きくシフトし、不確かさが大きくなっているが、その理由は明らかになっていない。カナダ国立研究機構(National Research Council Canada : NRC)もワットバランス法により、2011年と2014年に測定値を報告している³⁷⁾³⁸⁾。NRCにより2014年に報告された値(NRC-14)³⁸⁾が現時点での最も精度の高い値である。X線結晶密度法により²⁸Si同位体濃縮結晶を用いて決定された値(IAC-11)を含む、最近報告された異なる方法による三つの独立した測定値(IAC-11, NRC-14, NIST-14)の間で良い整合性が確認されており、また、いずれの測定の相対標準不確かさもIPKの質量の長期安定性(5.0×10^{-8})よりも小さい。このような状況を勘案して、2014年11月に開催されたCGPMにおいて、2018年のCGPMでキログラム、アンペア、モル、ケルビンの四単位を同時改定することを奨励する決議が採択されている。すでに国際度量衡委員会(Comité International des Poids et Mesures : CIPM)質量関連諮問委員会(Consultative Committee for Mass and Related Quantities : CCM)ではキログラムの基準をIPKからプランク定数に移行できるよう準備を開始しており²⁸⁾、まもなく人類史上初の人工物に頼らない質量標準の確立が現実ものとなる。

11 キログラムの将来

これまではIPKを用いて約30~40年の周期で各国の白金イリジウム合金製のキログラム原器が値付け(校正)されてきた。我が国では産総研が日本国キログラム原器を管理し、この原器を基準として他の分銅の質量を値付けすることで日本国内の質量標準体系を維持している。再定義後は、プランク定数の定義値を用いてワットバランス法あるいはX線結晶密度法からキログラムを実現



各データ上のバーは標準不確かさを、左の $u_{c,r}$ は相対標準不確かさを表す。アボガドロ国際プロジェクトの測定値(IAC-11)は不確かさの範囲でNRCとNISTによる最新の測定値(NRC-14, NIST-14)と不確かさの範囲内で一致する。

図7 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

することができる。産総研では X 線結晶密度法により、 ^{28}Si 同位体濃縮球体の質量をプランク定数を基準にして決定することでキログラムを実現する予定である。 ^{28}Si 同位体濃縮球体の質量を基準として他の分銅を値付けすることにより、現在の日本国内の質量標準体系を大きな変動なく維持することができる。また、再定義後の高精度なキログラムの実現のために、球体体積測定および球体表面分析の精度向上のための研究が精力的に進められている^{39)~41)}。

12 ^{28}Si 同位体濃縮球体の役割の変化

再定義前と再定義後の ^{28}Si 同位体濃縮球体の役割の変化を図 8 にまとめた。再定義前の現時点では ^{28}Si 同位体濃縮球体の質量を IPK を基準にして測定し、球体体積、格子定数、モル質量測定の結果と組み合わせてアボガドロ定数およびプランク定数を決定している。すなわち、 ^{28}Si 同位体濃縮球体はプランク定数を決定するためのアーティファクト(人工物)である。再定義後は、球体体積、格子定数、モル質量を測定し、それらとプランク定数の定義値から球体の質量を決定する。 ^{28}Si 同位体濃縮球体は定義であるプランク定数を基準としてキログラムを実現するためのアーティファクトの役割を担う。

IPK を基準にして決定したプランク定数に基づきキログラムが実現されることから、IPK の質量変動がキログラムの実現に影響を与えるのではとの疑問を持つ方もおられると思う。実際には、プランク定数の値は再定義の時点で得られている最も確からしい測定値に固定される。このプランク定数は再定義前と再定義後の質量標準体系に大きな変動を引き起こさないよう、IPK を基準にして決定される。再定義後は、この固定されたプランク定数を基準にしてキログラムの実現が行われる。IPK はプランク定数が固定された時点でキログラムの定義としての役割を終えることになり、再定義後のキロ

グラムの実現には関与しない。

また、 ^{28}Si 同位体濃縮球体も IPK 同様人工物であるためその質量は変動する可能性がある。ただし、その変動はプランク定数を基準として厳密に測定できる。これは、現時点ではキログラムを実現している IPK の質量変動が、IPK 自身がキログラムの定義であるために厳密に測定できないことと比べると非常に大きな進展である。

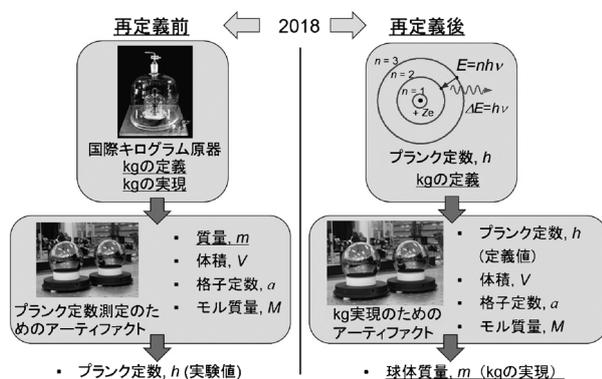
13 モルの将来

一方、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こるのだろうか。現行の定義では、式(3)により計算される ^{12}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}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。ただし式(2)中の N_A と h が厳密な値 (不確かさは 0) 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³⁰⁾。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。現時点では、その不確かさは主に微細構造定数の不確かさによって決まっている。8・1 で記述したようにその相対不確かさは 7×10^{-10} と見積もられており、一般的な化学計測においては無視できる。

14 おわりに

近代度量衡の歴史で初めて、人工物に頼らない質量標準の確立が現実的なものとなっている。このようにして実現される新しいキログラムの定義がもたらす恩恵として最も大きなものは、BIPM に保管されている IPK に頼ることなく、能力さえあれば誰もがプランク定数を基準としてキログラムを実現することができるようになることである。これは 1983 年に長さの定義が光速に移行し、光周波数さえ測れば誰もが長さ標準を実現できるようになったのと同じである。一般的な化学計測では、基礎物理定数によるキログラム再定義の影響を直接感じることはほとんどないと考えられる。ただし、レーザーによるメートルの再定義が、ナノメートルオーダーでの正確な長さ測定を可能とし、原子レベルで物質を制御する「ナノテクノロジー」の土台を築いた例もある。基礎物理定数による正確な質量標準の実現も、原子レベルでの正確な質量測定の基盤技術などを通して、「ナノテクノロジー」を含む先端科学や産業技術に大きなブレークスルーやイノベーションをもたらす可能性を秘めている。

(2015 年 1 月 6 日受付)



再定義前は球体の体積、質量、格子定数、モル質量を測定し、アボガドロ定数およびプランク定数を決定する。一方、再定義後は、球体の体積、格子定数、モル質量を測定し、プランク定数の定義値を基準として球体の質量を決定する。IPK は再定義後のキログラムの実現には関与しない。

図 8 再定義前および再定義後の ^{28}Si 同位体濃縮球体の役割の変化

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：計測と制御，**53**，74（2014）。
- 3) 高辻利之：計測と制御，**53**，523（2014）。
- 4) 大苗 敦，洪 鋒雷，清水忠雄：パリティ，**28**，24（2013）。
- 5) 朽津耕三，田中 充：化学と教育，**46**，636（1998）。
- 6) P. Mohr, B. Taylor, D. Newell : *Rev. Mod. Phys.*, **84**, 1527（2012）。
- 7) 卜部吉庸：“化学Ⅰ・Ⅱの新研究”p.71, (2005), (三省堂)。
- 8) 横山祐之：化学の領域，**13**，45（1959）。
- 9) 斎藤信房：化学と教育，**15**，376（1967）。
- 10) 倉本直樹，藤井賢一：ペトロテック，**36**，482（2013）。
- 11) 倉本直樹：計測と制御，**53**，368（2014）。
- 12) 藤井賢一：化学と教育，**62**，368（2014）。
- 13) 倉本直樹，藤井賢一：光アライアンス，**50**，45（2006）。
- 14) 中山 貫，藤井賢一：応用物理，**62**，245（1993）。
- 15) K. Fujii, A. Waseda, N. Kuramoto, S. Mizushima, M. Tanaka, S. Valkiers, P. Taylor, R. Kessel, P. De Bievre : *IEEE Trans Instrum Meas*, **52**, 646（2003）。
- 16) P. Becker, D. Schiel, H. Pohl, A. Kaliteevski, O. Godisov, M. Churbanov, G. Devyatkykh, A. Fusev, A. Bulanov, S. Adamchik, V. Gavva, I. Kovalev, N. Abrosimov, B. Hallmann-Seiffert, H. Riemann, S. Valkiers, P. Taylor, P. De Bievre, E. Dianov : *Meas. Sci. Technol.*, **17**, 1854（2006）。
- 17) B. Andreas, Y. Azuma, G. Bartl, P. Becker, H. Bettin, M. Borys, I. Busch, M. Gray, P. Fuchs, K. Fujii, H. Fujimoto, E. Kessler, M. Krumrey, U. Kuetgens, N. Kuramoto, G. Mana, P. Manson, E. Massa, S. Mizushima, A. Nicolaus, A. Picard, A. Pramann, O. Rienitz, D. Schiel, S. Valkiers, A. Waseda : *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 030801（2011）。
- 18) B. Andreas, Y. Azuma, G. Bartl, P. Becker, H. Bettin, M. Borys, I. Busch, P. Fuchs, K. Fujii, H. Fujimoto, E. Kessler, M. Krumrey, U. Kuetgens, N. Kuramoto, G. Mana, P. Manson, E. Massa, S. Mizushima, A. Nicolaus, A. Picard, A. Pramann, O. Rienitz, D. Schiel, S. Valkiers, A. Waseda, S. Zakel : *Metrologia*, **48**, S1（2011）。
- 19) 倉本直樹，産業技術総合研究所 HP（2015年1月3日，最終確認）
http://www.aist.go.jp/aist_j/new_research/nr20120227/nr20120227.html
- 20) 倉本直樹，藤井賢一：光学，**39**，141（2010）。
- 21) N. Kuramoto, K. Fujii, K. Yamazawa : *Metrologia*, **48**, S83（2011）。
- 22) B. Andreas, L. Ferroglio, K. Fujii, N. Kuramoto, K. Fujii : *Metrologia*, **48**, S104（2011）。
- 23) I. Busch, Y. Azuma, H. Bettin, L. Ciblik, P. Fuchs, K. Fujii, M. Krumrey, U. Kuetgens, N. Kuramoto, S. Mizushima : *Metrologia*, **48**, S62（2011）。
- 24) E. Massa, G. Mana, U. Kuetgens, L. Ferroglio : *Metrologia*, **48**, S37（2011）。
- 25) A. Pramann, O. Rienitz, D. Schiel, J. Schlote, B. Guttler, S. Valkiers : *Metrologia*, **48**, S20（2011）。
- 26) R. Steiner, E. Williams, R. Liu, D. Newell : *IEEE Trans Instrum Meas*, **56**, 592（2007）。
- 27) 田中 充：産総研 Today，**12**，23（2012）。
- 28) 藤井賢一：日本物理学会誌，**69**，604（2014）。
- 29) M. Milton, I. Mills : *Metrologia*, **46**, 332（2009）。
- 30) M. Milton, R. Davis, N. Fletcher : *Metrologia*, **51**, R21（2014）。
- 31) T. Narukawa, A. Hioki, N. Kuramoto, K. Fujii : *Metrologia*, **51**, 61（2014）。
- 32) R. Vocke, S. Rabb, G. Turk : *Metrologia*, **51**, 361（2014）。
- 33) G. Mana，イタリア計量研究所 HP（2015年1月3日，最終確認）
<http://www.inrim.it/luc/known/index.php>
- 34) M. Thomas, P. Espel, Y. Briand, G. Geneves, F. Bielsa, P. Pinot, P. Juncar, F. Piquemal : *Metrologia*, **51**, S54（2014）。
- 35) F. Cosandier, A. Eichenberger, H. Baumann, B. Jeckelmann, M. Bonny, V. Chatagny, R. Clavel : *Metrologia*, **51**, S88（2014）。
- 36) S. Schlamminger, D. Haddad, F. Seifert, L. Chao, D. Newell, R. Liu, R. Steiner, J. Pratt : *Metrologia*, **51**, S15（2014）。
- 37) A. Steele, J. Meija, C. Sanchez, L. Yang, B. Wood, R. Sturgeon, Z. Mester, A. Inglis : *Metrologia*, **49**, L8（2012）。
- 38) C. Sanchez, B. Wood, R. Green, J. Liard, D. Inglis : *Metrologia*, **51**, S5（2014）。
- 39) N. Kuramoto, Y. Azuma, H. Inaba, F.-L. Hong, K. Fujii : *IEEE Trans Instrum Meas*, **64**, 1650（2015）。
- 40) L. Zhang, Y. Azuma, A. Kurokawa, N. Kuramoto, K. Fujii : *IEEE Trans Instrum Meas*, **64**, 1509（2015）。
- 41) A. Waseda, H. Fujimoto, X. Zhang, N. Kuramoto, K. Fujii : *IEEE Trans Instrum Meas*, **64**, 1692（2015）。

倉本直樹 (Naoki KURAMOTO)



産業技術総合研究所工学計測標準研究部門
質量標準研究グループ（〒305-8563 茨城県つくば市梅園1-1-1 産総研つくば中央第三事業所）。佐賀大学工学系研究科博士後期課程エネルギー物質科学専攻終了。理学博士。《現在の研究テーマ》シリコン単結晶球体体積測定用レーザー干渉計の開発およびシリコン球体表面分析システムの開発。

E-mail : n.kuramoto@aist.go.jp

東 康史 (Yasushi AZUMA)



産業技術総合研究所物質計測標準研究部門
表面・ナノ分析研究グループ（〒305-8565 茨城県つくば市 産総研つくば中央第五事業所）。千葉大学大学院自然科学研究科多様性科学専攻修了。博士（工学）。《現在の研究テーマ》X線反射率法を用いた膜厚計測の高度化および薄膜標準物質の開発。2013年度より膜厚計測の校正サービスを開始した。

E-mail : azuma.y@aist.go.jp

藤井賢一 (Kenichi FUJII)



産業技術総合研究所工学計測標準研究部門
（〒305-8563 茨城県つくば市梅園1-1-1 産総研つくば中央第三事業所）。慶應義塾大学大学院工学研究科修了。工学博士。《現在の研究テーマ》キログラムの定義改定に向けた質量標準の開発，流体物性，基礎物理定数。

E-mail : fujii.kenchi@aist.go.jp