

-200 の世界 - 液体窒素を使った実験 -

大阪市立大学大学院理学研究科 物質分子系専攻 吉野治一

ホームページ <http://matr01.sci.osaka-cu.ac.jp/~yoshino/> メール yoshino@sci.osaka-cu.ac.jp

●はじめに

窒素(N_2)は空気の 78.1%(体積分率)を占める気体ですが、空気を断熱膨張によって冷却し、酸素と分離することによってほぼ純粋な液体として取り出すことができます。1 気圧での液体窒素の沸点は-195.8 (絶対温度 77.4 K)です。これは土星や天王星の衛星表面の温度に相当する低温です。約-200 では私たちが普段見ることがない光景を目にすることができます。今日は液体窒素を使って色々なものを冷やし、実験室で-200 の世界を体験しましょう。

メモ

窒素の液化 フランスのカイユテ、スイスのピクテが 1877 年にそれぞれ独立に成功。

断熱膨張 熱の出入りがない状態で気体を膨張させること。膨張するとき気体が仕事をするので温度が下がる。水蒸気が雲(水滴)になるのも原理的には断熱膨張で説明できる。

最低気温 地表で観測された最低気温は 1983 年に南極で記録された-89.2 。

●実験項目

1 色々な物質の冷却

1.1 気体の冷却 体積変化と液化・固化

1.2 液体の冷却 柔らかい氷

1.3 固体の冷却 固体中でも原子は動いている

2 熱と活性化エネルギー

2.1 電池と電気化学反応

2.2 発光ダイオードと半導体

3 低温で見られる磁気的現象

3.1 液体酸素の常磁性

3.2 超伝導体のマイスナー効果

●実験紹介

1 色々な物質の冷却

気体・液体・固体を液体窒素で冷やして、-200 の世界の風景を眺めてみましょう。

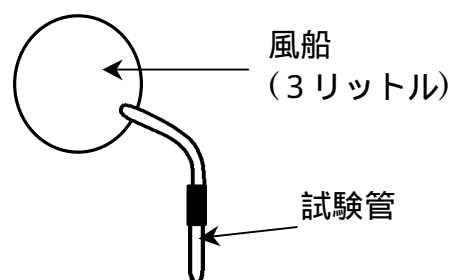
1.1 気体の冷却 体積変化と液化・固化

気体とは高エネルギーの分子が単独で飛び回っている状態です。同じ体積の液体や固体に比べてとても軽いのは分子間の距離が大きいことを意味しています。空気、窒素、酸素、ヘリウム、二酸化炭素を液体窒素で冷却するとどうなるでしょうか？

【手順】

各気体をガスバッグ(風船)にためて、風船の口に試験管を取り付けます。

試験管を液体窒素につけて数分待ちます。



【記録】変化を記録しましょう。

窒素 (N_2)	
酸素 (O_2)	

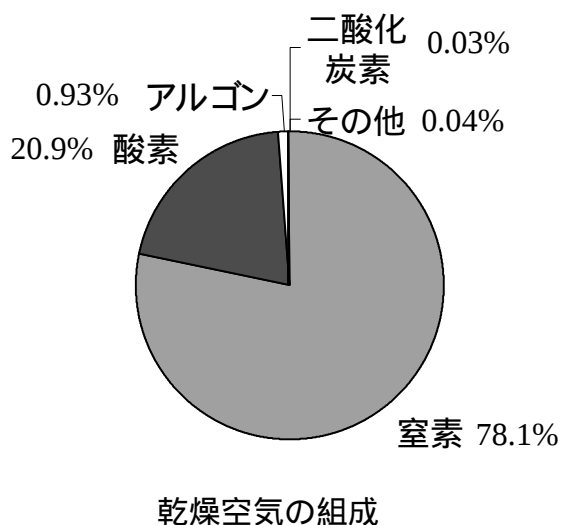
空気	
ヘリウム (He)	
二酸化炭素 (CO ₂)	

窒素(N₂)ガスは沸騰中の液体窒素につけても体積が小さくなるだけで液化できません、酸素(O₂)は融点が N₂ よりも高いのでほとんど全てが液体として凝結します。空気の主成分は N₂ と O₂ なので、O₂ のみが液化します。ヘリウム(He)の沸点(4.2 K)は全ての物質の中で一番低いので、液体窒素で冷やしても体積が小さくなるだけで、凝結しません。二酸化炭素(CO₂)は 1 気圧では液体として存在できず、気体から固体に直接凝結します。

【解説】

今日では実験に用いた気体の低温における性質が詳しくわかっています。

N₂ 融点 63.3 K, 沸点 77.4 K
O₂ 融点 54.8 K, 沸点 90.2 K
He 融点 0.95 K(26 気圧), 沸点 4.2 K
(1 気圧では固化しない)
CO₂ 昇華点 194.7 K
(1 気圧では液化しない)
空気 水蒸気を除くと N₂ , O₂ 20.9%, Ar 0.93%, CO₂ 0.03%, その他 0.04%の混合物



メモ

絶対温度 温度は原子や分子の運動の程度を表します。激しい運動(高温)には上限がありませんが、低温になって運動が止まるとそれ以下の温度は意味をなさなくなります。これが絶対零度です。ここから測った温度の単位が K(ケルビン)です。0 は 273.15 K です。

ヘリウム 太陽(ギリシア語でヘリオス)を観測していて見つかりました。日本は、アメリカで天然ガスと共に産出するものを輸入しています。液体ヘリウムは極低温の実験では液体窒素よりも重要です。

二酸化炭素 気体は水に溶けると酸性を示し、炭酸ガスとも呼ばれます。有機物を燃やすと発生しますが、石灰岩を熱したり、塩酸と反応させて作ります。固体はドライアイスとして知られています。

1.2 液体の冷却 柔らかい氷

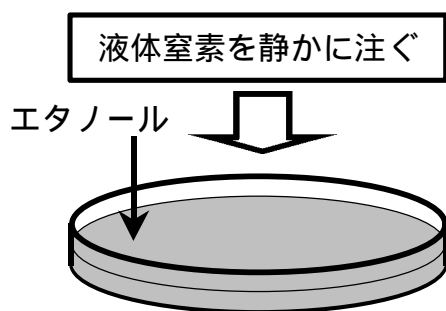
ウオツカなどアルコール度数の高いお酒は冷凍庫に入れても凍りません。これはアルコール(エタノール, C₂H₅OH)の融点が 159 K と非常に低いためです。しかし、このエタノールも液体窒素で冷やせば凍ってしまいます。でも、そのエタノールの氷は水の氷とはちょっと違うようです。

【手順】

エタノールをシャーレに少量注ぎます。

シャーレに少しずつ液体窒素を注いでエタノールを冷やします。

エタノールが凍ったら、割り箸などでさわってみましょう。



【記録】エタノール固体を割り箸でさわった感じを記録しましょう。(色, 固さ, ~のような感触)

【解説】液体と固体の中間状態

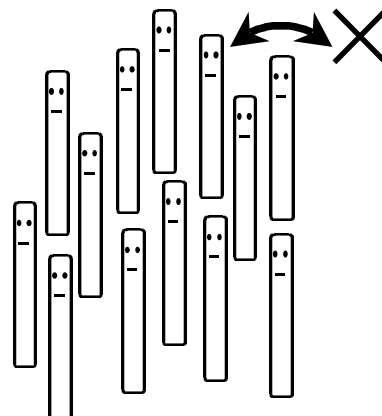
「物質の三態」という言葉があります。これは物質が温度の上昇と共に、固体(結晶)→液体→気体、のように移り変わっていく3種類の状態のことを指します。水はもちろんですし、金属も高温にすると液体や気体になります。しかし、ある種の分子は、固体と液体の中間の状態をとることが知られています。この中間の状態には大別して2種類あります。

液晶

正に液体と固体(結晶)の間の状態にふさわしい名称ですね。液晶状態をとる物質のほとんどは棒状の分子でできています。

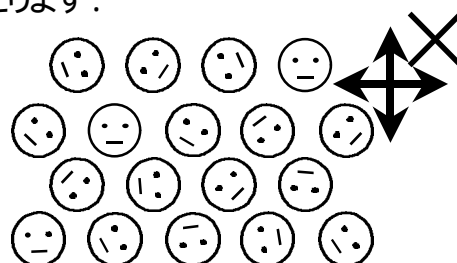
固体状態では、分子の位置と向きは決まっています、勝手に動くことはできません。一方、液体状態では位置も向きも自由に変わることができます。さらに、気体状態では分子同士は離れて

運動することができます。液晶状態では、分子の位置は液体のように自由ですが、棒状の分子は回転しにくいので向きが固体のように決まっています。



柔粘性結晶

一方、球形に近い分子は、位置は固体のように決まっていますが規則正しく並んでいるのに、向きが液体のように定まらず、くるくる回っている状態をとる場合があります。これは分子がどの方向を向いても同じくらい安定で、結合の方向性が小さいことを意味しています。エタノールやサッカーボール分子の C_{60} などはこの柔粘性結晶の状態をとります。



液晶も柔粘性結晶も十分低温にすれば、分子の位置も向きも決まった普通の固体へと相転移しますが、それまでは結合が弱いので、普通の固体よりも柔らかかったり、流動性を持ったりしているのです。

メモ

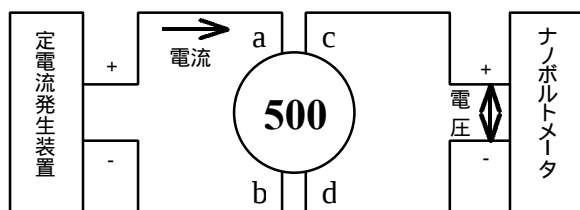
液晶の色 カラーディスプレイに使われている液晶の色は、絵の具のような光の吸収やネオンランプのような発光、虹やプリズムのような光の屈折とは異なり、固体(結晶)で起きる X 線の回折と同様のことが可視光で起きていることが原因です。液晶が回折する波長は温度と共に変化するので、色で温度を示すフィルムとして利用されています。

1.3 固体の冷却 固体中でも原子は動いている

1999 年頃，韓国の五百ウォン硬貨(五十円相当)を削った偽造硬貨が五百円硬貨の代わりに使われる事件が多発しました．これは五百ウォン硬貨と五百円硬貨が共に白銅できており，大きさも近いために，重さや電気抵抗を測定して硬貨を判別している自動販売機では区別ができないことを悪用していました．その対策として，五百円硬貨の材料は白銅からニッケル黄銅へと変更されました．ではどれくらい電気抵抗が異なるのでしょうか．まずは新旧五百円硬貨の電気抵抗を測定してみましょう．

【手順 1】

五百円硬貨にリード線を4本つなぎます．



a, b のリード線を定電流発生装置の出力端子の + と - にそれぞれつなぎます．

c, d のリード線をナノボルトメータの測定端子の + と - にそれぞれつなぎます．

定電流発生装置を使って硬貨に適当な電流を流し，ナノボルトメータの電圧表示を記録します．

オームの法則(電圧=電流×電気抵抗)から，電気抵抗を計算します．

【記録(室温)】

旧硬貨

電流 / A	
電圧 / V	

電気抵抗 = Ω

新硬貨

電流 / A	
電圧 / V	

電気抵抗 = Ω

【手順 2】

手順1で用意した硬貨に電流を流し電圧を測定したまま，これを液体窒素につけます．

ナノボルトメータの表示がほぼ安定したら，電圧を記録して電気抵抗を計算します．

【記録(77 K)】

旧硬貨

電流 / A	
電圧 / V	

電気抵抗 = Ω

新硬貨

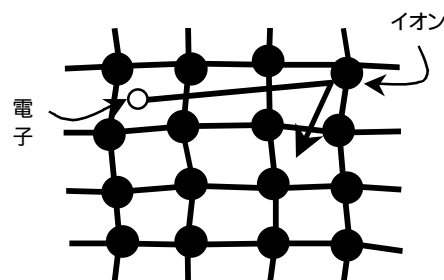
電流 / A	
電圧 / V	

電気抵抗 = Ω

【解説】

電気抵抗は，電圧という力によって電流を流そうとしたときに，物体がそれを妨げようとする性質のことです．電圧と電流の関係は，ホースにおける水圧と水流の関係と似ています．

電流の実体はマイナスの電気を帯びた電子の流れです．固体の中では原子(イオン)は規則的に配列していますが，温度に応じた激しさで熱振動をしており，それによって電子が散乱されます．これが電気抵抗の第一の起源です．**原子の熱振動の様子は温度と共に変化します．**このため物体の電気抵抗も温度によって変化します．



旧硬貨の材料である白銅は，銅 75% とニッケル 25% からなる合金です．また新硬貨のニッケル黄銅は，銅 72%，亜鉛 20%，ニッケル 8%からなる合金です．合金は銅，鉄，金などの純粋な金属と比べると，規則性が低い構造をしています．このため多くの場合，合金の電気抵抗

抗は純金属の電気抵抗よりも大きくなります。このような温度とは無関係な不規則性が電気抵抗の第二の起源です。純金属の場合も、普通

は不純物や欠陥があるので、原子の熱振動がなくても電気抵抗が生じます。

メモ

四端子法 ある物体の電気抵抗を測定するには、物体に電流端子を2本、電圧端子を2本、計4本接続します。電圧端子に電流が流れず、試料の電気抵抗だけを測定することができます。

ナノ ナノ(n)とはキロ(k, 1000 倍)やミリ(m, 1000 分の 1 倍)などの仲間の言葉で、10 億分の $1(10^{-9})$ 倍を表します。ナノボルト(nV)は 10^{-9} V(ボルト)のことです。ナノテクノロジーはナノメートル(nm)= 10^{-9} m の大きさのものを制御する技術のことです。

2 熱と活性化エネルギー

液体窒素で冷却すると、気体が液体や固体になったり、金属の電気抵抗が小さくなるのは原子や分子の熱運動が低温では不活発になるからです。熱と電気や光が関係した現象が低温でどう変化するか観察してみましょう。

2.1 電池と電気化学反応

電池は化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換して利用する道具です。-200 の世界では電池の働きはどうなるでしょうか？

【手順】

豆電球に電池をつないで点灯させます。

電池のみを液体窒素につけて冷やし、豆電球の様子を観察します。

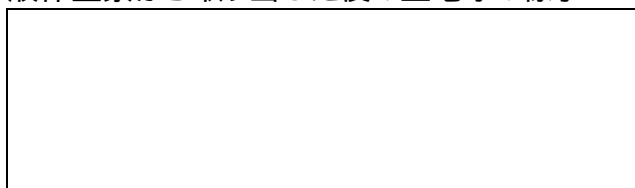
電池を液体窒素から出してドライヤーなどで暖め、再び豆電球の様子を観察します。

【記録】

液体窒素につけた後の豆電球の様子

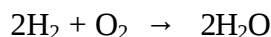


液体窒素から取り出した後の豆電球の様子



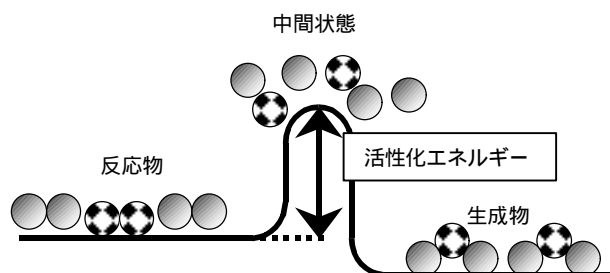
【解説】

化学反応は物質を構成する原子の組み替えです。例えば、次の化学反応を考えます。



この反応が進むのは、水素(H_2)や酸素(O_2)よりも水(H_2O)の方が安定なためです。これは川が高い所から低い所に流れるのと似ています。

しかし、化学反応が起きるためには、一旦元の分子が壊れなければなりません。この途中の状態(バラバラの水素原子や酸素原子)は、分子の状態よりエネルギーが高いため、この状態になるために一度エネルギーを与えてやらなければ化学反応は進みません。これを活性化エネルギーといいます。川の例で言えば、途中に山があるようなものです。水素と酸素の反応のためには、例えば火を使って活性化エネルギーを越える熱エネルギーを与えてやれば反応が進み始めます。



電池も化学反応で電気を放出しています。電池の化学反応の活性化エネルギーは低いので、火を使う必要はなく、私たちが暮らしている室温(約 295 K)の熱エネルギーで十分なのです。しかし、-200 の世界では熱エネルギーが足りないため、電池の化学反応が進行せず、豆電球

は消えてしまいます。再び電池を室温まで暖めてやれば、熱エネルギーが供給されるので、豆

電球は再び点灯します。

メモ

熱容量 ある物体の温度を 1 K 変えるのに必要な熱量が熱容量です。物体を暖めるなら熱容量に相当する熱量(エネルギー)を加えますし、冷やすなら取り去ります。その熱の出入りにはある程度時間がかかります。電池を液体窒素につけてもすぐに豆電球が消えないのはそのためです。映画やマンガで液体窒素を浴びたキャラクターが凍る場面がたまにありますが、時間の都合か、非現実的な速さで凍ることが多いようです。

時限爆弾 時限爆弾の解体には液体窒素が利用されるそうです。電池も爆発物も化学反応を利用していますので、冷やすのは合理的です。

2.2 発光ダイオードと半導体

発光ダイオードは2種類の半導体を利用して、特定の色 of 光を出す電子部品です。光が何色になるかは、半導体中の電子のエネルギーと関係しています。半導体の電子を液体窒素で冷やしてみましょう。

【手順】

3.6 V のリチウムイオン電池に緑色および青色の発光ダイオードを直接つなぎます。赤色の場合は 2.4 V 程度がよいので、ダイオードと直列に 120 Ω の抵抗をつなぎます。ダイオードは + - の区別があるので注意します。

で点灯した発光ダイオードを液体窒素につけます。電池は冷やしません。

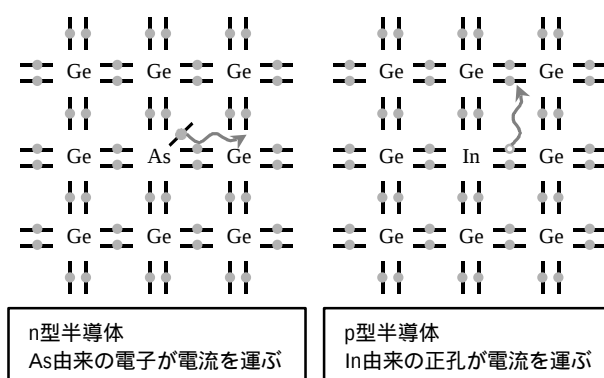
【記録】

赤色	
緑色	
青色	

【解説】

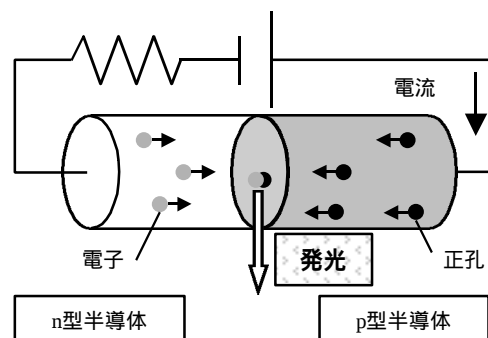
ダイオードには p 型半導体と n 型半導体が使われています。これらの不純物半導体は、真性半導体であるシリコン(Si)やゲルマニウム(Ge)に不純物を混ぜて、電子や電子の空席(正孔)を

創り出し、これらに電気を運ばせています。



ダイオードは、動き回る正孔を持つ p 型半導体と、動き回る電子を持つ n 型半導体を図のように接合して作ります。ダイオードに順方向に電流を流すと、接合面で出会った電子と正孔が結合して消滅します。このとき、電子と正孔が持っていたエネルギーが光として放出されます。普通のダイオードではこのエネルギーは小さく、赤外線のように人には見えませんが、**発光ダイオード**では、特別な不純物半導体を使用してエネルギーを大きくし、可視光が出てくるようにしています。

pn接合と発光ダイオードの原理



電子や正孔が不純物半導体の中を動き回るのは熱エネルギーを利用しています。温度が低くなるとこれらの運動が不活発になるので、ダイ

オードに電圧をかけても動かなくなります。その結果、両者が出会うことが少なくなるので、光が弱くなります。

メモ

ダイオード, トランジスタ, LSI 順方向には電流をよく流しますが、逆方向にはほとんど流さないのので、電気回路で整流素子として利用されます。さらにn-p-nやp-n-pといった三層の接合を利用したのがトランジスタです。これを千個から数千万個集積したのがICや(超)LSIなどの集積回路です。パソコンはもちろんのこと、現代では冷蔵庫、炊飯器、洗濯機などLSIを使っていない家電を探す方が大変かもしれません。

青色発光ダイオード ダイオードはわずかな電力で明るく光り、長持ちするので便利ですが、青色は発光エネルギーが大きいので、20世紀中の実用化は無理だと言われていました。しかし、1993年に中村修二が実用的な素子の開発に成功しました。赤、緑、青と光の三原色がそろったので、カラーディスプレイへの応用が始まっています。中村は元々日亜化学工業株の社員として開発をしていましたが、待遇が悪く海外では「奴隷の中村」とあだ名がついたそうです。現在はアメリカのカリフォルニア大学サンタバーバラ校で教授をしています。また、青色発光ダイオードの特許に関係した訴訟を日亜化学に対して起こしています。これは日本における知的所有権の問題に一石を投じるものです。今回の実験では、日本橋のお店で購入した日亜製のダイオードを使っています。

3 低温で見られる磁気的現象

電気と磁気は表裏一体です。永久磁石を使ったモーターに電流を流せば回りますが、モーターを手で回せば発電できることが、これを端的に示しています。2では電気に関する現象が低温でどうなるかを体験しました。3では磁気に関する面白い現象を見てみましょう。

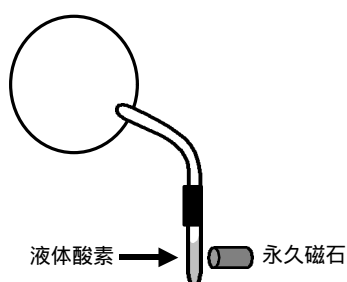
3.1 液体酸素の常磁性

1.1で液化した酸素は他の気体とは異なり、分子1つ1つが小さな磁石になっています。液体酸素でこれを確かめてみましょう。

【手順】

1.1の手順に従って酸素を液化します。

液体酸素がたまった試験管を空中に垂らし、横から強力な永久磁石を近づけます。試験管には触らないようにします。



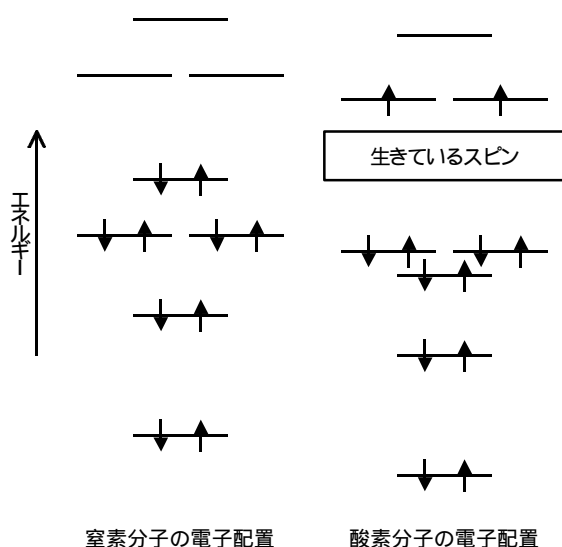
【記録】試験管の動きを記録しましょう。



【解説】

量子力学は分子、原子、電子、原子核、クォークなどの微小な物体の世界を理解するための学問です。量子力学を利用して原子や分子の性質を研究する学問を**量子化学**といいます。量子化学計算をすると、酸素分子(O_2)に含まれる全ての電子が、どのようなエネルギーを持っているかを計算することができます。

以下に酸素分子の電子配置および比較のために窒素分子の電子配置を示します。



矢印は電子を表します。電子は**スピン**と呼ばれる性質を持っています。これは古典的な解釈をすると、電子が-の電気を持って自転しているために、電子が小さい磁石になっている状態です。各エネルギー準位には上向き磁石の電子と下向き磁石の電子の計2個が対として入ることができます。このとき、電子の磁石としての性質は打ち消し合います。

窒素分子の場合、全ての電子が対をなしているのでスピンは残りませんが、酸素の場合は、一番上の2個の準位に一個ずつスピンが入るために、磁石の性質が残ります。液体中では、酸素分子は熱運動をして無秩序な方向を向いていますが、強い磁石を近づけると、そちらを向く分子の数が増え、全体として磁石に引き寄せられます。

メモ

常磁性 それ自体は磁石ではないものの、磁石を近づけると引き寄せられる性質のことです。アルミニウムや酸素は常磁性を示します。弱いながらも磁石を反発する性質を**反磁性**といいます。銅は反磁性を示します。鉄のように磁石としての性質を示すことを**強磁性**といいます。

磁性有機分子 量子化学に基づいて設計すると、酸素分子のように磁石の性質を持つ天然にはない有機化合物を合成することができます。さらにそのような**磁性分子**の中で、分子が集まった固体を極低温(0.6 K)にすると、各磁石がみな同じ方向を向き全体として永久磁石になるものが1991年に木下 實と阿波賀邦夫によって開発されました。現在では**有機物の超伝導と並んで、有機物が強磁性を示すこと(永久磁石になること)は常識とされています。**

3.2 超伝導体のマイスナー効果

電気抵抗がゼロになる現象を超伝導といい、そのような性質を示す物質を超伝導体と呼びます。現在のところ超伝導は液体窒素や液体ヘリウムを使わなければ実現することができません。電気と磁気の関係から、超伝導体はとても不思議で興味深い磁石としての性質を示します。-200 の世界で起きる不思議な磁性を体験しましょう。

【手順】

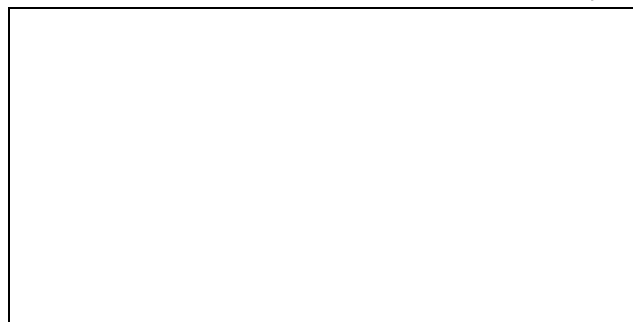
高温超伝導体(YBCO)のディスクを液体窒素の液面直下まで沈めます。

YBCO ディスクが十分冷えて、液体窒素の沸騰がおだやかになったら、永久磁石をディスクに 5-10 秒間押しつけてから手を放します。そ

の際、指に液体窒素がつかないように十分注意します。

永久磁石の様子を観察します。

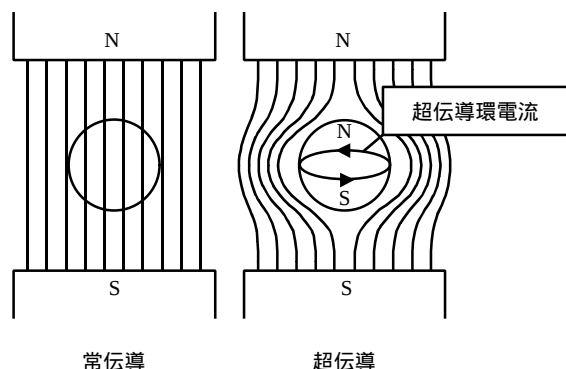
【記録】磁石に軽く触りながら観察しましょう。



【解説】

超伝導体が磁石を反発する現象を**マイスナー効果**といいます。超伝導体は電気抵抗がゼロ

で、磁石から出ている磁場を中に入れない性質があります。このとき、超伝導体の表面に電流が流れていて、永久磁石の磁場を内部でちょうど打ち消すような磁場を発生しています。これを**完全反磁性**といいます。



超伝導体の中では2個の電子が対をなして運動しています。理論を提唱した人物にちなんで、これを**クーパー対**と呼びます。クーパー対は原子の熱振動や格子欠陥では散乱されないことが量子力学からわかっており、こけが電気抵抗ゼロの原因です。強い磁場を排除するにはエネルギーが必要ですが、磁場が超伝導体の内部に完全に入り込んでクーパー対を壊すよりも、排除した方が安定な場合、超伝導体は完全反磁性を示します。

電気抵抗が完全にゼロなのか、装置で測れないくらい小さいだけなのかを判別するのはとても難しいことですが、磁石を近づけたときに反発するかどうかは簡単にわかります。マイスナー効果が起きることは、ある物質が超伝導になっていることの直接的証拠です。

メモ

超伝導 1911年にカマリング・オネスが鉛の電気抵抗を測定していて初めて発見しました。テーマを与えた学生が測定結果を見せたときに、オネスは初め測り方に問題があると思い、学生に測り直しをさせてから納得したそうです。常識をくつがえす新現象が見つかったときにはよく起こる話です。

高温超伝導 1986年にベドノルツとミュラーがある種の銅酸化物が30 K以上で超伝導になることを発見しました。これをきっかけに**高温超伝導フィーバー**が起こり、次々と類似の銅酸化物が合成され、超伝導転移温度の記録が更新されました。YBCO($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$)はその代表物質で、最高92 Kで超伝導になります。現在では $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$ の134 K(圧力下では約150 K)が最高です。

リニアモーターカー 超伝導利用の例でしばしば引き合いに出されます。超伝導体をコイルにして作った超伝導磁石は、普通の電磁石よりも強力な磁力を電力の損失なしに保持できるので、比較的低コストでリニアモーターを運行できます。電磁石の反発力を利用しているため磁気浮上列車ともいいますが、磁気浮上はマイスナー効果を利用しているわけではなく、必ずしも超伝導磁石を利用する必要はありません。実際、中部HSST開発株のリニアは常伝導磁石を使用しています。

●おわりに

-200 の世界を体験した感想はどうでしょうか？温度を下げることで、異世界もしくは新世界への入り口となっていることがわかってもらえたでしょうか？

低温の実験は現在では比較的容易ですが、19世紀末から20世紀初頭に、初めて色々な気体を液化した先人の仕事の上に成り立っています。また今日の実験は、液体窒素の液化をしている人、各種の純粋な気体、合金、電子素子、実験器具を製作している人がいるからこそ、最も興味深い部分だけを取り出すことができました。

「メモ」でも紹介しましたが、科学は人間の営みです。試行錯誤や思いこみ、競争、努力と偶然、人間関係、資金の問題など、さまざまな人間の要素が組み合わさって現在の学問が構築されてきました。そういう意味で、研究の結果や科学の将来は予想できません。科学はお金をかければそれに見合った結果が出る場合もあれば、資金がなくてもアイデア次第で全く新しい世界を切り開くことができる、人間臭さを持った非常に挑戦し甲斐のある分野です。若い皆さんがもし科学に興味を持ったら、

是非自分が最も興味を持ったテーマをとことん追求してほしいというのが私たち現役研究者の願いです。また、皆さんが科学と直接関係がない分野に進んだとしても、自然・人間・社会の理解と発展のために、科学の知識と手法を利用してよりよい暮らしを実現して欲しいと思います。科学を正しく利用し世界の人々の理解が進めば、今日よりも良い明日が必ずやってきます。

-200 の世界については不思議で疑問に思うことがたくさん残っていると思います。その気持ちを身の周りの世界にも広げてみてください。

●参考文献・推薦図書

- 1 「楽しい化学の実験室」, 日本化学会編, 東京化学同人 (1993).
気体の冷却実験の詳しい解説.
- 2 「絶対零度への挑戦」, K. メンデルスゾーン著, 講談社 (1971).
低温の世界を開拓した人々の物語。古くなりましたが名著とされています。
- 3 「電気電子機能材料」, 一ノ瀬 昇編著, オーム社 (1996).
金属, 超伝導体, 半導体, 磁性体その他の電子材料についてわかりやすく解説。
- 4 「理科年表」, 国立天文台編, 丸善 (毎年刊行).
眺めているだけで楽しい。
- 5 「理化学辞典」(第5版), 長倉三郎ら編, 岩波書店 (1998).
専門家向けの辞典。役に立つ。

最終改訂(2001/11/9)