

アボガドロ定数決定の歴史

本文の p.6 に出てきたアボガドロ定数 (Avogadro constant) は, 原子・分子のミクロな世界と我々のマクロな日常世界をつなぐ物理定数であるが, その測定に, アボガドロ (Amedeo Avogadro, 1776-1856) 自身は全く関与していない. 物質量の単位であるモルの現時点での定義に従えば, 「炭素 12 のみを含む試料 0.012 kg を作り, そこに含まれる原子の個数を数えれば, それがアボガドロ数であり, それに mol^{-1} という単位をつけたものがアボガドロ定数」ということになるが, あくまでこれは定義であって, 実際の測定がこの定義通りになされる訳ではない. ここでは, アボガドロ定数の精密な決定についての歴史的経緯に簡単に触れる.

ロシュミットの計算

最初にこの定数の理論的な見積りをしたのはロシュミット (Johann Josef Loschmidt, 1821-1895) と言われている. ロシュミットは, 次に示すクラウジウス (Clausius) による気体の平均自由行程 (mean free path) の式から出発した.

$$\lambda = \frac{3}{4\pi N d^2} \quad (1)$$

平均自由行程 (λ) とは, 1 つの分子が他の分子と衝突してから, 次に別の分子に衝突するまでの間に飛行する距離の平均値のことである (P.143 を参照のこと). 上の式において, N は気体の単位体積あたりの分子数, d は分子を球と見なした時の直径である. この N の値が求まれば, これに同じ温度・圧力での 1 mol の気体の体積 (約 $22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$) をかければ, アボガドロ定数が求まる.

気体における分子 1 個あたりの体積を v_1 とすると, $v_1 = 1/N$ なので, (1)式から

$$v_1 = \frac{1}{N} = \frac{4\pi\lambda d^2}{3} \quad (2)$$

となる.

一方, 球と見なした分子 1 個の体積を v_2 とすると, これは次式で書ける.

$$v_2 = \frac{\pi d^3}{6} \quad (3)$$

この v_2 と v_1 の比を e とすると, (2), (3)式より,

$$e = \frac{v_2}{v_1} = \frac{d}{8\lambda} \quad (4)$$

が得られる。この e を凝縮係数 (condensation coefficient) と呼ぶ。

当時、空気については平均自由行程 λ の値がいくつか報告されていた。それらをもとに、ロシュミットはこの値を $\lambda = 1.40 \times 10^{-7} \text{ m}$ と見積もった。

一方凝縮係数 e については、本来なら気体状態での空気と液体状態での空気の密度をもとに見積もるべき所だが、空気を液体にすることは当時は事実上不可能だった。そのため、酸素と窒素を含む他の気体 (N_2O や NO_2 など) の密度から、空気の e の値を 8.66×10^{-4} と見積もった。

これらの値と(4)式を用いて、ロシュミットは気体分子の球の直径 d を

$$d = 8 e \lambda = 8 \times 8.66 \times 10^{-4} \times 1.40 \times 10^{-7} \text{ m} = 9.70 \times 10^{-10} \text{ m} = 0.970 \text{ nm}$$

と見積もった。この値は、実際の酸素 O_2 や窒素 N_2 の分子の大きさの数倍である。

ロシュミットの計算はここで唐突に終わっている。そこで、上の結果を用いてその先を計算すると、まず、単位体積あたりの分子数 N の値は、(1)式より

$$N = \frac{3}{4\pi\lambda d^2} = \frac{3}{4\pi \times 1.40 \times 10^{-7} \text{ m} \times (9.70 \times 10^{-10} \text{ m})^2} = 1.8 \times 10^{24} \text{ m}^{-3} \quad (5)$$

と求まる。これに、標準状態の気体のモル体積 $22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ をかけると、アボガドロ定数 N_A は、 $N_A = 1.8 \times 10^{24} \text{ m}^{-3} \times 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 4.0 \times 10^{22} \text{ mol}^{-1}$ となる。

ロシュミットについては、しばしば「アボガドロ定数を計算した」と紹介されるが、このように、彼自身はアボガドロ定数 N_A の値を求めた訳ではない。また、彼が辿り着いた d の値を用いて見積もられた N_A の値も実際の値とは1桁違っている。しかしながら、彼のこの研究がなされたのは、1865年のことであり、以下で紹介する他の研究に先立つこと約半世紀である。この時代に、十分な実験値もないままに、近似を重ねて、この程度の推定値が得られたことを考えれば、彼の研究が「アボガドロ定数の計算の嚆矢」とされるのは正当な評価であろう (アボガドロ数を「ロシュミット数」と呼ぶ国もあるとのことである)。現在でもアボガドロ定数を表す記号として、 N_A とともに、ロシュミットの名をとって L が用いられることがある。又それとは別に、標準状態における理想気体の単位体積に含まれる分子数 (すなわち上の N の値) をロシュミット定数 (Loschmidt constant) と呼ぶ。現在得られているロシュミット定数の値は、 $2.6867805(24) \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ である。

ペランの実験

アインシュタイン (Albert Einstein, 1879-1955) の業績でもっとも有名なのが相対性理論であるが、それだけでなく、彼は現代物理学の基礎となる多くの足跡を残している。たとえばノーベル賞の受賞理由は光電効果 (photoelectron effect) の研究である。そしてまた忘れてならないのが、ブラウン運動 (Brownian motion) の理論的な解明である。アインシュタインはこれが、溶媒分子が熱運動でランダムにコロイド粒子に衝突することによって起こっているという仮説を示した。その研究の中で彼は、もしその仮説が正しければ、次の関係式で表される現象が観察されるであろう、ということを示した。

$$\langle x^2 \rangle = \frac{RT}{3\pi N_A r \eta} \tau \quad (6)$$

ここで、 $\langle x^2 \rangle$ は、注目している1つのコロイド粒子の位置の、元の位置からのずれの二乗平均である。右辺の R は気体定数、 T は温度、 r はコロイド粒子の半径、 η は溶媒の粘度、そして τ は観測時間である。

このアインシュタインの式を使って 1909 年にアボガドロ定数を実験的に測定したのがペラン (Jean Baptiste Perrin, 1870-1942) である。彼はコロイド粒子としてガンボージとマスティックと呼ばれる天然由来の樹脂の粒子を用い、これらの懸濁液を 2 枚のガラスプレートの間に挟み、0.1 mm 程度の厚みの間に閉じ込めた。そして「カメラ・ルンダ」と呼ばれる拡大光学系を用いて粒子の動きを記録した。そのようにした求めた $\langle x^2 \rangle$ の値から、彼は $N_A = 7.05 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ という値を得た。

この値は、先のロシュミットの値よりは、はるかに真の値に近いものであるが、なお、現在知られている値と比べて有効数字 1 桁程度でしか一致していない。ただしこれは、必ずしも当時の未熟な測定技術のみが原因なのではない。今世紀において、天然素材ではなくポリスチレンの微粒子を用い、コンピューターに接続した CCD カメラで粒子の運動を記録してアボガドロ定数を求める試みが報告されたが、得られた値は、 $N_A = 6.4(3) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ といったところであり、しかもこの値は用いた粒子の直径に依存した。つまりこれは、(6) 式の限界によるものである。

しかしながら、アインシュタインとペランの研究の価値はそこにはない。これらの研究の論文が出された 20 世紀初頭は、必ずしも原子や分子の存在が科学者万人に認められていた訳ではない (当時において原子・分子の存在を信じなかった科学者を頑迷固陋^{がんめいこうろう}と評価するのは正当ではない。「実証できないものは存在しないものとして扱う」という自然科学の基本的な立場からすれば、当然の態度である)。アインシュタインの仮説が、ペランの実験によって確認されたことは、原子や分子が実在することの重要な証拠となった。

ミリカンの油滴の実験

アボガドロ定数は最初に書いたようにマイクロな世界とマクロな世界をつなぐ物理定数なので、その値を得るための基本的な考え方は「ある示量性の物理量を、粒子1個と1 mol の両方で測定して、両者の比を計算する」ということになる。ここで示量性の物理量とは、質量や体積など、物質の量に比例する物理量である（これに対して、温度や密度など、物質の量に比例しない物理量を示強性の物理量という）。最初に紹介したロシュミットの計算や、今日採用されているシリコン単結晶の測定は、気体や結晶中で粒子1個が占める体積と、気体や結晶1 mol が占める体積の比からアボガドロ定数を計算していることに相当する。

この「1個と1 mol での物理量の比較」を電荷でおこなったのがミリカン (Robert Andrews Millikan, 1868-1953) の油滴の実験である。彼はこの実験で、電子1個の電荷（つまり電気素量 e ）を測定した。ファラデー定数 F は電子1 mol の電荷の絶対値なので、電気素量 e とアボガドロ定数 N_A の積がファラデー定数だが、ファラデー定数は、たとえば電気分解による金属電極の質量変化の測定などによって、電気素量やアボガドロ定数とは独立に測定できる量である。つまり、実験的に電気素量を求めることが出来れば、アボガドロ定数 N_A の値がわかる。

ミリカンは、油の微細な粒子を帯電させ、それらが1組の平行平板電極の間を漂う様子を顕微鏡で観察し、移動する速度を測定した。帯電した微粒子が電場の中で受ける力は、①静電気力、②重力（空気による浮力もこれに含める）、③空気抵抗、の3つである。働く力が①と②だけなら、力は時間によらず一定なので油滴は等加速度運動をするが、③が加わるために、運動は等速直線運動になる（これは地上に達する雨粒も同じである）。①～③のうち、電荷に依存する力は①だけである。一方、②と③は粒子の大きさに依存するが、空中を漂う油滴の直径を精密測定することは、ほとんど不可能である。

そこでミリカンは、電場を切って油滴が降下するときの速さ v_1 と、電場を加えて油滴が上昇するときの速度 v_2 を同じ油滴について測定する事で、これらの影響をキャンセルした。油滴のもつ電荷 q は次の式で求めることが出来る。

$$q = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{9\mu}{2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{1}{g(\sigma - \rho)}} \frac{(v_1 + v_2) \sqrt{v_1}}{E} \quad (7)$$

ここで、 μ は空気の粘度、 g は重力加速度、 σ と ρ はそれぞれ油と空気の密度、そして E は加えた電場である（実際にミリカンが使った式はこれにさらに補正を施したものであるが、ここでは割愛する）。

このようにして求めた電荷 q の値だが、もちろんこれは電子 1 個の電荷 e ではなく、その自然数倍、つまり $q = ne$ である ($n = 1, 2, 3, \dots$)。帯電させる際の電子の個数 n は、直接測定することも、実験条件で任意の値に設定することもできない。そこでミリカンは、数多くの測定を繰り返し、得られた q の値の最小公倍数として電気素量 e を求めた。彼の測定では、電子の数 n は数個から百個程度まで分布していた。最終的に彼が得た値は、 $e = 1.592(3) \times 10^{-19} \text{ C}$ 、 $N_A = 6.062(12) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ である (1913 年)。不確かさの幅を考慮しても現在得られている値からは外れているが、誤差の要因を可能な限り排除した実験により得られた値であり、アボガドロ定数の精密測定の最初のものとして位置付けられる。

現代の測定法

本文の p.6 の欄外注に記したように、現在採用されているアボガドロ定数はシリコン単結晶の格子定数の精密測定に基づいて決定されている。格子定数を精密に測定すれば、単位体積あたりの結晶に含まれる原子の個数がわかる。一方、この単結晶の密度と同位体組成を精密に測定すれば、単位体積あたりの結晶に含まれるシリコンの物質量がわかる。この二者からアボガドロ定数が求められる。

この手法は、このように原理的にはロシュミットの計算やペランの実験よりはむしろ単純であるが、現在のように 8 桁の有効数字でこれを求めるのは容易ではない。必要とされる実験技術は、①高純度のシリコン単結晶試料の作成、②その試料についての精密な同位体対比の測定 (これができないと、試料の質量から物質量への高精度の換算ができない)、③試料の体積の精密測定、④格子定数の精密測定、などである。

こうなると、アボガドロ定数の測定は、もはやかつてのような、1 研究者、1 研究室では不可能な仕事であり、世界規模の共同作業がなされている。日本では産業技術総合研究所の計測標準研究部門がこれを担っており、EU の共同研究センターの標準物質計測研究所との共同研究による報告値が、国際機関 (科学技術データ委員会) による現在の推奨値を決定する際の元データの一つとして採用されている。