

Title	液体酸素はなぜ青い?
Author(s)	中村, 伝
Citation	大阪大学低温センターだより. 1976, 14, p. 1-2
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/4080
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

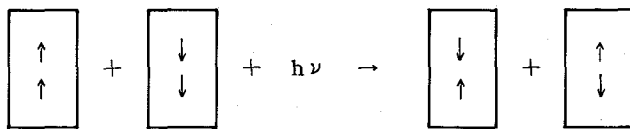
液体酸素はなぜ青い？

基礎工学部 中村 伝 (豊中 2347)

学会誌編集部からやってくる投稿論文の査読の必要にせまられて、検索した論文のなかにおもしろいものが見つかって、啓発されることがある。こんな道すじで、だいぶん前に「Why is Condensed Oxygen Blue?」という題名の論文¹⁾に出会った。この話をここでしよう。

気体酸素を圧縮していくと、だんだん青みを帯びてくる青の吸収スペクトルが圧力の2乗に比例して強くなっていくことは、ずいぶん前からわかっていた。もし「青」が単独な酸素分子の電子遷移によるものならば、その強さは酸素の量に比例する、すなわち圧力に比例することになってしまう。したがって濃縮酸素の呈する「青」は2つの酸素分子の間の衝突(相互作用)に起因すると考えねばいけない。この青の吸収は、こんにち、2つの酸素分子が基底状態から同時に励起状態へたき上げられる、いわゆる二重遷移によるものであることがわかっている。さて酸素分子の基底状態は3重項だが、濃縮酸素の「青」に責任のある二重遷移では、励起状態がいずれも1重項状態であるのはおもしろい。電気二重極遷移で、単独分子では禁止されている、3重項→1重項遷移が二重遷移で起こるのは、酸素分子の間の(非対角な)交換相互作用や電荷移動のはたらきによるのである。

3重項状態($S=1$)の2つの酸素分子を1つの系としてみたときの、合成スピン角運動量量子数には2, 1, 0の3種類のものが1つずつあらわれる。衝突でこの量子数の変化する確率はきわめて小さいので、衝突後の酸素分子がどちらも1重項状態になる資格をそなえた分子対は、合成スピン角運動量が0のものだけである。かような分子対は $1/9$ の比率で出現する。この分子対では、分子のスピンは互に逆向きになっている。しかし上記の比率が3重項→1重項に対する遷移確率を与えるわけではない。問題にしている二重遷移では、



で表わされるような“反応”が起こらねばならない。上式の左辺では不對平行スピン電子は基底配置に相当する π 軌道にあり、右辺では各マスの上部にある逆スピン電子は励起軌道にある。左辺の、たとえば左側の分子の1つの電子が電気二重極遷移で励起軌道にたき上げられたと想像して、上式の反応が

電子の移動によって起こりうることは、理解しやすい。励起軌道から、また励起軌道への電子の移動が起こりやすいのは、励起軌道が基底配置でのそれよりは遠くまで及んでいることによるのだと、考えてよかる。

「そうです。液体空気は青いのです。しかし酸素をぬいていくと急激に、液体は色を失っていきま

す。」若い化学者のMくんは、いつか私にこう話してくれた。私は、Mくんの話にある「急激に」の言葉に注意した。これは「青」が酸素濃度の2乗に比例していることのアカシだと受けとったのである。

ここで念のためつけ加える。ガガーリンが見た青い地球は酸素の「青」によるものではない。それは日光が媒質のゆらぎによって散乱された結果である。散乱が短波長でいちぢるしいという事情によって、散光が青く見えるのである。いつか東京からの帰りみち、京大のYさんと「青」の話をしたことがある。Yさんによると、空の「青」には異説があるとのことだが、異説のなかみは電車が京都に着いたため聞かずに終わった。

濃縮酸素の吸収スペクトルの研究は、その後とくに固体酸素について実験・理論の両面から推し深められていく物語がつづくのである。しかしそれらの詳細に立ち入るのが小文の意図ではない。私はここに、私自身の一つの思い出を記録しておきたい。その痛みに私の胸はいまもかすかにうずくのである。

いまから10年よりももっと前、基礎工学部ができて間もないころのことだったと思う。なにかの委員会で隣りあっていた化学者のTさんが私に話しかけた。酸素分子の対が基底状態($^3\Sigma_g$)から同時に励起状態($^1\Delta_g$)へ跳ぶスペクトルが出ているが、どんなメカニズムによるのかという質問だった。私はこの問題を真面目に追及することをしなかった。このことはもちろん、分子の電子論的計算にくわしくなかったことにもよるが、しかし言いわけは許されない。その後、酸素分子対の二重遷移の研究が発展していったのは、既に言及したとおりである。かようにして私の不真面目は、決して意味の浅くはない研究を見逃したということ、じゅうぶん手痛くむくわれたのである。

文 献

- 1) S. C. Tsai and G. W. Robinson, J. Chem. Phys. **51**(1969) 3559.