

液体窒素を用いた酸素の液化と簡易実験

多田 康平^{A, B}

京都大学 大学院工学研究科 附属桂インテックセンター^A

京都大学 環境安全保健機構 低温物質管理部門^B

1. はじめに

酸素分子 (O_2) は空気中に 21%程度含まれており、その意味では日常的にありふれた物質のひとつと言える。その一方で、非金属の二原子分子には珍しく磁性をもち、また、液体や固体では肉眼で判るほどの青色を呈するため、分子科学的・分子光学的に興味深い物質でもある。酸素の大気圧沸点 (90 K) は窒素のそれ (77 K) より高いため、液体窒素を用いれば容易に空気中の酸素を液化できる。

今回、すでに報告されている方法を参考にして、液体窒素を用いて空気中の酸素を液化する簡単な装置を製作したので紹介する。この装置は、液体窒素および液体酸素についてのデモンストレーションのみならず、簡単な学生実験にも利用できる考えたので、これらの応用例についても併せて検討する。

2. 簡単な酸素液化装置の製作

熱伝導率の良い金属で作られた容器に液体窒素を溜めておくことで、容器外表面に空気中の成分を凝縮させて液体酸素を得ることができる^{1,3)}。そのため、このような金属容器を「簡単な酸素液化装置」とみなすことができる^{2,3)}。酸素の供給源として高圧ガスボンベではなく空気を利用すれば、ボンベやレギュレータは必要なくなり、これらの購入・返却・管理・運搬といった煩雑さや危険から解放されるという利点がある。前田¹⁾の報告した装置は飲料用のアルミ缶を使用するため製作が非常に容易であるという利点がある一方で、容器の材質・形状・容積が使用する缶で制限されてしまう。他方、吉本^{2,3)}の紹介した装置は、銅板を扇形に切断し、はんだ付けにより円錐形としたもので、容器の形状・容積をある程度自由に変えられることと、容器表面に凝縮した液体を滴下させやすいことが特長である。筆者らは、凝縮した液体を滴下させやすい利点のために、後者の装置を参考に、以下に述べる方法で簡易酸素液化装置を製作することとした。まず、厚さ 0.3 mm の銅板から金切りバサミで半径 180 mm の円盤を切り出した。次に、ろ紙を折る要領で、この円盤を四つ折りにし、開くことで円錐容器を作ることができた

(図 1)。この円錐の内容積は約 1.3 L である。液体窒素の密度 (0.8 kg L^{-1}) から、最大で約 1.0 kg の液体窒素をこの円錐容器に入れられることになる。

四つ折りにする際、円錐の頂点となる箇所の曲率が非常に大きくなるため、この箇所が破損して穴が開いたりすることのないよう注意して作業する必要がある。製作後には、水を張るなどして (特に頂点近傍に) 破損がないか確認するのがよい。この作業の間は金属板の切り口で手指を切る恐れがあるため、切創防止手袋を身に付けるべきである。また、製作した後も切り口をテープ等で養生するなどして怪我の防止に努めるべきである。

ろ紙を折るように金属円盤を折って円錐形とする方法は、金属同士を接合するはんだ付けや溶接などの作業を必要としないため、そのような器具や技術を備えていない機関や作業者であっても可能であると考えられる。また、この方法であれば、はんだ付けの難しい金属 (例えばアルミニウム) であっても円錐を製作することができると考えられる。ただし、用いようとする金属の靱性に注意すべきであろう。材料に銅を選ぶ利点は、その熱伝導率の高さであろう。液体窒素温度 (77 K) での銅の熱伝導率は $550 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ で、アルミニウムの熱伝導率 ($390 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) の 1.4 倍である (文献⁴⁾ の図 1 から筆者が読み取った値とその値にもとづく計算値)。他方、材料にアルミニウムを選ぶ利点としては、重量の軽さと価格の安さが挙げられるだろう。なお、銅もアルミニウムも体感的にはほとんど磁性を示さないため、次節で述べる、液体酸素の磁性を確認する実験をおこなうことができる。

3. 酸素の呈色と磁性を確認する実験

自作した酸素液化装置 (金属容器) に液体窒素を溜めておくと、しだいに外表面が液体で濡れ、その液体が円錐の頂点から滴り落ちる様子を観察することができる (図 2)。この時点では、酸素だけでなく複数の空気中の成分が凝縮しているため、必ずしもこの液体は青色に見えるわけではない。しかし、火のついた線香を液化装置の外表面に近づけると火が

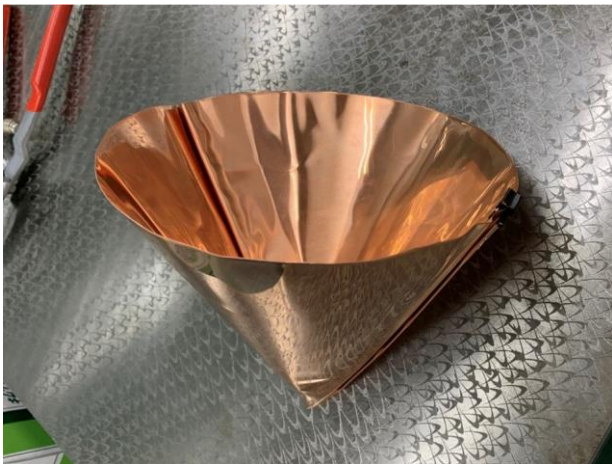


図 1. 製作した銅の円錐容器。



図 2. 空気中の酸素などが凝縮し、円錐容器の先端から滴り落ちる様子。

大きくなることを観察できることから、この液体には支燃性のある物質が含まれていることが確認でき、確かに酸素も凝縮していることが分かる。

液化装置から滴り落ちる液体を別の容器に溜めると、その色を観察することができる。溜める容器としては、断熱性が比較的高く、穴あけ等の加工もしやすいことから、発泡スチロールが適当である³⁾。発泡スチロールの色は白色を選ぶと、液体の色を確認しやすい。カッターナイフで発泡スチロールのブロックに 30 mL 程度の容積の穴を開けておき、円錐容器の下に配置する (図 3)。円錐容器の上限近くま

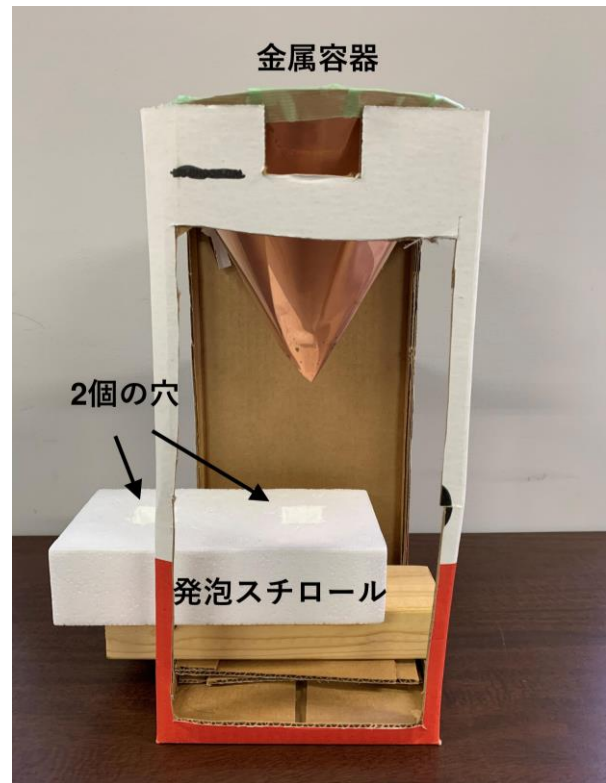


図 3. 実験配置。

で液体窒素を入れておくと、凝縮した液体を発泡スチロール容器内に数分で 10–20 mL ほど溜めることができる。発泡スチロール容器内に溜めた液体は、当初は、空気の複数の主要成分の混合物である。しかし、大気圧沸点で比較すると、酸素 (90 K) は窒素 (77 K) やアルゴン (87 K) よりも高いため、窒素やアルゴンが比較的早く気化し、次第に液体中の酸素の比率が高くなる⁵⁻⁷⁾。このようにして液体酸素が得られると、特有の淡い青色を観察することができる。液体窒素は無色なので、発泡スチロールに 2 個穴を開けておき、一方に液体酸素、他方に液体窒素を溜めると、両者の色の比較がしやすい。もしも水銀灯が利用できるならば、すでに紹介されているように³⁾、水銀灯の光の下では液体酸素の青色が増すことも観察できる。

すでに紹介されているように³⁾、液化装置から滴り落ちようとする (液体酸素を含む) 液体にネオジム磁石を近づけると、液体が磁石に引き寄せられる様子を観察できる。文献⁸⁾にもあるとおり、このとき、磁石をマイナスドライバーや Tong の先端にくっつけておくと磁石の取り扱いが容易となる。また、机の上にネオジム磁石を置いておき、その周囲に少量の液体酸素を撒くと、液体酸素の液滴が磁石に引き寄せられる様子を観察することもできる (図 4)。

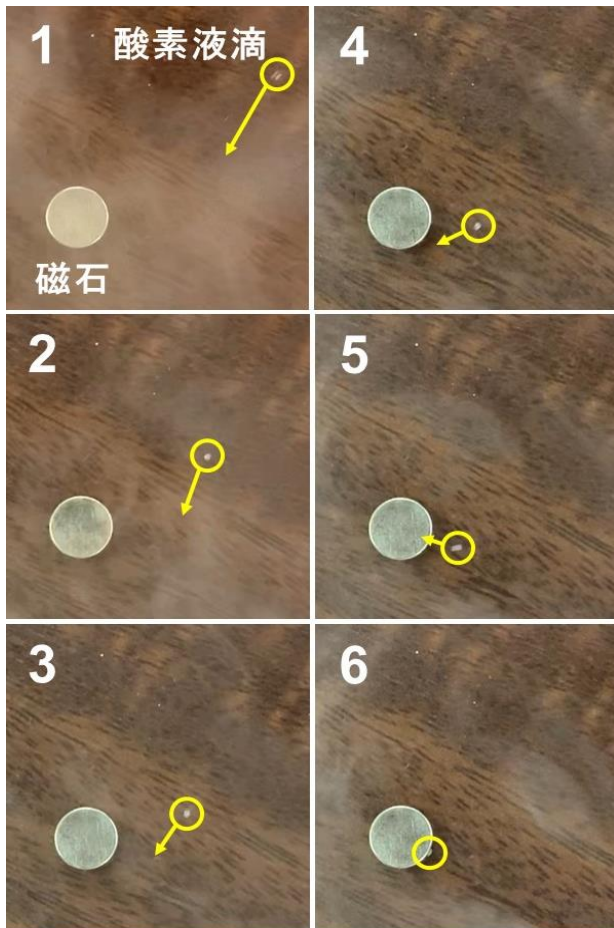


図 4. 酸素の液滴がネオジウム磁石に引き寄せられる様子のスナップショット。時間の進みは、左上の番号 1 から 6 の順である。矢印はその時点での液滴の進行方向を示す。

以上の方法で、自作した液化装置と市販の液体窒素を用いて液体酸素を得ることができ、その呈色と磁性を確認する実験をおこなうことができた。なお、液体酸素は凍傷や爆発といった危険性があるので、あらかじめ文献^{9,10)}を参照するなどして、その危険性を熟知した上で実験をおこなうことが望ましい。

4. 酸素の呈色と磁性の量子化学的説明

液体酸素が青色を呈することと磁性をもつことの説明は、いくつかの文献¹¹⁻¹³⁾に述べられているが、ここでも補足しながら簡単に説明する。

初等的な分子軌道法によれば、酸素分子の基底電子配置は、 $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$ となり、この電子配置から 3 個の電子状態 ${}^3\Sigma_g^-$ 、 ${}^1\Delta_g$ 、 ${}^1\Sigma_g^+$ が導かれる¹⁴⁾。スピン多重度が大きいほど安定で、同じスピン多重度の場合には軌道角運動量が高いほど安定だとする、いわゆる Hund の規則に従えば、

${}^3\Sigma_g^-$ が電子基底状態 X 、 ${}^1\Delta_g$ が最もエネルギーの低い電子励起状態 a 、 ${}^1\Sigma_g^+$ が次にエネルギーの低い電子励起状態 b ということになる。(電子状態の命名法は、分子分光学の慣習による。) 液体酸素では 90 K という低温のため、Boltzmann 分布を仮定すると、酸素分子は電子基底状態 X ${}^3\Sigma_g^-$ にほとんど分布している。この電子基底状態は三重項状態であるため、ゼロでない電子スピンをもつ。このスピンが磁石のつくる不均一な外部磁場と相互作用しうる。これが、液体酸素が磁性をもつことの原因である。

酸素分子は等核二原子分子なので、分子振動は分極の変化を伴わず、赤外不活性である。さらに倍音の振動励起も光吸収では起こらないため、分子振動が青色の呈色の理由とはなりえない。

次に、電子遷移に注目する。最も遷移エネルギーの小さな a ${}^1\Delta_g \leftarrow X$ ${}^3\Sigma_g^-$ 遷移は、電子スピン・対称性・軌道角運動量の 3 重で禁制のため、気相での分光ではその強度は非常に小さい。また、この電子遷移の 0-0、1-0、2-0 バンドはそれぞれ 1270 nm、1060 nm、919 nm に存在する¹⁵⁻²⁰⁾。(ここに振動準位間遷移を $m-n$ で表し、 m は上状態の振動量子数、 n は下状態の振動量子数を表す。) そもそも遷移強度が小さく、かつ近赤外領域にあるため、 $a \leftarrow X$ 遷移そのものでは青色の呈色の根拠とはならない。次に遷移エネルギーの小さな b ${}^1\Sigma_g^+ \leftarrow X$ ${}^3\Sigma_g^-$ 遷移は近赤外～赤色の可視領域にあるものの^{15,19)}、電子スピンと対称性の 2 重で禁制であるため、肉眼で判るほど遷移強度は大きくない。また、 $a \leftarrow X$ および $b \leftarrow X$ 遷移以外の他の電子遷移は紫外領域か紫外より短波長側にあるため¹¹⁾、青色の呈色への寄与はない。したがって、1 光子で酸素分子 1 個の電子遷移を引き起こす、という単純な描像では青色の呈色を説明することはできない。

可視領域では酸素は主に 634 nm と 578 nm (赤～黄色の領域) に光吸収をもつ。これらの遷移エネルギーは、それぞれ、 $a \leftarrow X$ 遷移 0-0 バンド (1270 nm) の 2 倍、および、 $a \leftarrow X$ 遷移の 0-0 バンド (1270 nm) と 1-0 バンド (1060 nm) を合わせたものと一致する^{15, 21, 22)}。つまり、1 光子で 2 分子の $a \leftarrow X$ 遷移が生じていると考えれば、これらの吸収波長が説明できる。また、スピンの観点から見ても、1 光子による 2 分子の $a \leftarrow X$ 遷移は、遷移の禁制がゆるむため、比較的強度の大きな光吸収として観測されうる^{12, 13)}。気相での分光実験で可視領域の吸収強度が圧力や分子数密度の 2 乗に比例して変化すること^{22, 23)} や、分子間の平均距離が気相に比べて非常に短くなる液相

や固相で可視吸収が強く現れること^{23,24)}も、複数(2個)の分子が1光子吸収に関与していることと辻褃が合う。以上のことから、赤～黄色の可視光を吸収して、1光子で2分子の $a \leftarrow X$ 遷移を同時に引き起こすことにより、液体酸素はその補色で青く見えるのだと結論されている。

水銀の原子スペクトル中には、 $6d\ ^3D_2 \rightarrow 6p\ ^1P_1$ 遷移に対応する 577 nm の発光と、 $6d\ ^1D_2 \rightarrow 6p\ ^1P_1$ 遷移に対応する 579 nm の発光がある²⁵⁻²⁷⁾。水銀原子のこれらの強い発光は酸素の 578 nm の吸収と重なっている。そのため、水銀灯の光の下では液体酸素の 578 nm の光吸収がより強く生じ、その補色の青色がより濃く見えることになる。

5. デモンストレーション・学生実験への応用

前節までに紹介した液体窒素を用いた酸素の液化および液体酸素の簡易実験は、適度にレベルを設定することで、小・中学生を対象としたデモンストレーションにも、量子化学・分子分光学の基礎を修得した化学系の学部生を対象とした(簡易な)学生実験にも使える教材となるのではないかと考えている。ここでは、筆者らが近隣の小学校の児童に対して実施したデモンストレーションした際の、児童の反応や筆者らが感じたことについて紹介する。また、学生実験としてこの実験を実施する場合、どのように実施するかについて検討する。

小・中学生を対象としたデモ実験の場合：液体窒素を円錐金属容器に注ぐと、液体窒素が急激に沸騰する。筆者らがデモンストレーションを行ったとき、思わず「お鍋でお湯が沸騰しているみたい。」と言った児童もいた。このように、熱い鍋の中で水が沸騰する、といった日常的に見る風景と対比させることで、液体窒素にとって室温は非常に高温であること(液体窒素が室温に対して非常に低温であること)を実感することができる。発泡スチロールに溜められた液体酸素も常に沸騰していることから、液体酸素も液体窒素同様、室温に比べて非常に低温であることを想像してもらうことができる。(酸素を含む)空気は無色だが液体酸素は青色に見えることや、酸素の液滴がネオジム磁石に引き寄せられることも、視覚的に分かりやすいこともあり、児童たちは不思議がりながらも興味深く観察していた。小・中学生にとって、前節で概説したこれらの現象の量子化学的背景を短時間で理解することは非常に困難と思われる。むしろ朝永の言葉²⁸⁾にもあるように、「不思議だ」と感じるのが自然科学の営みのきっかけともなりうるため、あえてこの液体酸素のデモンスト

レーションを「不思議」なままにしておき、彼らがこれから自然科学をもっと学んでみたいと思う原動力になればよいのではないかと考えている。

学部生を対象とした学生実験の場合：実験に時間的余裕があるならば、銅板から円錐容器を製作するところから始めてもよいと思われる。円錐容器が用意できたのち、以下の(1)–(4)の実験を実施する。(1) この容器に液体窒素を注ぐと表面が液体で濡れてくることを確認する。(2) 線香を用いて、この液体には支燃性をもつ成分が含まれていることを確認する。(3) 発泡スチロール容器にこの液体を溜める際、または、少量の液体を机上に撒いた際に、液体が磁石に引き寄せられることを確認する。(4) 発泡スチロール容器に溜めたこの液体が青色を呈することと、水銀灯のもとでは青色が濃く見えることを確認する。その液体の色をデジタルカメラやスマートフォン等で撮影しておく。

上記実験を踏まえて、前節で述べた酸素分子の量子化学的描像などを理解させるために、例えば、以下のような設問に答えさせる。前節までで説明した内容については、(答)の箇所は「省略」とした。

(問 1) 空気の主要成分を挙げ、空気中での比率、大気圧での沸点および融点を調べ、まとめよ。(答) 窒素 (78.1%、沸点 77 K、融点 63 K)、酸素 (20.9%、沸点 90 K、融点 54 K)、水蒸気 (0–4%、沸点 373 K、融点 273 K)、アルゴン (0.9%、沸点 87 K、融点 84 K)、二酸化炭素 (0.04%、昇華点 195 K)、ネオン (0.002%、沸点 27 K、融点 24 K)^{29,30)}。

(問 2) 実験で最終的に得た液体は主に酸素である。その理由を、問 1 に対する自分の解答と線香を用いた実験とを踏まえて説明せよ。(答) 省略。

(問 3) 酸素分子の基底電子配置は $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$ で与えられる。この電子配置から得られる電子状態をすべて挙げよ。Hund の規則に照らし、得られた電子状態をエネルギーの低い順に並べよ。また、電子基底状態からそれぞれの電子励起状態への 1 光子遷移は電気双極子許容かどうか判断せよ。(答) 省略。

(問 4) 問 3 に対する自分の解答を踏まえて、液体酸素が磁石に引き寄せられる理由を説明せよ。(答) 省略。

(問 5) 実験中に撮影した液体酸素の色と波長の記載された色相環図(例えば文献³¹⁾の Fig. 1) とを見比べて、液体酸素の色は波長でいうと何 nm に対応すると思われるか。また、液体酸素はどの波長の可視光を強く吸収するか推定せよ。(答) 液体酸素の青

色：435–480 nm。強く吸収する波長：580–595 nm。
(これらの波長は、参照する文献や個々人の見え方などによって、数十 nm 程度のばらつきがあるものと思われる。)

(問6) 液体酸素の分光実験に関する文献^{11,13,21)}を参照し、液体酸素の呈色の理由を自分なりにまとめよ。また、問3、問5に対する自分の解答の妥当性を検討せよ。(答) 省略。

(問7) 水銀の原子スペクトルに関する文献²⁵⁻²⁷⁾を参照し、水銀灯の光のもとで液体酸素の色が増す理由を説明せよ。(答) 省略。

6. まとめ

既に報告されているものを参考にして製作した、はんだ付け等の設備・技術が十分でなくても、ろ紙を折る要領で製作できる、簡単な酸素液化装置を紹介した。この液化装置と市販の液体窒素とを用いることで、液体酸素の呈色と磁性についての簡易実験ができることを紹介した。また、簡易実験をデモンストレーションや学生実験等へ応用することについても検討した。

謝辞

酸素分子の電子遷移に関して議論をさせて頂いた、青山学院大学の柏原航助教に感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 前田裕司、村本直己、中村格芳 広島国際学院大学研究報告 **40** (2007) 49-52.
- 2) 吉本佐紀 簡易酸素液化装置 千葉大学理学部極低温室ホームページ <http://physics.s.chiba-u.ac.jp/cryo2/oxygenliquefy.html> (最終閲覧日 2020年1月23日)
- 3) 吉本佐紀 続・簡易酸素液化装置小型化改良 千葉大学理学部極低温室ホームページ <http://physics.s.chiba-u.ac.jp/cryo2/oxygenliquefy2.html> (最終閲覧日 2020年1月23日)
- 4) 神本正行、金成克彦、高橋洋一 熱測定 **8** (1981) 115-122.
- 5) H. P. Cady *J. Chem. Edu.* **8** (1931) 1028.
- 6) C. W. Schultz *J. Chem. Edu.* **51** (1974) 751.
- 7) R. C. Blatchley, W. T. Nolan and T. J. Gish *J. Chem. Edu.* **74** (1997) 616-617.
- 8) J. Statler *J. Chem. Edu.* **95** (2018) 116-120.

- 9) C. S. McCamy *Ind. Eng. Chem.* **49** (1957) 81A-82A.
- 10) J. Mitschele *J. Chem. Edu.* **80** (2003) 486.
- 11) E. A. Ogryzlo *J. Chem. Edu.* **42** (1965) 647-648.
- 12) A. U. Khan and M. Kasha *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 3293-3300.
- 13) 下井守 化学と教育 **54** (2006) 282-285.
- 14) D. A. McQuarrie and J. D. Simon、千原秀昭・江口太郎・斎藤一弥訳 『マッカーリサイモン物理化学—分子論的アプローチ<上>』 東京化学同人 (1999).
- 15) J. W. Ellis and H. O. Kneser *Z. Phys.* **86** (1933) 583-591.
- 16) G. Herzberg *Nature* **133** (1934) 759.
- 17) L. Herzberg and G. Herzberg *Astrophys. J.* **105** (1947) 353-359.
- 18) G. Herzberg 分光研究 **30** (1981) 407-421.
- 19) S.-L. Cheah, Y.-P. Lee, and J. F. Ogilvie *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **64** (2000) 467-482.
- 20) O. Leshchishina, S. Kassi, I. E. Gordon, L. S. Rothman, L. Wang, and A. Campargue *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **111** (2010) 2236-2245.
- 21) F. Nyasulu, J. Macklin, and W. Cusworth *J. Chem. Edu.* **79** (2002) 356-359.
- 22) A. Ida, E. Furui, N. Akai, A. Kawai, and K. Shibuya *Chem. Phys. Lett.* **488** (2010) 130-134.
- 23) J. Janssen *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **101** (1885) 649-651.
- 24) A. Landau, E. J. Allin, and H. L. Welsh *Spectrochimica Acta* **18** (1962) 1-19.
- 25) C. J. Sansonetti, M. L. Salit, and J. Reader *Appl. Opt.* **35** (1996) 74-77.
- 26) J. Reader, C. J. Sansonetti, and J. M. Bridges *Appl. Opt.* **35** (1996) 78-83.
- 27) D. Veza, M. L. Salit, C. J. Sansonetti, and J. C. Travis *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **38** (2005) 3739-3753.
- 28) 「ふしぎだと思ふこと/これが科学の芽です/よく観察してたしかめ/そして考えること/これが科学の茎です/そして最後になぞがとける/これが科学の花です」(朝永振一郎直筆の色紙、京都市青少年科学センター所蔵).
- 29) R. P. Wayne *Chemistry of atmospheres, third edition*; Oxford, 2000.
- 30) F. T. Mackenzie *Our changing planet: an introduction to earth system science and global environmental change, fourth edition*; Prentice-Hall, 2010.
- 31) 松岡賢 色材協会誌 **53** (1980) 724-739.