

EDL effects? or Electrostatic interaction? that change the distance between electrode and redox ion.

末端にカルボキシル基やアミノ基をもつアルカンチオール自己組織化単分子膜は溶液のpHによりその末端が解離し、SAM | 電解質溶液界面に強い電気二重層が形成される。Au(111)面の場合、表面金原子に対して1/3吸着したとすると、その表面電荷密度は74 $\mu\text{C cm}^{-2}$ となる。(Au(111)面にpzcより-1Vかけても30 $\mu\text{C cm}^{-2}$ である。

我々はこの強い電気二重層による電気二重層効果(Frumkin効果)により電極上での酸化還元反応が変化すると考え解析を行っている。一方、解離基と酸化還元体の静電相互作用により、両者の距離が近くなり電極反応速度が増加するという機構で現象を説明しようとする考えも相変わらず根強い。ここでは、電子移動反応が電極上のどの位置で起こっているの古典的なマーカス理論で検証する。(HuppとWeaverが84年にCrのアコ錯体(非断熱遷移)では、0.1-0.3 Å, アミノ錯体(断熱遷移)では5 Å電極から離れた位置で電子移動していると提唱している。

Hupp, J.T. and Weaver M. J. J. PHYS. CHEM. 88 1463-1467 1984)

マーカス理論(Fig.7に概念図を示した。)では、電子移動速度定数は以下のように与えられる。(W. Schmickler, Interfacial Electrochemistry Oxford. Univ.Press p.270)

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} \sqrt{\frac{1}{4\pi\lambda k_B T}} H_{DA}^2 \exp\left[-\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right]$$

ここで、 λ は再配向エネルギー、 ΔG^0 は酸化体と還元体の自由エネルギー差、 H_{DA} は電子移動がおこるredox体とSAM末端間の電子カップリング定数である。 H_{DA} は一般に

$$H_{DA}^2(z) = H_{DA}^2(z_0) \exp[-\beta(z - z_0)]$$

距離により指数関数的に減衰する。redox体と電極がコンタクトしている時の値を1としたときの、水中(実線 $\beta=1.55-1.65 \text{ \AA}^{-1}$)、アルケン鎖(破線 $\beta=1.0 \text{ \AA}^{-1}$)、真空(点線 $\beta=2.9-4.0 \text{ \AA}^{-1}$)をFig.1にしめす。[H.B. Gray and J. R. Winkler, PNAS 2005, 102 3534-3539]

また、再配向エネルギーは電極反応の時には以下のように与えられる(imageを考えないときは、 $4z$ は $2z$ になる。その場合、 $z=a$ で λ はゼロになり、 k_{ET} もゼロになる。)

$$\lambda = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{2a} - \frac{1}{4z}\right) \left(\frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s}\right)$$

ちなみに、バルク中での自己交換電子移動速度は、以下の式で与えられ、 $(2a)^{-1}$ と $\ln k$ は種々のルテニウム錯体で直線関係になっている。(Fig.2)すなわち、redoxイオンが大きいほど電子移動反応は早い。

$$\lambda = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{d}\right) \left(\frac{1}{\epsilon_{op}} - \frac{1}{\epsilon_s}\right), a_1 = a_2 = a, d = 2a$$

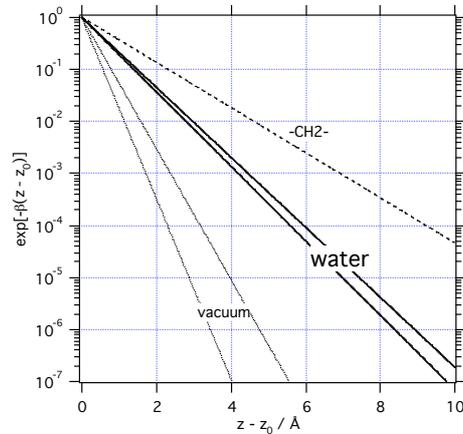


Fig.1 z dependence of $H_{DA}(z)$ in various medium [H.B. Gray and J. R. Winkler, PNAS 2005, 102 3534-3539]

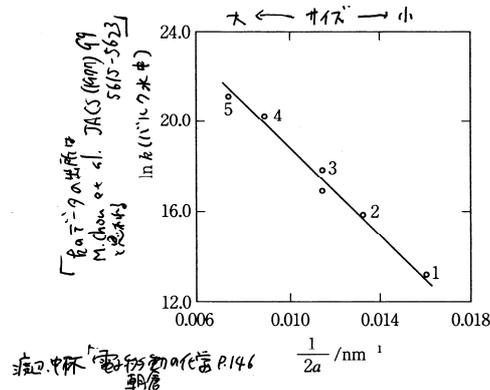


Fig.2 分子サイズと速度定数
(1) $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$, (2) $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py})^{3+/2+}$, (3) $\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{bpy})^{3+/2+}$, (4) $\text{Ru}(\text{NH}_3)_2(\text{bpy})_2^{3+/2+}$, (5) $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+/2+}$

再配向エネルギーに対する電極からの距離依存性をFig.3に示す。ここでは、水中の $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ を考え、 $a=3.1 \text{ \AA}$, $\epsilon_{op}=1.8$, $\epsilon_s=78.5$ を用いた。 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ の場合、活性化エネルギーが、0.6 eV(理論1.0eV 佐藤・平田 Sato H, Hirata F J. PHYS. CHEM. A 106 2300-2304 2002)であることが報告されている。電極近傍では、溶媒和している水の数が小さいので、再配向エネルギーは電極に近づくに従って減少している。

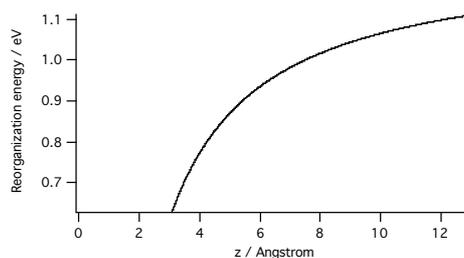


Fig.3 z dependence of reorganization energy for $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ in water.

Fig.4に k_{ET} の z 依存性を示す。(1)= $\sqrt{-\exp[-\beta(z-z_0)]}$ 項, (2)= $\exp[-\beta(z-z_0)]$ 項, (3)= $k_{ET}(z)/k_{ET}(z_0)$ 項を示してあり, $z=z_0$ での値で規格化してある。

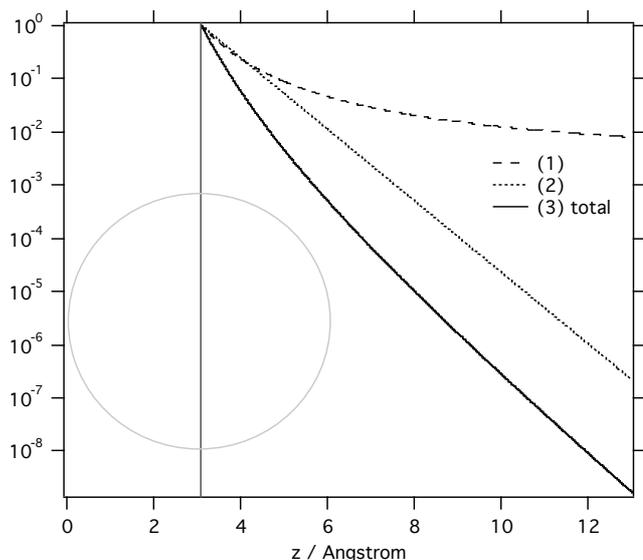


Fig.4 z dependence of the rate constant for $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ in water. The values are normalised to that at OHP $z=z_0=3.1\text{\AA}$ (as shown as vertical bar.) The ion size of $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ ion is shown as circle.

この図からわかることは, redox体がその電極 (あるいは SAM末端) にコンタクトしている面で最大の速度定数を持ち (これは自明である。), コンタクトしている面から 1\AA 離れると $1/23$ ($\beta=3.1$ 相当), 2\AA 離れると $1/274$ ($\beta=2.5$ 相当), 3\AA 離れると $1/2430$ ($\beta=2.2$ 相当), 4\AA 離れると $1/18000$ ($\beta=2.0$ 相当) になる。拡散係数を $6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ とすれば, 3\AA 拡散するのに 150 ps であるので, もし可能ならイオンは電極に近づければ近づくほど電子移動には有利なると考えられる。

Slowinska, と Majda (*J. Phys. Chem. B*, **103**, 8544-8551, 1999.) は, J. C. Millerの結果($\text{Au-S}(\text{CH}_2)_{14}\text{OH}$)および彼らの滴下水銀電極を使った $\text{Au-S}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$ (黒丸)について、そのイオンサイズと速度定数をFig.6のようにまとめた。バルク中のイオンサイズ依存性とは異なり, 大きいイオンが速度は遅くなった。Fig.6の実線から求めた β 値は 0.7 \AA^{-1} と報告されており, Fig.4で求めたものよりも小さい。この実験結果もSAM末端にほぼコンタクトした位置での電子移動を示唆していると思われる。(IrCl₆²⁻の値が小さいのは水の層があると Slowinskaらは述べている。)

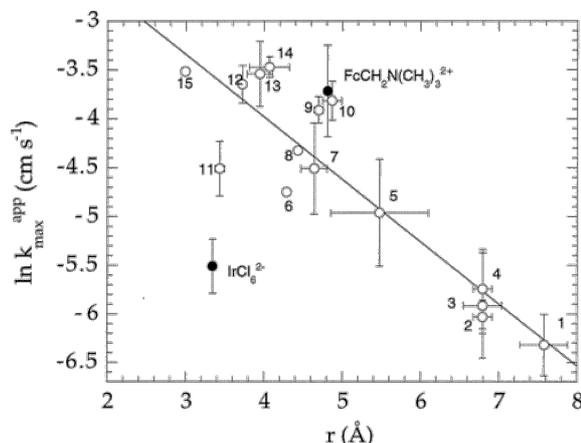


Figure 6 Correlation of $\ln(k)$ vs r data for a number of transition metal complexes (open circles) obtained by J. C. Miller et al. at the -hydroxytetradecanethiol-coated Au electrodes and for IrCl_6^{2-} and $\text{FcCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2^{2+}$ (Fc). The latter two values were scaled to correct for the difference in the alkanethiolate chain lengths used in Miller's and our experiments. In all cases, the r values were calculated from the measured reorganization energy values. The line represents a linear least-squares fit to data points 1-15. Miller's data represent the following redox probes: (1) $[\text{Fe}(\text{dM bpy})_3]^{3+}$; (2) $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$; (3) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$; (4) $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{3+}$; (5) $[\text{Fe}(\text{dM bpy})_2(\text{CN})_2]^{2+}$; (6) $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$; (7) $[\text{Fe}(\text{Sbpy})_2(\text{CN})_2]^{2+}$; (8) $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$; (9) $[\text{Fe}(\text{Sbpy})_2(\text{CN})_2]^{2+}$; (10) $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]^{2+}$; (11) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; (12) $[\text{Fe}(\text{Sbpy})(\text{CN})_4]^{2+}$; (13) $[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^{2+}$; (14) $[\text{Fe}(\text{dM bpy})(\text{CN})_4]^{2+}$; (15) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine; dM bpy = 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine; Sbpy = 5-sulfonato-2,2'-bipyridine; (*) two stereoisomers of the complex). *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8544-8551, 1999. Katarzyna U. Slowinska, and Marcin Majda

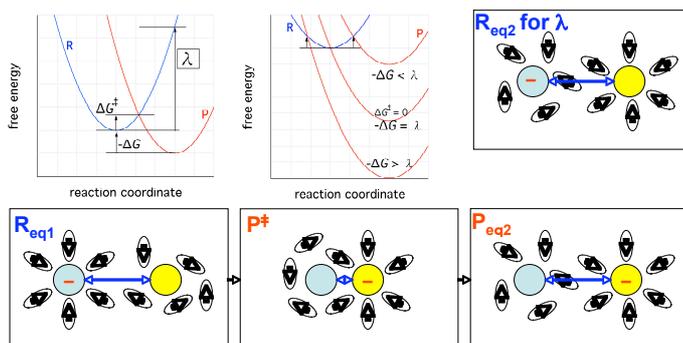


Fig.7 溶液中の電子移動反応・再配向エネルギーの概念図