

**PROJEKT AVOGADRO (IAC)
I REDEFINICJA JEDNOSTKI LICZNOŚCI MATERII**

**AVOGADRO PROJECT (IAC)
AND REDEFINITION OF THE MOLE**

W. T. Chyla

*Applied Science Enterprise, P. O. Box 22, 00-975 Warszawa 12
e-mail: chylawt@wp.pl*

Abstract

Wstęp

1. Pojęcie mola i jego związek z kilogramem w układzie SI
2. Właściwości atomów i stałe fizyczne jako wzorcowe wartości odniesienia
3. Geneza projektu Avogadro
4. Zasada pomiaru w projekcie Avogadro i sposób redefinicji mola
5. Techniczny aspekt realizacji projektu Avogadro
6. Kwestia rozbieżności wyników projektu Avogadro i projektu wagi Watta
7. Obecny stan projektu Avogadro i perspektywa finalizacji redefinicji mola

Podsumowanie i dyskusja

Piśmiennictwo cytowane



W. T. Chyla ukończył magisterskie studia chemiczne na Uniwersytecie Warszawskim (chemia kwantowa), a studia fizyczne na University of Southern California, Los Angeles (Master of Arts in Physics). Stopień Philosophy Doctor uzyskał na University of North Texas, Denton (fizyka teoretyczna i fizyka ciała stałego). Studia podyplomowe odbył w United States Particle Accelerator School (Harvard 1990, University of Illinois at Urbana-Champaign 1991, Stanford 1992, Harvard 1993). Praco-

wał m.in. w Instytucie Fizyki PAN jako asystent, w University of Southern California jako asystent (*teaching assistant*), w University of North Texas jako asystent i wykładowca (*teaching fellow*), w Wyższej Szkole Pedagogicznej (obecnie Uniwersytet Warmińsko-Mazurski) jako adiunkt, w Głównym Urzędzie Miar jako główny specjalista oraz kilkanaście lat w sektorze prywatnym. Publikacje z zakresu fizyki teoretycznej, fizyki półprzewodników, optyki, elektrodynamiki kwantowej, oddziaływań kwarków, szczególnej i ogólnej teorii względności oraz metrologii.

ABSTRACT

The paper presents the International Avogadro Coordination (IAC) and the problem of redefinition of the unit of amount of substance (the mole) in the context of a comprehensive reform of the international system of units (SI) that is expected to conclude in a few years. The redefinition program, known as the New SI or the Quantum SI, draws on Maxwell's concept of replacing artifact standards with atomic standards, which are considered stable and available – at least in principle – to everybody, everywhere and at any time; the idea has been generalized and the present tendency is to define base units in terms of physical constants. Redefinition of the mole is a spin-off project associated with redefinition of the kilogram; two high-purity, ^{28}Si -enriched silicon spheres were manufactured to make possible very accurate measurements of their parameters in order to determine (“count”) the number of silicon atoms in each of the two spheres. Initially, the project has been designed to determine the Avogadro constant, with the intent to redefine the kilogram as the mass of an exactly specified number of atoms. Once the consensus had been reached that the kilogram should be defined by fixing the numerical value of the Planck constant and the unit of mass should be realized with the use of the watt balance, the Avogadro project of silicon spheres was reinterpreted and became the basis for the redefinition and realization of the mole. In this paper, I discuss the origins of the Avogadro project (IAC), the physical principle of a very accurate measurement of the Avogadro constant and technical details of the realization of that project. The problem of resolving the discrepancy between results of the IAC and the watt balance project is reviewed. The current status of the IAC is discussed and difficulties with the proposed wording of the New SI redefinition of the mole are indicated. It is expected that all the technical problems can be resolved before the next meeting of the CGPM, where voting on implementation of the New SI is expected.

Keywords: Chemical metrology, amount of substance, redefinition of the mole, Avogadro project, International Avogadro Coordination, IAC, New SI, Quantum SI, AF-SI

Słowa kluczowe: Metrologia chemiczna, liczność materii, redefinicja mola, projekt Avogadro, International Avogadro Coordination, IAC, Nowy SI, Kwantowy SI, AF-SI

WSTĘP

Międzynarodowy układ jednostek miar został wprowadzony na mocy Konwencji Metrycznej podpisanej w dniu 20 maja 1875 r. w Paryżu przez 17 państw przodujących wówczas w dziedzinie nauki, gospodarki i polityki [1–4]. Na mocy owej konwencji ustanowiono międzynarodowy wzorzec jednostki masy (ang. *International Prototype of the Kilogram*, IPK) oraz międzynarodowy wzorzec jednostki długości (ang. *International Prototype of the Metre*, IPM) w postaci platynowo-irydowych artefaktów, powołując równocześnie Międzynarodowe Biuro Miar (fr. *Bureau International des Poids et Mesures*, BIPM) z siedzibą w Sèvres, którego zadaniem było przechowywanie międzynarodowych wzorców (prototypów) kilograma i metra oraz wykonywanie wzorcowań na potrzeby krajów-sygnatariuszy Konwencji Metrycznej; zakres odpowiedzialności BIPM implikuje potrzebę prowadzenia badań w dziedzinie metrycznego układu jednostek miar, tak aby owym zadaniom można było sprostać. Przygotowanie nowych wzorców masy i długości zakończyło się na przełomie 1879 i 1880 r., ale procedura stanowienia wzorców międzynarodowego układu metrycznego została sfinalizowana dopiero w 1889 r. na mocy decyzji pierwszej Generalnej Konferencji Miar (fr. *Conférence Générale des Poids et Mesures*, CGPM), która zatwierdziła całość tego procesu.

Konwencja Metryczna nie dotyczyła ówczesnej jednostki czasu (sekundy, zdefiniowanej jako $1/86400$ część średniej doby słonecznej), ponieważ definicja ta nie budziła kontrowersji i była na owe czasy wystarczająco dokładna. Przedmiotem Konwencji Metrycznej nie były także jednostki elektryczne, chociaż już od dawna prowadzono ilościowe pomiary elektryczne i magnetyczne: prawo Coulomba jest datowane na 1785 r., pełną klasyczną teorię pola elektromagnetycznego opracował J.C. Maxwell w 1865 r., a na rok przed podpisaniem Konwencji Metrycznej, w 1874 r., w Imperium Brytyjskim zatwierdzono pierwszy spójny układ jednostek elektrycznych, oparty na jednostkach mechanicznych, tj. jednostkach długości, masy i czasu (centymetrze, gramie i sekundzie, stąd nazwa – układ cgs). Ustanowienie takiego systemu jednostek elektrycznych było zgodne z ówczesną tendencją do poszukiwania mechanicznego wyjaśnienia wszystkich zjawisk fizycznych, skąd wpływało (błędne) przekonanie o możliwości wyrażania wszelkich wielkości fizycznych za pomocą trzech jednostek mechanicznych.

Metrologia jest nauką koncentrującą się na dokładności, której pośpiech nie służy; poza tym, do wprowadzenia formalnych zmian w układzie jednostek metrycznych wymagany jest consensus wielu krajów. Upłynęło zatem kilkadziesiąt lat zanim zdecydowano się wprowadzić do układu metrycznego MKS (akronim wywodzącym się od metra, kilograma i sekundy) nowe jednostki podstawowe. Dopiero 9. Generalna Konferencja Miar w 1948 r. podjęła rezolucję o włączeniu do układu metrycznego jednostki natężenia prądu elektrycznego, ampera (A), przyjmując elektromagnetyczną definicję tej jednostki; od tamtej pory układ metryczny oznaczany był akronimem MKSA. Na tej samej, 9. konferencji CGPM przyjęto definicję jednostki światłości, nazwanej kandelą (cd). Jednostkę temperatury termodynamicznej, kel-

wina (K), zdefiniowano i włączono do układu metrycznego jako jednostkę podstawową decyzją 10. konferencji CGPM w 1954 r. Również jednostka czasu, sekunda, została wówczas objęta zakresem odpowiedzialności Konwencji Metrycznej.

Na 11. konferencji CGPM w 1960 r. dokonano kilku istotnych zmian w metrycznym układzie jednostek miar, a przede wszystkim zredefiniowano metr za pomocą długości fali promieniowania emitowanego przez lampę kryptonową (eliminując w ten sposób metrową platynowo-irydową sztabę przechowywaną w BIPM jako pierwotny wzorzec metra) oraz zmodyfikowano astronomiczną definicję sekundy, włączając ją formalnie do zbioru sześciu jednostek podstawowych układu metrycznego (metr, kilogram, sekunda, amper, kelwin i kandela). Zreformowany układ metryczny nazwano *Système International d'Unités* (Międzynarodowy Układ Jednostek Miar); zazwyczaj jest on oznaczany akronimem SI.

Jednostka liczności materii, mol (symbol: mol), jest „najmłodszą” jednostką podstawową układu SI, bowiem zdefiniowano ją i włączono do SI na 14. konferencji CGPM w 1971 r. Od tamtej pory, czyli przez ostatnich 40 lat, zbiór 7. podstawowych jednostek SI pozostał niezmienny, chociaż definicje i *mise en pratique* (metody realizacji) jednostek podstawowych podlegały modyfikacjom i doprecyzowaniu w miarę postępu naukowego i rosnących wymagań technicznych.

W rozdziale 1. omówimy związek mola z kilogramem; związek obu jednostek implikuje, iż redefinicja kilograma powinna iść w parze z redefinicją mola i ewentualnie innych jednostek podstawowych zależnych od kilograma w układzie SI. Rozdział 2. przedstawia motywację odchodzenia od definicji jednostek za pomocą umownych artefaktów wzorcowych na rzecz definicyjnych wzorców atomowych oraz definicji polegających na ustaleniu wartości stałych fizycznych; te dwie ostatnie metody, jako dość abstrakcyjne, wymagają określenia sposobu praktycznej realizacji tak zdefiniowanych jednostek miar, czyli określenia ich *mise en pratique*. W rozdziale 3. zajmiemy się genezą projektu Avogadro (ang. *International Avogadro Coordination*, IAC), który początkowo pomyślany był jako jeden z dwu możliwych sposobów zredefiniowania kilograma, a później wykorzystany został do zredefiniowania mola. W dwu następnych rozdziałach (4 i 5) przedyskutujemy podstawy fizyczne oraz kwestie techniczne realizacji projektu IAC. Rozbieżność pomiędzy wynikami projektu Avogadro, a wynikami projektu wagi Watta (jest to konkurencyjne podejście do zagadnienia redefinicji i realizacji kilograma) oraz rozwiązanie tego problemu przedstawia rozdział 6. Aktualny stan zaawansowania programu IAC oraz perspektywy redefinicji mola za ok. 3 lata omówione są w rozdziale 7. Artykuł kończy krótkie podsumowanie zawierające uwagi natury ogólnej.

1. POJĘCIE MOLA I JEGO ZWIĄZEK Z KILOGRAMEM W UKŁADZIE SI

Oficjalna międzynarodowa definicja mola z 1971 r. stwierdza, że: „*The mole is the amount of substance of a system which contains as many elementary entities as there are atoms in 0.012 kilogram of carbon 12; its symbol is 'mol'. When the mole is used, the elementary entities must be specified and may be atoms, molecules, ions, electrons, other particles, or specified groups of such particles.*” (rozdz. 2.1.1.6 w [5]). Polska wersja tej definicji brzmi: „*Mol jest to liczność materii układu zawierającego liczbę cząstek równą liczbie atomów w masie 0,012 kilograma węgla 12. Przy stosowaniu mola należy określić rodzaj cząstek, którymi mogą być: atomy, cząsteczki, jony, elektrony, inne cząstki lub określone zespoły takich cząstek*” [6].

Współczesne pojęcie mola i sposób jego zdefiniowania (określona masa danej substancji wyrażona w gramach) wywodzi się z prawa stosunków wielokrotnych (J. Dalton, 1804). Dziedzictwo teorii atomistycznej Daltona oraz pragmatyzm chemików sprawił, iż adepci tej nauki posługiwali się pojęciem gramoatomu, gramo-cząsteczki czy kilku rodzajami równoważników chemicznych na długo przed eksperymentalnym potwierdzeniem istnienia atomów na poziomie zadowalającym fizyków: pomimo wielkich sukcesów teorii atomowej w wyjaśnianiu reakcji chemicznych, praw gazów doskonałych (J. Maxwell, 1866), czy teorii roztworów elektrolitów (S. Arrhenius, 1887), istnienie atomów, cząsteczek i jonów przestało być kwestionowane dopiero po odkryciu elektronu przez J.J. Thomsona (1897) i jądra atomowego przez E. Rutherforda (1909).

Chociaż przedmiot zainteresowań oraz metody pracy chemików i fizyków w pewnym stopniu pokrywają się, to obie te grupy badaczy na ogół pracują niezależnie i mają inny punkt widzenia na to samo zagadnienie. Tak było w przypadku (względnych) mas atomowych, a w konsekwencji również mas molowych. Chemicy odnosili masy atomowe i cząsteczkowe do 1/16 masy atomowej tlenu występującego naturalnie w przyrodzie, czyli do średniej ważonej mieszaniny trwałych izotopów tlenu: ^{16}O (99,760%), ^{17}O (0,039%) i ^{18}O (0,201%). Natomiast fizycy argumentowali, iż taka uśredniona masa atomowa nie odpowiada żadnemu faktycznie występującemu w przyrodzie obiektowi, że skład izotopowy tlenu może się nieco zmieniać w zależności od pochodzenia próbki, i dlatego mierzyli masy atomowe względem czystego izotopu ^{16}O , wydzielonego z naturalnej mieszaniny izotopów tlenu metodami spektrometrii masowej. Różnica w wyborze atomowej masy odniesienia powodowała, iż względne masy atomowe (a tym samym i masy molowe) wyznaczone przez chemików i fizyków różniły się na 5 cyfrze znaczącej, prowadząc do niespójności danych pochodzących z różnych źródeł (zauważmy, że najdokładniejsze współczesne pomiary względnych mas atomowych niektórych¹ izotopów, np. ^{16}O względem ^{12}C , osiągają dokładność rzędu 11 cyfr znaczących [7]).

¹ Nie mówimy tu o względnych masach atomowych niektórych izotopów krótkożyciowych, które są mierzone ze znacznie mniejszą dokładnością.

Decyzje CGPM mają charakter prawny, są podejmowane na zasadzie consensusu i obowiązują wszystkich sygnatariuszy Konwencji Metrycznej. Dlatego proponowane modyfikacje układu jednostek metrycznych są przyjmowane przez CGPM dopiero wówczas, gdy wszystkie merytorycznie kompetentne strony uzgodnią swe stanowisko i zostanie ono potwierdzone przez Międzynarodowy Komitet Miar (fr. *Comité International des Poids et Mesures*, CIPM) w formie odpowiedniej rekomendacji. Międzynarodowe reprezentacje chemików (ang. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC) i fizyków (ang. *International Union of Pure and Applied Physics*, IUPAP) uzgodniły wspólne stanowisko w kwestii pomiaru względnych mas atomowych w latach 1959–1960. Kompromis polegał na tym, by przyjąć – na mocy definicji – masę atomową izotopu węgla ^{12}C za równą dokładnie 12 jednostkom masy atomowej, a tym samym (względne) masy atomowe i cząsteczkowe wyrażać w stosunku do $1/12$ masy izotopu ^{12}C . Porozumienie to zostało zaakceptowane przez Międzynarodową Organizację Normalizacyjną (ang. *International Standardization Organization*, ISO), po czym stało się przedmiotem obrad CIPM, który w 1967 r. sformułował (jeszcze nieoficjalną) definicję mola jako licznosc materii, która zawiera tyle samo cząstek danego rodzaju, co 12 gramów czystego izotopu węgla ^{12}C . Definicja ta dojrzewała jeszcze przez 2 lata, po czym CIPM na posiedzeniu w 1969 r. przygotował odpowiednią rekomendację dla CGPM, zgodnie z którą 14. konferencja CGPM w 1971 r. na mocy Rezolucji 3 zatwierdziła zalecowaną definicję jednostki licznosci materii i nadała molowi status jednostki podstawowej układu SI [8].

Ponieważ definicja mola odwołuje się bezpośrednio do jednostki masy, wartość mola zależy od wartości kilograma. Niektóre inne jednostki podstawowe układu SI (np. amper) również zależą od wartości kilograma i jakakolwiek zmiana wartości jednostki masy implikuje zmianę wartości jednostek związanych z kilogramem. Jednostka masy jest, co prawda, przyjmowana za stałą na mocy definicji, ale jest to tylko kwestia umowy niezgodnej ze stanem faktycznym, co wiadomo na podstawie znajomości procesów zachodzących na powierzchni definicyjnego wzorca masy (np. adsorpcja fizyczna, reakcje chemiczne, wpływ czyszczenia IPK na jego masę) oraz w bryle wzorca masy (np. reakcje jądrowe pod wpływem czynników zewnętrznych i wewnętrznych); zostało to potwierdzone pomiarami porównawczymi platynowo-irydowych wzorców kilograma, które wykazują mierzalny dryft masy. Co prawda, zaobserwowana wartość dryftu tych artefaktów jest niewielka (nie przekracza $7,5 \times 10^{-8}$ kg na stulecie [2]), ale (1) wiele pomiarów na najwyższym poziomie metrologicznym charakteryzuje się obecnie znacznie mniejszą niepewnością względną (np. 2×10^{-9} w przypadku pomiaru masy, a nawet $\sim 10^{-16}$ w przypadku pomiarów czasu); (2) dryft masy pierwotnego wzorca kilograma (IPK) jest niekontrolowalny (można go jedynie szacować przez porównanie z innymi platynowo-irydowymi wzorcami); (3) dryft masy IPK powoduje niekontrolowalny dryft wartości jednostek podstawowych SI związanych z kilogramem, np. mola.

Prace badawcze prowadzone w związku z programem redefinicji jednostki masy [9–10] doprowadziły do wniosku, że nie można ograniczyć się do redefinicji kilograma, ale niezbędna jest kompleksowa reforma układu SI, której głównym punktem powinna być jednoczesna redefinicja czterech jednostek podstawowych układu metrycznego (kilograma, ampera, kelwina i mola) za pomocą stałych fizycznych (stałej Plancka h , ładunku elementarnego e , stałej Boltzmann k_B i stałej Avogadro N_A). Pogląd ten został zaakceptowany przez CIPM (Rekomendacja 1, CI-2005, [11]), a następnie proponenci redefinicji wywodzący się z BIPM, NIST i NPL przedstawili programowy artykuł na temat reformy układu jednostek SI [12].

2. WŁAŚCIWOŚCI ATOMÓW I STAŁE FIZYCZNE JAKO WZORCOWE WARTOŚCI ODNIESIENIA

Kilka lat przed podpisaniem Konwencji Metrycznej, J.C. Maxwell zauważył, że podstawowe jednostki miar nie powinny być definiowane za pomocą arbitralnie wybranych artefaktów lub innych wielkości, które mogą ulegać zmianom wraz z upływem czasu, a dotyczy to zarówno kilograma i metra, jak i sekundy (kilogram i metr były wówczas jednostkami obowiązującymi tylko na terytorium Francji). Maxwell zaproponował (1870 r.), aby oprzeć układ jednostek miar na właściwościach atomów, ponieważ ich charakterystyki fizyczne uważał za obiektywnie niezmiennie [13]. Propozycja ta znacznie wyprzedziła swój czas, ponieważ nie było wówczas technicznych możliwości jej zrealizowania.

Koncepcja oparcia podstawowych jednostek miar na właściwościach atomów została oficjalnie wdrożona po raz pierwszy dopiero w roku 1960, gdy w układzie SI jednostkę długości (metr) zdefiniowano i zrealizowano za pomocą długości fali linii spektralnej emitowanej przez lampę kryptonową (^{86}Kr) [14]; definicja ta została zmieniona w 1983 r. W obecnie obowiązującym układzie SI wzorzec atomowy definiuje jednostkę czasu: na przełomie roku 1967 i 1968, na 13. konferencji CGPM zatwierdzono redefinicję i realizację sekundy za pomocą częstotliwości przejścia nadsubtelnego w atomie ^{133}Cs [15].

Budowa pierwszego lasera rubinowego przez T.H. Maimana w 1960 r. [16] i szybki rozwój tej dziedziny wiedzy umożliwił bardzo dokładny pomiar szybkości światła, co doprowadziło do kolejnej redefinicji jednostki długości. W roku 1983, decyzją 17. konferencji CGPM, metr został zdefiniowany jako droga przebyta przez światło w próżni w określonym przedziale czasu; na mocy tej definicji ustalona została dokładna wartość szybkości światła w próżni, c [17].

Międzynarodowy wzorzec kilograma (IPK) jest jednocześnie artefaktem definicyjnym i pierwotną realizacją kilograma. Natomiast definicja jednostki miary za pomocą właściwości fizycznych atomu wymaga sprecyzowania również sposobu realizacji tej jednostki i warunków jej odtwarzania w praktyce laboratoryjnej. Definicja jednostki miary poprzez ustalenie wartości pewnej stałej fizycznej ma jeszcze bardziej abstrakcyjny charakter niż odwoływanie się do właściwości atomów, i tym

bardziej wymaga określenia sposobu realizacji tak zdefiniowanej jednostki. Obie te metody definiowania jednostek miar implikują rozróżnienie między *definicją* a *realizacją* danej jednostki; każdej definicji opartej na właściwości atomów danego rodzaju lub na wartości stałej fizycznej musi zatem towarzyszyć „*mise en pratique*” (zalecany sposób realizacji jednostki miary) jako jej nieodzowne uzupełnienie.

3. GENEZA PROJEKTU AVOGADRO

Projekt Avogadro i redefinicja mola są konsekwencją prac nad redefinicją kilograma. Redefinicję jednostki masy można przeprowadzić dwiema niezależnymi metodami: (1) poprzez ustalenie wartości liczbowej stałej Plancka h , realizując kilogram za pomocą tzw. wagi Watta [18–22], lub (2) poprzez ustalenie wartości liczbowej stałej Avogadro N_A , co pozwala zdefiniować kilogram jako masę ustalonej liczby ($10^3 \times N_A \times \text{mol}/12$) atomów węgla ^{12}C ; w praktyce, realizacją jednostki masy jest wówczas kryształ o znanej liczbie atomów danego rodzaju (np. monokryształ krzemu ^{28}Si) [9, 10, 23–26]. Wybór sposobu redefinicji kilograma wpłynie na wartość jednostek związanych z kilogramem, zarówno tych należących do SI (mol, amper, kandela), jak i nienależących do SI, ale dopuszczonych do stosowania w specjalnych obszarach tematycznych, takich jak jednostka masy atomowej (u), czyli dalton (Da) [27–29].

Ta druga metoda wywodzi się z pomysłu przedstawionego w roku 1963 przez C. Egidi, który rozważał definicję i realizację jednostki masy w postaci monokryształu (np. germanu) [30]. Wdrożenie tego pomysłu umożliwił postęp w technologii wytwarzania monokryształów krzemu dla potrzeb przemysłu elektronicznego oraz rozwój interferometrii optycznej i rentgenowskiej, pozwalający mierzyć stałe sieciowe kryształów z wielką dokładnością [31–33]. Pełną koncepcję projektu Avogadro, znanego dziś pod nazwą *International Avogadro Coordination*, IAC, przedstawił G. Zosi w 1983 r. [34].

Generalna Konferencja Miar (CGPM) zajęła oficjalne stanowisko w kwestii redefinicji kilograma na 21. konferencji CGPM w roku 1999, podejmując Rezolucję 7 rekomendującą wykorzystanie obu wyżej wymienionych metod w pracach badawczych, których celem miało być wypracowanie nowej definicji i realizacji kilograma [35]; obie owe metody były traktowane jako równoprawne i konkurencyjne. Kilka innych sposobów redefinicji kilograma również brano wówczas pod uwagę, ale nie spełniły one oczekiwań [25, 36–41].

Jak wspomniano w rozdziale 1, na przełomie 2004 i 2005 r. proponenci redefinicji kilograma opublikowali artykuł [9] podsumowujący stan badań w tej dziedzinie, postulując przeprowadzenie redefinicji kilograma już na 23. konferencji CGPM w 2007 r. Znaczne rozbieżności wyników uzyskanych w projekcie wagi Watta i w projekcie Avogadro, o których piszę obszerniej w rozdziale 6, były jedną z przyczyn, dla których dotrzymanie tego niezwykle ambitnego (żeby nie powiedzieć przedwczesnego) terminu nie było możliwe.

Prace badawcze nad redefinicją kilograma oraz tocząca się równolegle ożywiona dyskusja doprowadziły do przekonania o konieczności przeprowadzenia redefinicji również innych niż kilogram jednostek podstawowych układu SI. Przekonanie to znalazło wyraz w rekomendacjach podjętych przez 5 komitetów doradczych CIPM (CCM, CCEM, CCQM, CCT i CCU²), które podsumowano w Rekomendacji 1 przyjętej przez CIPM w październiku 2005 r. [11]; w ten sposób, prace nad pomiarem stałej Avogadro z wykorzystaniem kryształu krzemu zaczęły spełniać podwójną rolę: jako przygotowanie do redefinicji kilograma i do ewentualnej redefinicji mola.

Projekt Avogadro (IAC) rozpoczął się oficjalnie w 2004 r., gdy BIPM zorganizował konsorcjum 7. Krajowych Instytutów Metrologicznych (ang. *National Metrology Institutes*, NMI), by wspólnymi siłami zmierzyć się z problemem pomiaru stałej Avogadro za pomocą artefaktów w postaci 2. kul krzemowych. Do konsorcjum wszedł PTB (Niemcy), NMIA (Australia), NMIJ (Japonia), NIST (USA), NPL (Zjednoczone Królestwo), INRIM (Włochy) i IRRM (unijny instytut badawczy usytuowany w Belgii), a istotną część prac, polegającą na wzbogaceniu krzemu naturalnego w izotop ²⁸Si, wykonano w Rosji. Koordynatorem tego przedsięwzięcia był i pozostaje nim nadal Alain Picard, dyrektor Wydziału Masy BIPM, pomimo iż projekt IAC jest obecnie związany głównie z redefinicją mola, a nie kilograma; na marginesie dodam, że w projekcie wagi Watta i redefinicji kilograma pierwsze skrzypce grają elektrycy, zgodnie z zasadą, iż w sprawnie funkcjonujących organizmach kompetencje merytoryczne przeważają nad względami administracyjnymi (waga Watta wywodzi się z wyrafinowanej formy wagi prądowej). Projekt IAC zakończył się formalnie w 2011 r., ale już podpisano porozumienie, by badania te kontynuować jeszcze przez 6 lat [42].

4. ZASADA POMIARU W PROJEKCIE AVOGADRO I SPOSÓB REDEFINICJI MOLA

W obowiązującym obecnie układzie jednostek miar SI [5], jednostka liczności materii (mol) jest zdefiniowana poprzez odniesienie do liczby atomów znajdujących się w 12 gramach izotopu ¹²C. Definicja ta operuje masą jako pojęciem pierwotnym, natomiast liczba atomów w 1 molu, czyli liczba Avogadro, jest wielkością *wtórną*, podlegającą pomiarowi. Wynika stąd, iż (1) wartość N_A jest obciążona niepewnością pomiaru, oraz (2) niemożliwe jest ustalenie dokładnej wartości liczbowej N_A na mocy definicji, ponieważ byłoby to sprzeczne z obecną definicją mola i kilograma.

Definitywny związek mola i stałej Avogadro z jednostką masy zaowocował pomysłem, by kilogram związać nie ze stałą Plancka h (tak jak to jest w projekcie

2 CCM = *Consultative Committee for Mass and Related Quantities* (Komitet Doradczy ds. Masy i Wielkości Związanych); CCEM = *Consultative Committee for Electricity and Magnetism* (Komitet Doradczy ds. Elektryczności i Magnetyzmu); CCQM = *Consultative Committee for Amount of Substance* (Komitet Doradczy ds. Liczności Materii); CCT = *Cosultative Committee for Thermometry* (Komitet Doradczy ds. Termometrii); CCU = *Consultative Committee for Units* (Komitet Doradczy ds. Jednostek Miar).

wagi Watta), ale właśnie z N_A . Można mianowicie ustalić wartość stałej Avogadro (lub liczby³ Avogadro), a kilogram zdefiniować jako masę pewnej ustalonej liczby moli (lub liczby atomów) danego rodzaju. Projekt IAC, zwany też „projektem kuli krzemowej”, przyjął początkowo taką właśnie strategię. Dużą zaletą takiej redefinicji jednostki masy byłaby (pozorna⁴) prostota pojęciowa i wynikająca stąd intuicyjność tak sformułowanej definicji kilograma; natomiast poważną wadą takiego podejścia byłoby utrzymanie zależności między dwiema jednostkami podstawowymi SI (jednostką masy i jednostką liczności materii) na poziomie definicji, co nie jest uzasadnione względami fizycznymi.

Projekt IAC przewidywał, że kilogram będzie zdefiniowany jako masa ($10^3 \times N_A \times \text{mol}/12$) atomów węgla ^{12}C (w domyśle: swobodnych, w spoczynku i niewzbudzonych), oraz że jednostka masy będzie zrealizowana w postaci idealnego monokryształu (bez domieszek i defektów). Miło byłoby mieć wyhodować nieskazitelny kilogramowy monokryształ czystego izotopowo diamentu, celem realizacji tak zdefiniowanej jednostki masy oraz rozwiązania problemu podarunków świątecznych, ale nie zawsze „chcieć to móc”; ze względu na doskonale opanowaną technologię otrzymywania czystych monokryształów krzemu metodą Czochralskiego oraz wysoką stabilność struktury krystalicznej tego pierwiastka, do realizacji kilograma i pomiaru N_A wybrano właśnie krzem. Masa m monokryształu Si jest wprost proporcjonalna do liczby zawartych w nim atomów ($n V / V_0$) oraz masy jednego atomu (M / N_A) i dana jest wyrażeniem

$$m = \frac{n V}{V_0} \cdot \frac{M}{N_A}, \quad (1)$$

gdzie N_A oznacza stałą Avogadro, M – masę molową krzemu, V – objętość kryształu, V_0 – objętość komórki elementarnej sieci krystalicznej krzemu, zaś n – liczbę atomów w komórce elementarnej kryształu Si ($n = 8$ dla struktury typu diamentu, czyli sieci regularnej powierzchniowo centrowanej, w jakiej krystalizuje krzem).

3 Rozróżnianie między stałą Avogadro N_A (wielkość mająca wartość liczbową i wymiar fizyczny mol^{-1}), a liczbą Avogadro $\{N_A\}$ (wartość liczbowa, bezwymiarowa) można uważać za dzielenie włosa na czworo, ale metrologowie nie takie rzeczy potrafią robić, i to bez znieczulenia. W tej pracy N_A symbolizuje zarówno stałą Avogadro, jak i liczbę Avogadro. Zwyczajowo utożsamiamy oba te pojęcia lub używamy tylko terminu „stała”, rezerwując słowo „liczba” dla liczby Loschmidta. W CODATA i literaturze angielskojęzycznej najczęściej używa się nazw „Avogadro constant” i „Loschmidt constant”, bez względu na okoliczności. Gdy purysta terminologiczny chce podkreślić, że chodzi o wartość liczbową wielkości Y , to stosuje nawias klamrowy $\{Y\}$, a wymiar fizyczny tej wielkości oznacza nawiasem kwadratowym $[Y]$, tzn. $N_A \equiv \{N_A\} [N_A]$.

4 Masa jest pojęciem prostym tylko na poziomie codziennego doświadczenia. Zostawiając fizykom wnikanie w istotę masy jako skutku istnienia pola Higgsa, chemicy wiedzą doskonale, że ze względu na energię wiązania, masa atomów Si w sieci krystalicznej jest mniejsza o $1,4 \times 10^{-8}\%$ od masy atomów swobodnych, z których kryształ został utworzony, co musi być uwzględnione w definicji i w pomiarach na najwyższym poziomie metrologicznym (pomiaru masy atomowej wykonuje się zarówno dla stanu związanego, jak i dla atomów oraz jonów swobodnych). Istotna jest również temperatura i stopień wzbudzenia atomów, bowiem energia ruchów termicznych w temperaturze pokojowej stanowi $\sim 10^{-10}\%$, a energia wzbudzenia atomu może przekroczyć $10^{-6}\%$ jego energii spoczynkowej (masy spoczynkowej).

Dysponując dokładnie zmierzonymi wartościami parametrów kryształu krzemu (M , V i V_0), równanie (1) można interpretować na dwa sposoby:

- I. Jeżeli zważymy kulę krzemową (zmierzymy m) stosując obecny definicyjny wzorzec kilograma (IPK lub, w praktyce, jego „oficjalne kopie”), to możemy obliczyć wartość stałej Avogadro N_A wraz z towarzyszącą temu pomiarowi niepewnością;
- II. Jeżeli natomiast kilogram zdefiniujemy jako masę dokładnie określonej liczby atomów danego rodzaju oraz ustalimy wartość N_A na mocy tejże definicji, to pomiar parametrów M , V i V_0 kryształu krzemu określi jego masę m wraz z towarzyszącą temu pomiarowi niepewnością, bez konieczności faktycznego *ważenia* tego ciała, a monokryształ Si stanie się pierwotną realizacją jednostki masy.

Nie można oczywiście przyjąć obu koncepcji jednocześnie, ponieważ nie można zdefiniować tej samej wielkości (kilograma) na dwa różne sposoby naraz, bo popadlibyśmy w sprzeczność. Pierwotny zamysł projektu IAC polegał na tym, by korzystając z pierwszej koncepcji (tzn. posługując się równaniem (1) i obecną definicją kilograma) zmierzyć jak najdokładniej wartość N_A dla kuli krzemowej, a następnie odrzucić koncepcję pierwszą i przyjąć tę drugą, w której: (a) na mocy definicji ustalona byłaby *dokładna* wartość N_A ; (b) kilogram zdefiniowany byłby jako masa ściśle określonej liczby atomów ^{12}C ; zaś (c) pierwotną realizacją kilograma byłby, ze względu na praktycznych, monokryształ Si.

Gdy wraz z postępem prac nad redefinicjami jednostek SI stało się jasne, że redefinicja kilograma będzie polegać na ustaleniu wartości stałej Plancka, a jednostka masy będzie odtwarzana za pomocą wagi Watta, to przeinterpretowano projekt IAC tak, aby jego wyniki wykorzystać do zredefiniowania mola (zamiast kilograma). Obecnie przyjmuje się, że (a) wartość stałej Avogadro N_A (zmierzona z dużą dokładnością w programie IAC z wykorzystaniem IPK) będzie ustalona na mocy definicji; (b) mol, na mocy tej samej definicji, będzie zredefiniowany jako liczba Avogadro cząstek danego rodzaju; natomiast (c) monokryształ Si będzie interpretowany jako pierwotna realizacja jednostki liczności materii (a nie kilograma).

W sierpniu 2010 r. w CCU powstał projekt redefinicji jednostek podstawowych układu SI [43]; proponowana definicja mola brzmi: „*The mole, mol, is the unit of amount of substance of a specified elementary entity, which may be an atom, molecule, ion, electron, any other particle or a specified group of such particles; its magnitude is set by fixing the numerical value of the Avogadro constant to be equal to exactly $6.022\ 14X \times 10^{23}$ when it is expressed in the unit mol^{-1} .*”, czyli „Mol, [oznaczany symbolem] mol, jest jednostką liczności materii składającej się z określonej liczby takich samych cząstek, którymi mogą być atomy, cząsteczki, jony, elektrony, jakiegokolwiek inne cząstki lub określone grupy takich cząstek; wartość [tej jednostki] jest określona poprzez ustalenie wartości liczbowej stałej Avogadro, która wynosi dokładnie $6,022\ 14X \times 10^{23}$ w jednostkach mol^{-1} ”. Symbol X oznacza ewentualne dalsze cyfry dziesiętne, które mają być ustalone tak, aby była jak najmniejsza różnica między dotychczas stoso-

waną wartością mola, a wartością tej jednostki wynikającą z nowej definicji; chodzi o to, by zminimalizować wpływ zmiany definicji mola na praktykę laboratoryjną.

5. TECHNICZNY ASPEKT REALIZACJI PROJEKTU AVOGADRO

Wzór (1) na masę monokryształu zawiera masę molową M . Pomiar tego parametru z niepewnością względną lepszą niż 10^{-8} jest trudny nawet dla pierwiastków chemicznych zawierających tylko jeden izotop. Gdy pierwiastek składa się z kilku trwałych izotopów, to określenie M z taką niepewnością wymaga pomiaru względnej zawartości izotopów (abundancji) i ich mas atomowych z dokładnością $\sim 10^{-9}$, a w dodatku próbka musiałaby być jednorodna izotopowo na poziomie $10^{-9} \div 10^{-10}$. W przypadku krzemu naturalnego okazało się to niemożliwe.

Krzem naturalny ma złożony skład izotopowy; oprócz trwałych izotopów krzemu (92,2297% ^{28}Si ; 4,6832% ^{29}Si ; 3,0871% ^{30}Si) występują śladowe ilości promieniotwórczego ^{32}Si , a mogą pojawiać się także zaniedbywalne na ogół ślady krótkożyciowego ^{31}Si (oba izotopy podlegają rozpadowi β^-). W pierwszym, wstępnym etapie realizacji projektu Avogadro, krzem naturalny poddano wzbogaceniu w izotop ^{28}Si . Około 20 kg fluorku krzemu (naturalnego) SiF_4 wzbogacono do poziomu 99,995% izotopu ^{28}Si za pomocą ultrawirówek. Wzbogacony gazowy SiF_4 poddano reakcji podstawienia fluoru wodorem otrzymując SiH_4 . W wyniku termicznego rozkładu wodorku krzemu (chemiczne osadzanie z fazy gazowej) otrzymano czysty krzem w postaci polikrystalicznej i wodór. Ten wstępny, ale niezwykle ważny etap wzbogacenia i krystalizacji krzemu wykonano w Rosji, otrzymując ponad 5-kilogramowy polikryształ Si, który przekazano do Niemiec.

W Niemczech, polikryształ ^{28}Si poddano rekrystalizacji metodą Czochralskiego, uzyskując ok. 5-kilogramowy monokryształ ^{28}Si w formie zbliżonej do walca o średnicy ok. 10 cm, z dwoma wybrzuszeniami, a zakończonego stożkiem. Monokrystaliczna postać krzemu ułatwia pomiar stałych sieciowych, zapewnia jednorodność i stałą gęstość materiału oraz minimalizuje poziom zanieczyszczeń (domieszek) i innych defektów sieci oraz tworzenie się powierzchni granicznych i naprężeń charakterystycznych dla struktury polikryształu. Monokryształ ^{28}Si przekazano do Australii.

Z owych dwu wybrzuszeń monokryształu ^{28}Si wypreparowano 2 kule o średnicy ok. 10 cm i masie ponad 1 kg każda oraz kilka mniejszych kul i wiele próbek z różnych miejsc monokryształu do badań materiałowych. Dwie większe kule oszlifowano do średnicy ok. 9,35 cm i wypolerowano tak perfekcyjnie, że odstępstwa od idealnie sferycznego kształtu mieszczą się w granicach 60 nm, a różnice między największymi i najmniejszymi średnicami (zmierzono ich kilkaset) mieszczą się w granicach 100 nm. Kształt kulisty monokryształów krzemu (w przeciwieństwie do IPK, który ma formę walca) wybrano ze względu na łatwiejsze wykonanie tak doskonałego szlifu w przypadku ciał o symetrii sferycznej, oraz dlatego, że sferyczny kształt obiektu ułatwia bardzo dokładny pomiar jego objętości (brak krawędzi i tylko jeden parametr do pomiaru – średnica).

Kule ^{28}Si poddano wszechstronnym badaniom; większość badań materiałowych można było wykonać posługując się kulami pomocniczymi, zmniejszając tym samym ekspozycję dwu kul wzorcowych na czynniki zewnętrzne. Zauważmy na przykład, że wzór (1) można przekształcić do postaci $N_A = (n M) / (V_0 \rho)$, gdzie zamiast masy i objętości danego monokryształu wzorcowego występuje jego gęstość $\rho = m/V$, która jest taka sama dla kul wzorcowych i kul pomocniczych; pomiar gęstości wymaga wielokrotnego ważenia kul w powietrzu, w próżni, a nawet w płynie [44], co nie pozostaje bez wpływu na ich powierzchnię. Ponadto, użycie kilku kul pomocniczych pozwoliło wykonywać pomiary jednocześnie w różnych instytutach badawczych i różnymi metodami, co skróciło czas badań, umożliwiło weryfikację wyników, minimalizację niepewności pomiarów oraz pozwoliło wnioskować o jednorodności materiału pod względem obecności domieszek i innych niedoskonałości sieci [45].

Pomiary objętości wykonano mierząc średnicę kul metodą interferometrii optycznej z dokładnością 0,6 nm, co odpowiada grubości rzędu 2 warstewek atomowych [46–49]. Kule ważono z wykorzystaniem najwyższej klasy wzorców dostępnych w BIPM; pomiary masy wykonano w próżni, ale także w powietrzu – uwzględniając poprawki zależne od ciśnienia, temperatury i wilgotności [50–54]. Masę molową krzemu zmierzono metodą spektrometrii masowej, stosując technikę rozcieńczenia izotopowego (IDMS), a za wzorcowe materiały odniesienia posłużyły próbki naturalnego krzemu wzbogaconego w znaną ilość izotopów ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si [55, 56]. Pomiary stałej sieciowej a krzemu (z której obliczana jest objętość komórki elementarnej, $V_0 = a^3$) wykonano metodą interferometrii rentgenowskiej skombinowanej z interferometrią w zakresie optycznym [57, 58].

W pomiarach masy, objętości, gęstości, masy molowej i objętości komórki elementarnej uwzględniono obecność domieszek w monokryształach (głównie tlenu, boru i węgla) i innych niedoskonałości sieci oraz występowanie warstewek powierzchniowych na kulach krzemowych (są to tlenki krzemu SiO i SiO_2 , woda związana chemicznie i zaadsorbowana fizycznie, a także warstewki krzemków Cu, Ni, Zn i warstewki węglowodorów). Warstewki te były szczegółowo przebadane i wzięto pod uwagę zarówno ich grubość (w sumie poniżej 3 nm), jak i zróżnicowanie właściwości fizycznych [59–60]. Jest to ważny aspekt analizy wyników pomiarów, ponieważ np. niedokładność pomiaru średnicy rzędu 1 nm (10 Å) dałaby wkład do całkowitej niepewności względnej $u_r \sim 1,5 \times 10^{-8}$, przy docelowej wartości złożonej względnej niepewności standardowej $u_r \leq 2 \times 10^{-8}$, a przecież jest to tylko jedno z licznych źródeł niepewności pomiaru w projekcie IAC [61]. Daje to wyobrażenie o skali trudności całego tego przedsięwzięcia i o perspektywach projektu IAC w kontekście poszukiwania trwałego rozwiązania problemu definicji i realizacji jednostek SI (kilograma i mola).

6. KWESTIA ROZBIEŻNOŚCI WYNIKÓW PROJEKTU AVOGADRO I PROJEKTU WAGI WATTA

W początkowej fazie badań, projekt Avogadro (IAC) miał charakter konkurencyjny w stosunku do koncepcji wagi Watta. Obie metody redefinicji kilograma można porównać dzięki związkowi stałej Avogadro ze stałą Plancka [9, 12, 23, 26]

$$N_A = \frac{c \alpha^2 A_{el} M_u}{2 R_\infty} \cdot \frac{1}{h}, \quad (2)$$

gdzie c oznacza szybkość światła w próżni, α – stałą struktury subtelnej, A_{el} – względną masę atomową elektronu (tzn. wyrażoną w jednostkach masy atomowej), M_u – stałą molarną ($M_u = 10^{-3}$ kg/mol), a R_∞ – stałą Rydberga. Wszystkie składowe współczynnika proporcjonalności w relacji (2) są znane z bardzo dużą dokładnością (CODATA podaje względną niepewność standardową tych wielkości: $u_r(\alpha) = 3,3 \times 10^{-10}$; $u_r(A_{el}) = 4,0 \times 10^{-10}$; $u_r(R_\infty) = 5,0 \cdot 10^{-12}$), co pozwala porównać stałą Avogadro N_A , uzyskaną w projekcie IAC, ze stałą Plancka h , określoną w projekcie wagi Watta (NIST).

Już pierwsze porównania wyników otrzymanych w projekcie Avogadro i w projekcie wagi Watta wykazały ich niespójność [62, 63]. Zaobserwowana rozbieżność wartości h uzyskanej w obu projektach wynosiła $\Delta h_{A-W} / h \sim 10^{-6}$, czyli była o 2 rzędy wielkości większa niż docelowa niepewność względna obu pomiarów ($u_r \leq 2 \times 10^{-8}$). Przede wszystkim zaś (1) różnica ta była znacznie większa niż można to usprawiedliwić niepewnością pomiarów; oraz (2) nie była znana fizyczna przyczyna tak zasadniczej różnicy między oczekiwaniami a rzeczywistością. Rozbieżność między wynikami uzyskanymi tymi dwiema metodami była główną przyczyną merytoryczną zawieszenia przygotowań do przeprowadzenia redefinicji kilograma, ampera, kelwina i mola, którą niektórzy metrologowie z BIPM, NIST i CCU planowali przeforsować już na 23. konferencji CGPM w 2007 r.

W październiku 2008 r. stwierdzono, że przyczyną owej rozbieżności była niewystarczająca dokładność oznaczenia składu izotopowego krzemu, co implicite wpłynęło na masę molową krzemu, M . Po wprowadzeniu odpowiednich poprawek w grudniu 2008 r., niezgodność N_A z h zmalała do wartości mieszczącej się w granicach uzasadnionych niepewnością obu pomiarów. Aby zweryfikować tę przyczynę błędu i dalej zmniejszyć niepewność pomiaru M , analizę składu izotopowego przeprowadzono jeszcze kilkakrotnie, w kilku laboratoriach i różnymi metodami. Najskuteczniejsza okazała się metoda rozcieńczenia izotopowego (IDMS); praktyka pokazała, że nawet śladowe zanieczyszczenia odczynników użytych do przygotowania próbek do badań metodą gazowej spektrometrii masowej (GMS) mogą w zasadniczy sposób zaważyć na wynikach końcowych [61, 64].

7. OBECNY STAN PROJEKTU AVOGADRO I PERSPEKTYWA FINALIZACJI REDEFINICJI MOLA

Projekt Avogadro (ang. *International Avogadro Coordination*, IAC) formalnie zakończył się w kwietniu 2011 r. Zmierzona wartość stałej Avogadro wynosi $N_A = 6,022\,140\,82 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, bezwzględna niepewność standardowa wynosi $u(N_A) = 1,8 \times 10^{16} \text{ mol}^{-1}$, a niepewność względna $u_r(N_A) = 3,0 \times 10^{-8}$ przekroczyła nieco założoną wartość docelową $u_r(N_A) \leq 2,0 \times 10^{-8}$ [61, 65].

Przekroczenie docelowej wartości $u_r(N_A)$ przypisywane jest obecności cienkiej warstewki krzemków metali na powierzchni obu kul wzorcowych, która powstała w trakcie ich szlifowania i wpływa na pomiar kilku parametrów, a przede wszystkim objętości. Największy (66%) wkład do $u_r(N_A)$ daje właśnie pomiar objętości (średnicy) kul wzorcowych, a na drugim miejscu (18%) plasuje się wkład związany bezpośrednio z własnościami warstewek powierzchniowych. Pomiar masy molowej, który sprawił tyle kłopotów kilka lat wcześniej, daje obecnie tylko 5% wkład do $u(N_A)$; pomiar objętości komórki elementarnej (stałej sieciowej) – 9%; pomiar masy – 1%; zaś wpływ defektów wewnętrznych monokryształu oceniany jest na 1% wkładu do $u(N_A)$. Cytowane tu wartości odnoszą się do pomiarów wykonanych dla jednej z kul wzorcowych (AVO28-S5), dla której całkowita niepewność względna wynosi $u_r(N_A) = 3,6 \times 10^{-8}$; ponieważ pomiary dla drugiej kuli wzorcowej (AVO28-S8) dały bardzo podobne wyniki, to podana powyżej niepewność względna $u_r(N_A) = 3,0 \times 10^{-8}$ dla całego projektu jest nieco mniejsza, niż dla każdej z kul osobno [61, 65]. Dla porównania przypomnijmy, że w 2010 r. niepewność względna w projekcie IAC wynosiła $u_r(N_A) = 3,1 \times 10^{-7}$, a w projekcie wagi Watta (NIST) wynosiła $u_r(h) = 3,6 \times 10^{-8}$.

Pomimo znacznego postępu, jaki dokonał się w ciągu ostatnich dwu lat, projekt Avogadro nie stanowi już konkurencji dla redefinicji jednostki masy poprzez ustalenie wartości stałej Plancka oraz realizacji kilograma za pomocą wagi Watta. Pomiar stałej Avogadro w projekcie IAC posłuży do przeprowadzenia redefinicji jednostki liczności materii (mola) poprzez ustalenie wartości N_A , a owe dwie kule krzemowe, w których liczba atomów została bardzo dokładnie określona, będą stanowić pierwotną realizację mola. Możliwość porównania wyników uzyskanych w tych dwu niezależnych projektach (patrz równanie (2)), pozwala zweryfikować poprawność ich koncepcji i wykonania, co zalecała Rezolucja 7., podjęta przez CGPM w 1999 r. [35].

Projekt Avogadro, interpretowany jako przygotowanie do redefinicji mola, ma też parę słabości: (1) wytworzenie kilogramowych, czystych izotopowo monokryształów krzemu było możliwe dzięki perfekcyjnej technologii opracowanej na potrzeby przemysłu elektronicznego, a takich technologii nie ma w przypadku innych substancji; (2) procedura liczenia atomów w monokryształach krzemu jest unikatowa, co implikuje trudność przeniesienia jednostki (mola) z wzorca pierwotnego na wzorce niższego rzędu i inne substancje chemiczne; (3) problem zmian na powierzchni wzorcowych kul krzemowych wcale nie jest mniejszy niż w przypadku artefaktów platynowo-irydowych. Wydaje się zatem, że po wykorzystaniu kul krzemowych

do pomiaru N_A , po przeprowadzeniu redefinicji mola i zademonstrowaniu sposobu realizacji tej jednostki, najwłaściwszym miejscem dla kul krzemowych będzie muzeum. Natomiast waga Watta jest urządzeniem uniwersalnym, które może być używane wielokrotnie i służyć do pomiaru masy wielu różnych ciał.

Zakończenie projektu Avogadro (IAC) w 2011 r. należy rozumieć nie jako definitywne jego zamknięcie, ale jako zakończenie pewnego etapu organizacyjno-finansowego. Podpisano już Memorandum, które przewiduje kontynuowanie tego projektu pod nazwą *International Avogadro Project* (IAP) przez następnych 6 lat, czyli do 2017 r. Termin ten jest dość odległy, zwłaszcza, że cel (pomiar N_A z niepewnością względną $u_r(N_A) \leq 2,0 \times 10^{-8}$) został już prawie osiągnięty, a metody pomiaru są opracowane; przede wszystkim zaś zauważmy, że projekt IAP zakończy się dopiero w parę lat po planowanej na 2014 r. lub 2015 r. następnej, 25. konferencji CGPM, na której reforma układu SI ma szansę już być sfinalizowana.

PODSUMOWANIE I DYSKUSJA

Projekt Avogadro jest ważnym elementem przygotowań do reformy międzynarodowego układu jednostek miar SI. Reforma ta będzie polegać na: (1) redefinicji czterech jednostek podstawowych SI (kilogram, ampera, kelwina i mola) poprzez ustalenie wartości liczbowych przypisanych im stałych fizycznych (h – stała Plancka, A – ładunek elementarny e , K – stała Boltzmanna k_B i mol – stała Avogadro N_A); (2) opracowaniu *mise en pratique* tych jednostek; oraz (3) przereformowaniu definicji i wprowadzeniu poprawek do zalecanych sposobów realizacji pozostałych jednostek podstawowych SI. Ze względu na znaczny zakres zmian i szerokie wykorzystanie wzorców kwantowych do realizacji jednostek miar, zreformowany SI nazywany jest Nowym SI lub Kwantowym SI (ang. *New SI* lub *Quantum SI*), a ze względu na eliminację ostatniego artefaktu definicyjnego (IPK) można go nazwać *Artefact-Free SI* (AF-SI). Oficjalne stanowisko w sprawie sposobu i warunków przeprowadzenia reformy układu SI zostało ostatnio sformułowane w Rezolucji 1, podjętej na 24. konferencji CGPM w październiku 2011 r. [66].

Wprowadzenie nowych definicji jednostek podstawowych SI będzie niezwykle korzystne z punktu widzenia badań podstawowych oraz rozwoju tych rodzajów przemysłu, które wykorzystują najbardziej zaawansowane technologie. W Nowym SI wiele stałych fizycznych o podstawowym znaczeniu (h , e , k_B , N_A , stała Josephsona K_J , stała von Klitzinga R_K , stała Faradaya F , stała Stefana-Boltzmanna σ , stała gazowa R i wiele innych) uzyska dokładnie znaną, stałą wartość, zamiast wartości umownej lub zmierzonej z określoną niepewnością.

Niektóre obowiązujące obecnie definicje jednostek podstawowych SI nie są oparte na wielkościach absolutnych i pojęciach podstawowych⁵, a dotyczy to nie tylko kilograma. Na przykład, aktualna elektromagnetyczna definicja ampera zakłada, że równania Maxwella dokładnie opisują rzeczywistość fizyczną, a przecież od 1948 r. wiadomo, że jest to tylko klasyczne przybliżenie elektrodynamiki kwantowej (QED); definicja ampera jest niespójna z praktyką laboratoryjną, w której pomiary na najwyższym poziomie metrologicznym są realizowane z wykorzystaniem kwantowego efektu Halla i efektu Josephsona.

Definicje jednostek miar są tym trwalsze, w im większym stopniu abstrahują od konkretnych ciał materialnych i ich właściwości fizykochemicznych (zależnych od warunków zewnętrznych) oraz praw fizycznych, które odzwierciedlają obecny (tzn. chwilowy) stan wiedzy. Ideałem byłoby zdefiniować *wszystkie* jednostki podstawowe SI poprzez ustalenie wartości fundamentalnych stałych fizycznych; wówczas postęp naukowy i techniczny znajdowałby odzwierciedlenie jedynie w ewolucji zalecanych metod realizacji jednostek SI (*mise en pratique*) i nie wpływałby na wartość definicyjną tych jednostek. Jest to jednak kwestia dalszej przyszłości [67].

Program redefinicji jednostek SI będzie miał większy wpływ na funkcjonowanie laboratoriów fizycznych niż pracowni chemicznych, ze względu na inny poziom wymagań co do niepewności pomiarów w tych dwu dziedzinach. Ponadto, redefinicja mola nie ma tak uniwersalnego znaczenia jak redefinicja kilograma czy ampera i skupia uwagę przede wszystkim chemików i fizykochemików, ale jednoczesne przeprowadzenie *całego* programu redefinicji jest konieczne do zachowania spójności tego przedsięwzięcia.

Planowana reforma SI, polegająca na definicyjnym związaniu niektórych jednostek podstawowych SI ze stałymi fizycznymi, stanowi wielki krok w kierunku stworzenia trwałego, spójnego układu jednostek miar. Trzeba jednak przemyśleć jeszcze raz niektóre proponowane sformułowania nowych definicji. Projekt redefinicji jednostki liczności materii [43, 66] kopiuje niezręczność obecnej definicji mola, polegającą na podaniu spisu wybranych rodzajów cząstek, do których stosuje się pojęcie mola, z pominięciem innych rodzajów cząstek (np. wolnych rodników, fotonów). Kompletna lista różnych rodzajów cząstek nie istnieje i istnieć nie może, ponieważ byłaby ona zbyt długa, czasem niejednoznaczna i zawsze mogą pojawić się nowo odkryte cząstki (np. bozony Higgsa, aksjony, skyrmiony, cząstki supersymetryczne i ich konglomeraty) – czy wówczas będziemy zmieniać definicję mola? Ponadto, stwierdzenie czy cząstki są „takie same” zależy od subiektywnego punktu

⁵ Relatywistyka poważnie ograniczyła pojęcie absolutu w naukach ścisłych; w tej pracy, wielkość absolutna oznacza wielkość niezmienniczą względem dowolnej transformacji układu współrzędnych; stałe fizyczne i ich kombinacje są wielkościami absolutnymi; stałe materiałowe (makroskopowe i mikroskopowe) nie są wielkościami absolutnymi. Pojęcia podstawowe są to niedefiniowalne pojęcia elementarne (czas, odległość, masa, ładunek elektryczny, ładunek silny, ładunek słaby) oraz ich definicyjne kombinacje różniczkowe (prędkość, przyspieszenie, pęd, natężenie prądu, etc.). Należy odróżnić ideę pojęcia podstawowego, wprowadzonego na zasadzie definicji lub oznaczenia, od praw fizycznych, które podają związki między pojęciami podstawowymi i odzwierciedlają nasz aktualny stan wiedzy o prawach Natury.

widzenia i zastosowanego kryterium: czy np. enancjomery, molekuly o różnych konformacjach, cząsteczki o różnych konfiguracjach atomowych (np. monosacharydy w formie ketonowej i enolowej), jony o różnym stopniu solwatacji, cząstki o różnym stanie wzbudzenia elektronowego lub jądrowego są takimi samymi, czy różnymi cząstkami? Odpowiedź może być różna w zależności od rodzaju procesu, w którym te cząstki uczestniczą.

Definicja mola to nie jest właściwe miejsce do sporządzenia listy cząstek i kryteriów ich rozróżnialności. Nowa definicja mola powinna ograniczyć się do (1) określenia wartości stałej Avogadro (liczby Avogadro) N_A , oraz (2) stwierdzenia, że 1 mol zawiera dokładnie N_A cząstek danego rodzaju, pozostawiając użytkownikowi SI określenie kryteriów, według których cząstki są uważane za takie same lub różne [68]. Nie mogę oprzeć się refleksji, że taką właśnie prostą definicję mola poznałem od swej licealnej nauczycielki chemii, w wersji „*mol to liczba Avogadro cząstek danego rodzaju*” i służy mi ona świetnie do dziś. Może to posłużyć za ilustrację ogólnej zasady, sprawdzającej się nie tylko w nauce, iż droga poszukiwania prawdy może być długa i zawiła, ale samą prawdę charakteryzuje prostota.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] T. Quinn, J. Kovalevsky, *Phil. Trans. R. Soc. A*, 2005, **363**, 2307.
- [2] J. Kovalevsky, T.J. Quinn, *Comptes Rendus Physique*, 2004, **5**, 799.
- [3] Convention du Mètre, strona internetowa BIPM.
- [4] Metric Convention, strona internetowa US Metric Association.
- [5] BIPM, *The international System of Units (SI)*, 8th ed., 2006.
- [6] Rozporządzenie Rady Ministrów z 30 listopada 2006 r., *Dziennik Ustaw* Nr 225, poz. 1638 str. 11183.
- [7] G. Audi, A.H. Wapstra, C. Thibault, *Nucl. Phys. A*, 2003, **729**, 337.
- [8] J. Terrien, *Metrologia*, 1972, **8**, 32.
- [9] I.M. Mills, P.J. Mohr, T.J. Quinn, B.N. Taylor, E.R. Williams, *Metrologia*, 2005, **42**, 71.
- [10] R.S. Davis *Phil. Trans. R. Soc. A*, 2005, **363**, 2249.
- [11] CIPM-Recom1CI-2005-En.pdf, strona internetowa BIPM.
- [12] I.M. Mills, P.J. Mohr, T.J. Quinn, B.N. Taylor, E.R. Williams, *Metrologia*, 2006, **43**, 227.
- [13] J.C. Maxwell, *Address to the Mathematical and Physical Sections of the British Association, Liverpool, Sept. 15, 1870*; przedruk w *Maxwell on Molecules and Gases*, wyd. E. Garber, S.G. Brush, C.W.F. Everitt, Cambridge, MIT 1986, str. 89–104.
- [14] Resolution 6 of the 11th meeting of the CGPM (1960), strona internetowa BIPM.
- [15] Resolution 1 of the 13th meeting of the CGPM (1967/1968), strona internetowa BIPM.
- [16] T.H. Maiman, *Nature*, 1960, **187**, 493.
- [17] Resolution 1 of the 17th meeting of the CGPM (1983), strona internetowa BIPM.
- [18] B.P. Kibble, w *Atomic Masses and Fundamental Constants*, tom 5, J.H. Sanders, A.H. Wapstra (eds), New York, Plenum, 1976, str. 545–551.
- [19] B.P. Kibble, I.A. Robinson, *Meas. Sci. Technol.*, 2003, **14**, 1243.
- [20] I.A. Robinson, B.P. Kibble, *Metrologia*, 2007, **44**, 427.
- [21] R. Steiner, D. Newell, E. Williams, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 2005, **110**, 1.
- [22] A. Eichenberger, B. Jeckelmann, P. Richard, *Metrologia*, 2003, **40**, 356.

- [23] B.N. Taylor, P.J. Mohr, *Metrologia*, 1999, **36**, 63.
- [24] P. Becker, *Metrologia*, 2003, **40**, 366.
- [25] P. Becker, P. De Bièvre, K. Fujii, M. Glaeser, B. Inglis, H. Luebbig, G. Mana, *Metrologia* **44**, 2007, 1.
- [26] W. Schwitz, B. Jeckelmann, P. Richard, *Comptes Rendus Physique*, 2004, **5**, 881.
- [27] B.P. Leonard, *Metrologia* 2006, **43**, L3.
- [28] B.P. Leonard, *Metrologia* 2007, **44**, 82.
- [29] B.P. Leonard, *Metrologia* 2010, **47**, L5.
- [30] C. Egidi, *Nature*, 1963, **200**, 61.
- [31] U. Bonse, M. Hart, *Appl. Phys. Lett.*, 1965, **6**, 155.
- [32] 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.*, 1974, **33**, 463.
- [33] P. Becker, K. Dorenwendt, G. Ebeling, R. Lauer, W. Lucas, R. Probst, H.J. Rademacher, G. Reim, P. Seyfried, H. Siegert, *Phys. Rev. Lett.*, 1981, **46**, 1540.
- [34] G. Zosi, *Lett. Nuovo Cimento*, 1983, **38** 577.
- [35] Resolution 7 of the 21st meeting of the CGPM (1999), strona internetowa BIPM.
- [36] B.W. Petley, *Metrologia*, 2007, **44**, 69.
- [37] M. Gläser, *Metrologia*, 2003, **40**, 376.
- [38] J.W.G. Wignall, *Meas. Sci. Technol.*, 2005, **16**, 682.
- [39] J.W.G. Wignall, *Metrologia*, 2007, **44**, L19.
- [40] A. Razet, O. Houssin, J. Bastie, *Metrologia*, 2006, **43**, 367.
- [41] H. Kajastie, K.K. Nummilla, A. Rautiainen, K. Riski, A. Satrapinski, *Metrologia*, 2008, **45**, 68.
- [42] International Avogadro Coordination (IAC) project, strona internetowa BIPM.
- [43] I. Mills, Draft Chapter 2 for SI Brochure, following redefinitions of the base units, CCU Report, 27th September 2010, strona internetowa BIPM.
- [44] K. Fujii, *Meas. Sci. Technol.*, 2006, **17**, 2551.
- [45] H. Fujimoto, A. Waseda, X. W. Zhang, *Metrologia*, 2011, **48**, S55.
- [46] R.A. Nicolaus, K. Fujii, *Meas. Sci. Technol.*, 2006, **17**, 2527.
- [47] N. Kuramoto, K. Fujii, K. Yamazawa, *Metrologia*, 2011, **48**, S83.
- [48] G. Bartl, H. Bettin, M. Krystek, T. Mai, A. Nicolaus, A. Peter, *Metrologia*, 2011, **48**, S96.
- [49] B. Andreas, L. Ferroglio, K. Fujii, N. Kuramoto, G. Mana, *Metrologia*, 2011, **48**, S104.
- [50] A. Picard, *Metrologia*, 2006, **43**, 46.
- [51] A. Picard, *Meas. Sci. Technol.*, 2006, **17**, 2540.
- [52] M. Borys, M. Gläser, M. Mecke, *Measurement*, 2007, **40**, 785.
- [53] A. Picard, N. Bignell, M. Borys, S. Downes, S. Mizushima, *Metrologia*, 2009, **46**, 1.
- [54] A. Picard, P. Barat, M. Borys, M. Firlus, S. Mizushima, *Metrologia*, 2011, **48**, S112.
- [55] A. Pramann, O. Rienitz, D. Schiel, J. Schlote, B. Güttler, S. Valkiers, *Metrologia*, 2011, **48**, S20.
- [56] S. Valkiers, G. Mana, K. Fujii, P. Becker, *Metrologia*, 2011, **48**, S26.
- [57] E. Massa, G. Mana, U. Kuetgens, L. Ferroglio, *Metrologia*, 2011, **48**, S37.
- [58] E. Massa, G. Mana, L. Ferroglio, E.G. Kessler, D. Schiel, S. Zakel, *Metrologia*, 2011, **48**, S44.
- [59] S. Zakel, S. Wundrack, H. Niemann, O. Rienitz, D. Schiel, *Metrologia*, 2011, **48**, S14.
- [60] I. Busch, Y. Azuma, H. Bettin, L. Cibik, P. Fuchs, K. Fujii, M. Krumrey, U. Kuetgens, N. Kuramoto, S. Mizushima, *Metrologia*, 2011, **48**, S62.
- [61] 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, E. Massa, S. Mizushima, A. Nicolaus, A. Picard, A. Pramann, O. Rienitz, D. Schiel, S. Valkiers, A. Waseda, S. Zakel, *Metrologia*, 2011, **48**, S1.
- [62] R.L. Steiner, E.R. Williams, D.B. Newell, R. Liu, *Metrologia*, 2005, **42**, 431.

-
- [63] M.J.T. Milton, J.M. Williams, S.J. Bennett, *Metrologia*, 2007, **44**, 356.
- [64] E. Bulska, M.N. Drozdov, G. Mana, A. Pramann, O. Rienitz, P. Sennikov, S. Valkiers, The isotopic composition of enriched Si: a data analysis, *Metrologia*, 2011, **48**, S32.
- [65] 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.*, 2011, **106**, 030801.
- [66] Resolution 1 of the 24th meeting of the CGPM (2011), strona internetowa BIPM.
- [67] W.T. Chyla, *Acta Phys. Pol. A*, 2011, **120**, 998.
- [68] W.T. Chyla, *Metrologia*, 2012, **49**, no. 3, L11.

Praca wpłynęła do Redakcji 10 stycznia 2012