Q&A

屋外に貼ったポスターが日焼けして変色するのは、結合性軌道上の電子が光で励起されて 反結合性軌道に入って共有結合が壊れるためと聞いたことがあります。もしそうなら、壊 れた断片はラジカルになるのですか?

あまり詳しくないので、いろいろ調べてみましたが、退色のメカニズムはラジカル形成はもちろん、ほかにもいろいろあるようです。光は電子を励起(より高いエネルギー準位に移ること)するので、いろんな化学反応が起こりえます。ご指摘の通りのラジカル形成も一因ですが、色素がラジカル化されて性質が変化する以外にも、そのラジカルが別の分子を酸化して退色させてしまう場合や、光による会合反応、異性化反応がおこって物性が変わる場合など、ほかにもいろんな退色のメカニズムがあるようです。光による化学反応は害ばかりではありません。光合成や視覚の働きもすべて光による分子異性化がきっかけです。ところで、物体が緑に見えるのは、(1)その物体が緑以外の色を吸収するか、(2)緑を放出するか、あるいは(3)緑を反射するかのいずれかです。色素で色がついて見えるのは通常(1)のケースですが、(2)の場合は、蛍光と呼ばれ、吸収した波長よりも長い波長の光が放出されます。(1)と(2)は電子の励起が関係しているので、どちらも退色が避けられないのですが、(3)の場合は退色がおこりません。昆虫や鳥の羽色は構造色といって、特定波長の光だけを反射することで色づいて見えます(CDの表面に虹色が見えるのとおなじ仕組みです)。構造色は、分子の性質ではないので、構造が同じなら、材質に関係なく同じ色に見えます。

ロンドン分散力が何かわからなかった。

うまい例え話がないので、直球勝負します。2つのAr分子が近くにあるとしましょう。Arは、電気的に中性(イオンじゃない)だし、分子の形も球形なので、<u>平均的には</u>電子も球対称に分布していて、このままでは、Arの間は、核同士、電子同士の反発力と、核-電子間の引力が均衡しますが、電子の分布はひろがっているので、Arが近付くと電子同士が反発して、斥力だけが働きます。しかし、Arの中の電子は、球対称な形で静止しているわけではなく、<u>瞬間的には、</u>非対称な形で分布することもあります。つまり、見掛け上、Arの中に弱い分極ができるわけです。2つのAr分子それぞれに分極ができれば、その間に相互作用が生じます。ただし、その相互作用は、分極の向きによって、引力になることも斥力になることもありますが、慎重に平均すると、引力が斥力にわずかにまさることがわかります。「分散力のエネルギーは、距離の6乗に反比例しますので、力は距離の7乗に反比例して弱くなります。つまり、通常の電荷同士のクーロン力に比べると、分子の距離が少し遠くなっただけで、力がほとんど働かなくなるのです。ヤモリが指先の毛を細分して、接触面積をできるだけ増やそうとしているのは、分子同士が接触するほどの距離(2 nm以内)でないと、ファンデルワールス力が働かないからです。

(どちらの質問も、次の本が参考になります: ピーターフォーブス、「ヤモリの指 -- 生きもののスゴい能力から生まれたテクノロジー」早川書店)

¹ http://www.h5.dion.ne.jp/~antibody/london.htm に導き方が詳細に説明されています。