

自己組織化単分子膜上に離散的に分布した解離基上での電子移動反応の電気二重層効果の理論解析

(京大院工) やまもとまきひろ
○山本雅博

【緒言】 解離基を末端にもつ Au(111)面上の自己組織化単分子膜においては、解離基による表面電荷密度が高いために、強い電気二重層が固液界面に生成する。我々は、Au(111)面上に形成したカルボキシ基・アミノ基（あるいは両チオールの混合物）を末端にもつチオール自己組織化単分子膜のキャパシタンスおよび酸化還元反応速度の pH 依存性を実験的に調べてきた。また、その結果を説明するために、界面での電気二重層の構造を 3 次元ポアソンボルツマン方程式またはモンテカルロ(MC)シミュレーションによる理論解析をおこなってきた。本研究では、MCシミュレーションの結果より求めた電位分布の 3 次元的な数値解析と Frumkin の手法を用いて、酸化還元反応速度と解離基の表面濃度との関係を求めたので報告する。

【方法】 水の誘電率をもつ無構造誘電体内に剛体球カチオン、剛体球アニオンを置き、金表面から 1.24 nm の位置に、剛体壁および正および負に帯電した末端官能基を金表面に対して $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ の構造を仮定して配置した。イオン間の静電相互作用は Lekner の方法を用いて計算し、カノニカルモンテカルロ法により、各イオンの密度の熱平均をもとめた。計算の都合上電解質濃度は約 1 M とした。カチオン、アニオンを 0.425 nm の直径をもつ剛体球にし、解離したカルボキシル基を点電荷にした。

【結果】 表面の解離度 θ を 1/16, 1/4, 1 としたときの、外部ヘルムホルツ面(OHP)での電位分布の計算結果を右図に示す。電位は、表面方向のイオン分布を平均化した 1 次元の計算とは大きく異なり、特に解離度の低い状況で大きな変調を示した。(例えば、 $\theta=1/16$ の場合、1 次元の計算では -16mV であるのにたいして、3 D の計算では -195mV ~ +20mV となっている。) OHP 面において $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ 錯体が酸化還元反応を引き起こすとする、電位から求めた Frumkin 効果による速度定数の増加は、1 次元で計算したものに比べて、39 ($\theta=1$), 37800 ($\theta=1/4$), 3.3×10^7 ($\theta=1/16$) 倍となった。この結果は、水溶液の pH が SAM 末端の解離基の pKa よりも 5 単位程度低いところから速度定数が増加するという我々の実験結果と定性的に一致する。3 D の電位分布から観測される速度定数をどのように見積もるのかについては今後の課題である。

