

The adsorption of electroinactive species on an electrode surface (sometimes referred to as “getting crap on the electrode”) occurs frequently. Such adsorption can inhibit (or poison) an electrode reaction [. . .].

Allen J. Bard, Larry R. Faulkner in “Electrochemical Methods”, Wiley 2001

4 Adsorption von Kampfer auf Au(111)

Wie beeinflusst Kampfer die Morphologie einer Au(111)-Oberfläche? SHG-Messungen im Zusammenhang mit CV geben eine Antwort. Danach wird die Elektroreduktion von Periodat an Au(111) ohne Kampferadsorption untersucht. Was kann man aus SHG-Daten lernen? Abschließend wird das gemischte System betrachtet, in dem die Reaktion von Periodat aufgrund der Adsorption von Kampfer zum Stillstand kommt. Welche Aussagen lassen sich aus SHG-Messungen ableiten? Gibt es Zusammenhänge zwischen der Struktur der Oberfläche und dem Wechselspiel Kampfer-Periodat? Eine wichtige Beobachtung hinsichtlich der Aussagekraft von SHG-Daten wird gemacht.

4.1 Einführung

Organische Adsorption

Die elektrochemische Adsorption von Ionen oder Molekülen an Metalloberflächen sowie die Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und dem Adsorbat sind von zentraler Bedeutung für das Verständnis von elektrokatalytischen Reaktionen, Oberflächenprozessen oder der Kinetik von Reaktionen an der Elektrodenoberfläche. Wie bereits in der Einleitung in Abschnitt 2.1.2 diskutiert, spielt die Struktur und Beschaffenheit, also Defekt- und Stufendichte sowie Reinheit, eine entscheidende Rolle bei nahezu allen Adsorptionsvorgängen.

Organische Adsorbate sind hier von besonderem Interesse, da sie die Untersuchung einer Vielzahl von Eigenschaften erlauben: organische Moleküle können groß sein oder klein, können stark unterschiedliche innere Dipolmomente haben oder funktionale Gruppen aufweisen. Sie können in der Elektrochemie als neutrale Moleküle oder Ionen verwendet werden, es gibt unterschiedliche Arten wie chirale, elektroaktive oder -passive Substanzen, solche, die eine Bindung mit der Metalloberfläche eingehen, solche, die dies nicht tun — kurz: sie sind extrem vielseitig.

Kampfer

Ein prominentes Beispiel einer organischen Substanz, die ein sehr interessantes elektrochemisches Verhalten zeigt, ist Kampfer. Der Kampferbaum ist in Indonesien und Australien beheimatet; sein Holz wird beim Bau und zur Insektenabwehr verwendet. Aus seiner Rinde wird die stark flüchtige Substanz mit dem Namen Kampfer gewonnen. Die Dämpfe bewirken eine verbesserte Atmung, sie

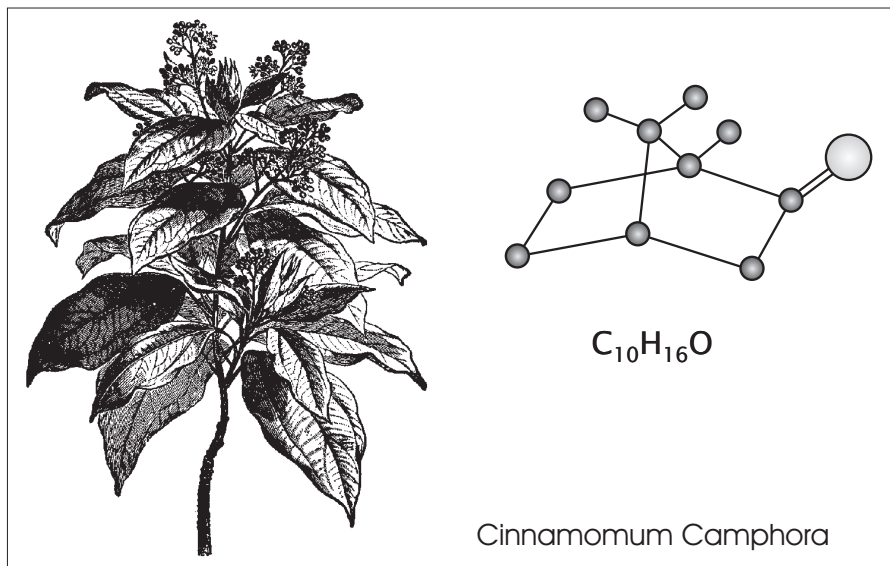


Abbildung 4.1: Der Kampferbaum (*Cinnamomum Camphora*) wächst in Indonesien und Australien; aus seiner Rinde wird das stark flüchtige Kampfer extrahiert. Rechts ist ein Kampfermolekül abgebildet. Es besteht aus zwei zusammenhängenden C_5 -Ringern.

wirken außerdem schleimlösend; Kampfer wird daher in Kampferspiritus oder anderen Medikamenten zum Inhalieren angewendet. In Salbe auf die Haut aufgetragen, wirkt Kampfer schwach lokalanästhetisch und wird z.B. gegen Rheumabeschwerden eingesetzt. Kampfer ist andererseits giftig und kann Atemnot und lebensbedrohliche Krämpfe am Kehlkopf auslösen. In Abbildung 4.1 ist das Molekül mit der Summenformel $C_{10}H_{16}O$ abgebildet. Im chemischen Sinne ist Kampfer ein bicyclisches Molekül, ein Terpen, mit einem relativ großen Dipolmoment von etwa 3 Debye [108, 109]; es wird als Neutramolekül eingesetzt.

Die wohl hervorstechendste Eigenschaft von Kampfer ist, daß es extrem hydrophob ist. Dadurch legt sich in Wasser gelöster Kampfer an nahezu jede Oberfläche. Im Falle einer Metallelektrode in der elektrochemischen Zelle muß dabei Wasser, das sich aufgrund seiner Dipoleigenschaften an die Oberfläche anlagert, zunächst verdrängt werden; dasselbe gilt für eventuell im Wasser gelöste Ionen. Diese elektrostatischen Wechselwirkungen sind potentialabhängig, und somit auch die Adsorption von Kampfer, obwohl es selbst neutral ist. Ansonsten hat man festgestellt, daß Kampfer kaum mit Metalloberflächen wechselwirkt, daß heißt, es geht keine chemische Bindung mit unpolarisierten Metallen ein. Diese Aussage ist, wie später gezeigt wird, richtig; dennoch beeinflusst Kampfer die

Elektrochemie der Oberfläche und auch das Metall beeinflusst das elektrochemische Verhalten des Kampfers.

Kampfer in der Elektrochemie

Kampfer ist in der Elektrochemie dafür bekannt, daß es an Metalloberflächen zweidimensional geordnete Filme bilden kann. Diese sind sehr stabil und können elektrochemische Reaktionen anderer Substanzen an der Metalloberfläche beeinflussen oder gar verhindern. So wurde an Hg-Elektroden eine Behinderung der Reduktion von Hexacyanoferrat [110] und der Reaktion organischer Substanzen [111, 112] beobachtet. Dies ist von beachtlichem technischem Interesse, wenn unerwünschte Reaktionen wie z.B. Korrosion, durch ein geeignetes organisches Adsorbat verhindert werden können. Aber auch der gegenteilige Fall tritt auf, etwa in der Elektrokatalyse, wo erwünschte Reaktionen durch organische Verunreinigungen zum Stillstand gebracht werden können. Aus diesem Grund hat man bereits vor mehr als 20 Jahren begonnen, das elektrochemische Verhalten von Kampfer zu untersuchen. Diese Arbeiten wurden hauptsächlich an flüssigen Quecksilberelektroden durchgeführt [113–121]; in vielen Arbeiten steht die Wachstumskinetik des Kampferfilmes sowie seine Nukleation im Vordergrund (siehe z.B. Ref. [115, 122, 123] und Referenzen darin). Flüssiges Metall weist keine geordnete Struktur auf, weshalb es sich für die theoretische Behandlung besonders anbietet.¹⁸ Oberflächenphysik und Elektrochemie haben sich aber in der neueren Zeit einkristallinen Modellsystemen zugewandt, und so ist das Interesse an Kampfer im Zusammenhang mit seiner Adsorption und Wirkung auf einkristalline Proben erneut gewachsen.

Von besonderem Interesse bei der Filmbildung organischer Adsorbate ist der Zusammenhang mit der Struktur einkristalliner Probenoberflächen. Einige Arbeiten an Pyridin [125, 126] und Uracil sowie Uridin [127] zeigen eine eindeutige Abhängigkeit der Kondensation von der Kristallstruktur sowie Stufen oder Defekten. Für Kampfer wurde dies von Striegler [128] mittels Zyklovoltammetrie und Messungen der Kapazität untersucht. Die dort ausgeführten Überlegungen konnten im Rahmen dieser Arbeit mit der direkten Messung der Symmetriekomponenten der Oberfläche teilweise bestätigt werden; darauf wird im ersten Teil dieses Kapitels eingegangen. Darüberhinaus wurde von Li *et al.* [129] und Oslovitch *et al.* [130] ein Modellsystem untersucht, in dem an Au(111) die elektrochemische Reduktion von Periodat IO_4^- durch die Adsorption von Kampfer unterbunden wird. In diesem sehr interessanten System tritt in bestimmten Poten-

¹⁸Es wurde gezeigt, daß die einfacheren Modelle der elektrochemischen Doppelschicht lediglich bei Quecksilber gut mit den Experimenten in Einklang gebracht werden können [124].

tialbereichen eine Aktivator-Inhibitor-Wechselwirkung auf, die zur Ausbildung von Turingmustern an der Goldoberfläche führt [129]. Dies ist ein Beispiel elektrochemischer Musterbildung aufgrund nichtlinearer Elektrodendynamik, wie sie schon in den Anfängen der Elektrochemie postuliert wurde.

In diesen Experimenten wurde die Oberflächenplasmonenresonanz mikroskopisch aufgelöst gemessen. Zum Einsatz kamen auf Glas aufgebraachte dünne Au-Filme, da diese Methode nicht ohne weiteres mit voluminösen Einkristallen eingesetzt werden kann. Sie liefert auch keine Daten über die Struktur der Elektrode oder des Adsorbates. Andererseits weisen die Ergebnisse auf Zusammenhänge zwischen der Struktur der Au(111)-Oberfläche und den oben angedeuteten Prozessen hin. Eine Methode, die *in situ* Informationen über die Oberflächenstruktur einerseits und Bedeckung durch Adsorbate andererseits liefert, und die auf Volumenkristalle anwendbar ist, ist hier dringend erforderlich.

Elektrochemische SHG Messungen erfüllen diese Anforderungen vortrefflich. Dieses Kapitel präsentiert die ersten SHG-Messungen an diesem System (Kampferadsorption auf Au) überhaupt. Zunächst wird das kampferfreie System betrachtet, welches auch in früheren Arbeiten ausführlich mit SHG untersucht wurde [9, 14–16]. Dann wird die Elektroadsorption von Kampfer an Au(111) vorgestellt. Strukturveränderungen der Au-Oberfläche werden mit SHG untersucht und die Ergebnisse diskutiert. Im zweiten Abschnitt werden Experimente an Systemen im Basiselektrolyten ohne Kampfer aber mit Periodat beschrieben. Dabei geht es um das elektrochemische Verhalten von Periodat an Au(111) im neutralen Elektrolyten, das mit CV und SHG untersucht wurde. Schließlich wird über Messungen am gemischten System mit Periodat und Kampfer berichtet. Hier werden erste Ergebnisse zum Zusammenhang zwischen der Oberflächenstruktur der Au(111) Elektrode und dem Wechselspiel zwischen der Reduktion von Periodat und der Adsorption von Kampfer dargestellt. Ein Ausblick auf zukünftige Untersuchungen beschließt dieses Kapitel.

4.2 Experimentelles

Der optische Versuchsaufbau sowie die verwendete elektrochemische Zelle wurden in Abschnitt 2.3 ausführlich beschrieben. Hier soll nur kurz auf die Probenpräparation sowie experimentelle Besonderheiten eingegangen werden.

4.2.1 Präparation der Proben und Elektrolytlösungen

Probenvorbereitung

Der Au-Einkristall wurde von MATECK (Jülich) bezogen. Seine Oberfläche besitzt eine Orientierungsgenauigkeit $< 0.4^\circ$. Die Probe wurde zwischen den Experimenten in einer Mischung aus H_2SO_4 und H_2O_2 (1:1) gelagert. Dadurch wird die Oberfläche gereinigt, eine saubere Au-Oberfläche ist hydrophil. Kurz vor dem Experiment wurde der Kristall in Milli-Q Wasser gespült und 5 min in einer H_2 -Flamme zu heller Rot- bis Orange-Flamme getempert. Danach konnte der Kristall an Luft langsam abkühlen und wurde, noch bevor er wieder ganz auf Raumtemperatur abgekühlt war, auf dem in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Probenhalter montiert. Unmittelbar darauf wurde der Halter mit dem Einkristall in die Zelle eingebracht und diese dadurch geschlossen. Durch Fluten mit Argon Reinstgas (5.0) wurde eine Schutzgasatmosphäre hergestellt.

Elektrolyte

Die Lösungen von NaClO_4 und NaIO_4 wurden aus den Salzen durch Lösung in ultrareinem Wasser hergestellt. NaClO_4 wurde von MERCK bezogen, es hat die Qualität "pA". NaIO_4 wurde von SIGMA ALDRICH bezogen und hat eine Reinheit von 99.8%. Da ClO_4^- in der Lösung unter Lichteinwirkung zersetzt werden und Cl^- bilden kann, wurden die Elektrolyte im Dunkelschrank aufbewahrt. Die Kampferlösung wurde aus pulverförmigem Feststoff hergestellt.¹⁹ Kampfer löst sich sehr schlecht in Wasser; daher sind höhere Konzentrationen als die hier verwendete (5×10^{-3} mol/l) nur schwer zu erreichen. Das Pulver ist erst nach 24 bis 48 Stunden vollständig gelöst.

4.2.2 Experimentelle Besonderheiten

Gold ist an sich als stabiles, inertes Edelmetall bekannt. Es reagiert nicht wie viele andere Elektrodenmetalle (Pt, Ag, Ru) sehr leicht mit Bestandteilen aus der Luft. Dadurch kann ein Au(111) Kristall auch nach einigen Minuten an Luft noch gute elektrochemische Ergebnisse liefern, wenn er sorgfältig präpariert wurde. Andererseits ist die Adsorption von Kampfer und sein elektrochemisches Verhalten sehr empfindlich gegenüber organischen Verunreinigungen an der Probenoberfläche oder in der Zelle; auch Fremdionen wie Cl^- können das Experiment erheblich stören. Daher gelten in diesen Experimenten höchste Anforderungen an die

¹⁹SIGMA ALDRICH (1R)-(+)-Camphor, ~99%

Reinheit der Zelle.

Die Zelle und alle zugehörigen Glas- und Teflonteile wurden vor jedem Experiment in Ammoniaklösung²⁰ bzw. im Säurebad²¹ gereinigt. Unmittelbar nach der Überführung der Probe in die Zelle wurde der gesamte Zellaufbau sowie der Elektrolyt mit Ar Reinstgas gespült. Dabei wurde das Argon zunächst durch eine gesättigte Kampferlösung geleitet, um eine Verringerung der Kampferkonzentration in der Elektrolytlösung durch Abdampfen zu verhindern. Die Konzentration des Kampfers im Elektrolyten konnte auf diese Weise innerhalb der Meßgenauigkeit über mehrere Stunden konstant gehalten werden. Als Referenzelektrode wurde Hg / Hg₂SO₄ in gesättigter K₂SO₄ verwendet. Diese liegt bei +650 mV gegenüber NHE [73]. Alle Potentiale in diesem Abschnitt sind in Bezug auf diese Quecksilbersulfatelektrode (SMSE) angegeben.

4.3 SHG und Kampferadsorption

4.3.1 Leitelektrolyt ohne Kampfer

In allen Messungen mit Au wurde NaClO₄ als Leitelektrolyt verwendet, wenn nicht anders angegeben in der Konzentration 0.1 mol/l. Perchlorat gilt als nicht spezifisch adsorbierend. Das elektrochemische Verhalten von Au(111) in neutraler Perchloratlösung (NaClO₄) und Perchlorsäure (HClO₄) wurde in zahlreichen Arbeiten eingehend untersucht [35, 36, 131–133]. Das CV dieses Systems ist im wesentlichen durch zwei Bereiche gekennzeichnet (abgesehen von Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung), nämlich einen reinen Doppelschichtbereich, also einen Potentialbereich, in dem lediglich eine Aufladung der Doppelschicht im CV zu erkennen ist, sowie einen Oxidations- / Reduktionszyklus. Das Zykelvoltammogramm von Au(111) in 0.1M NaClO₄ wurde zur Kontrolle der Qualität der Elektrode und der Reinheit der hier verwendeten SHG-Zelle gemessen und ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

Die Oxidation der Au(111)-Oberfläche in Perchlorat-Elektrolyt läßt sich mit SHG leicht nachweisen, da sie zu einer Absenkung der nichtlinearen Polarisierbarkeit insgesamt und dadurch aller SHG-Komponenten führt [12]. In dieser Arbeit soll sie ausdrücklich vermieden werden: es soll nur im Doppelschichtbereich gearbeitet werden, in dem keine Reaktionen stattfinden, also zwischen etwa -1 V und maximal +0.4 V.

²⁰NH₃(25%) + H₂O₂(30%) zu gleichen Teilen.

²¹65% HNO₃

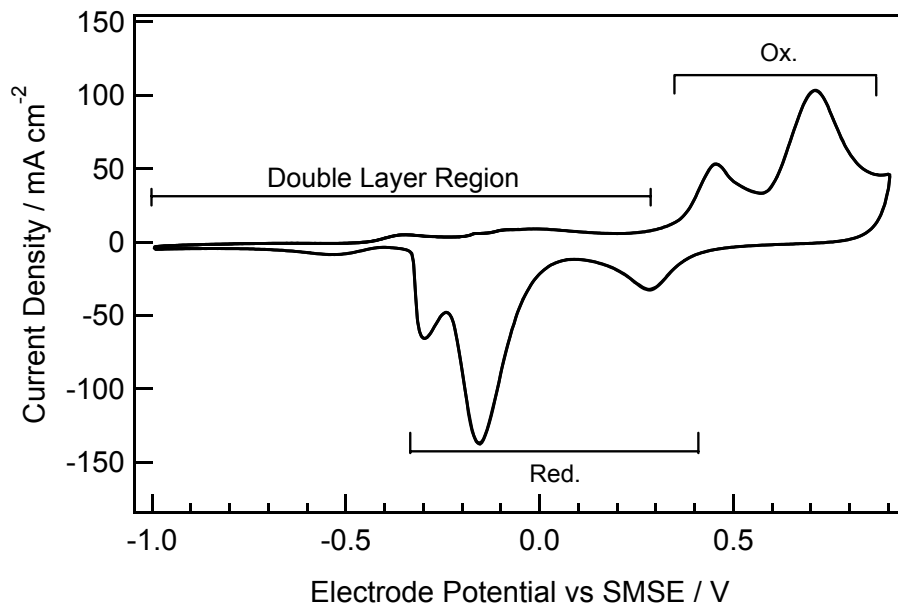


Abbildung 4.2: Zyklisches Voltammogramm von Au(111) in 0.1M NaClO₄. Scangeschwindigkeit 50 mV/s. Man erkennt den Doppelschichtbereich vom kathodischen Ende des Scans bis etwa 0.3 V und nachfolgend die charakteristischen Oxidationspeaks.

4.3.2 Leitelektrolyt mit Kampferzusatz

Setzt man dem Elektrolyt nun 5×10^{-3} mol/l Kampfer zu, so ändert sich die Stromcharakteristik drastisch. Betrachten wir zunächst einen eingeschränkten Potentialbereich in der kathodischen Hälfte des gesamten Zyklus. In Abbildung 4.3 sind Voltammogramme ohne Kampfer (gepunktete Kurve) sowie mit Kampfer (durchgezogene Kurve) zu sehen.

Man kann deutlich erkennen, daß am negativen Ende des Potentialbereiches die beiden Kurven nahezu zur Deckung kommen. Hier verhält sich die Probe im kampferhaltigen Elektrolyten ebenso, als wäre kein Kampfer vorhanden. Dann tritt im positiven Scan bei etwa -650 mV ein scharfer Peak auf, gefolgt von einem Bereich sehr geringen und konstanten Stromes. Der Peak kennzeichnet die Adsorption von Kampfer an der Goldoberfläche. Bei diesem Potential findet ein Phasenübergang des Kampfers von einer gasartigen in eine kondensierte Phase statt, wodurch die Kapazität schlagartig verringert wird. Die Kampfermoleküle bilden auf der Au(111) Oberfläche eine zweidimensional geordnete Schicht [128, 134]. Diese ändert ihre Struktur und Dicke über einen weiten Potentialbereich nicht, was zu einer konstanten Doppelschichtkapazität führt.

Eine quantitative Betrachtung der Doppelschichtkapazität ist bei Striegler zu

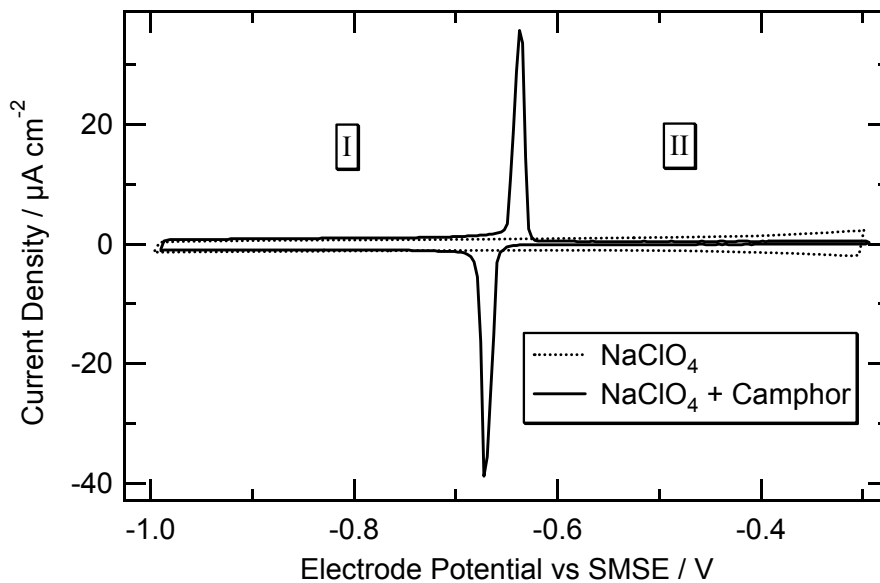


Abbildung 4.3: Zyklovoltammogramm von Au(111) in 0.1M NaClO₄ (gepunktete Kurve) und 0.1M NaClO₄ + 5mM Kampfer (durchgezogene Kurve). I - freie Elektrode, II - kondensierte Kampferphase.

finden [128]. In einer Auftragung der Kapazität als Funktion des Elektrodenpotentials ergibt sich eine "Grube", die von zwei Phasenübergängen flankiert ist. Der Potentialbereich, in dem eine 2D kondensierte Schicht vorliegt, wird daher auch "Pit" genannt. Grob genähert liegt der Ladungsnullpunkt etwa in der Mitte dieses Pits. In Abb. 4.3 ist der positive Phasenübergang nicht zu sehen. Wie später zu erkennen sein wird, tritt er bei etwa 100 mV auf, woraus folgt, daß der Ladungsnullpunkt etwa in der Nähe von -275 mV liegt.

Beim Phasenübergang von der gasartigen in die kondensierte Kampferphase fällt die Doppelschichtkapazität sehr schnell ab. Dadurch verringert sich auch die Ladungsmenge $|\rho_M|$ auf dem Metall schlagartig. Da dies negativ vom Ladungsnullpunkt stattfindet, ist die Ladung negativ: $\rho_M < 0$. Dadurch ergibt sich ein hohes positives $\dot{\rho}_M > 0$, was in Form des Peaks im CV deutlich zu erkennen ist.

4.3.3 SHG Scan Mode: Isotroper und dreizähliger Term

In Abbildung 4.4 ist eine typische Anisotropiekurve zu sehen. Die Meßdaten sind durch Kreissymbole repräsentiert. Man sieht drei kleinere und drei größere Maxima, die insgesamt eine dreizählige Symmetrie der Oberfläche widerspiegeln. Die durchgezogene Kurve stellt eine Anpassung nach Gl. (2.18) dar, wie in Abschnitt 2.2.3 diskutiert. Die zwölf Extrema der Anisotropie —sechs Minima und sechs

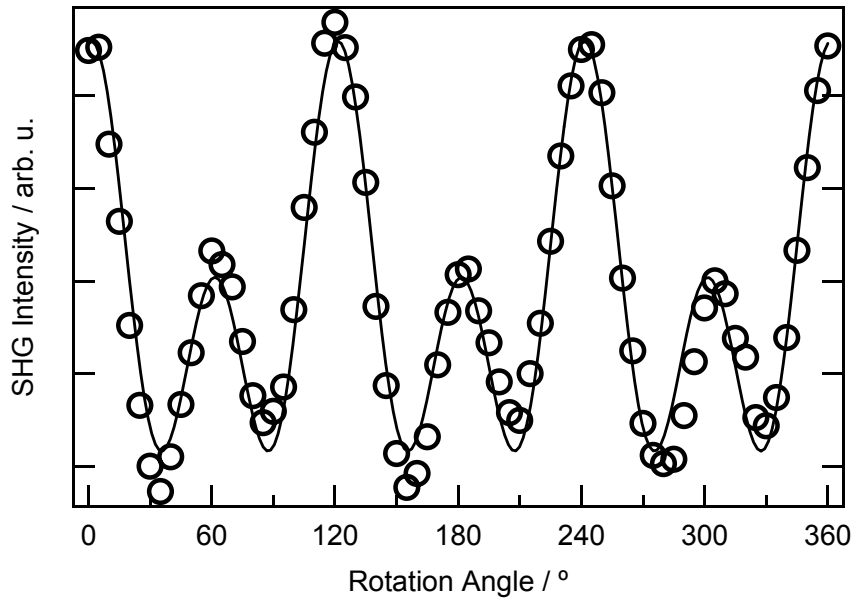


Abbildung 4.4: Anisotropie von Au(111) in 0.1M NaClO₄ + 5mM Kampfer bei -800 mV (SMSE). Man erkennt je sechs Maxima und Minima, da diese Oberfläche vorwiegend eine dreizählige Symmetrie aufweist.

Maxima— legen die Form der Kurve unzweideutig fest. Durch Bestimmung dieser zwölf Punkte kann die Kurve vollständig rekonstruiert werden. Stellt man den Rotationswinkel auf einen festen Wert, kann man nach Start eines Potentialzyklus den Elektrodenstrom und die SHG-Intensität gleichzeitig als Funktion des Potentials bestimmen. Dies kann für alle obigen zwölf Positionen nacheinander durchgeführt werden; auf diese Weise liegen SHG Daten vor, die die Anisotropie definieren und in einem Potentialscan, also einer kontinuierlichen Variation des Potentials, gewonnen wurden.

Die Intensität des SH-Lichtes als Funktion des Rotationswinkels ϕ wird durch Gl. (2.18) beschrieben:

$$I_{\text{pp}}^{\text{SHG}} = |A_{\text{pp}} + B_{\text{pp}} \cos \phi + C_{\text{pp}} \cos 2\phi + D_{\text{pp}} \cos 3\phi|^2, \quad (4.1)$$

wobei zu beachten ist, daß A , B , C und D komplexe Größen sind. Bildet man nun die Summe aus den Intensitäten des SHG-Signals an den sechs Minima-Positionen, also bei $\phi_j = 30^\circ, 90^\circ, \dots, 330^\circ$, so erhält man:

$$\frac{1}{6} \sum_{\text{Min}} I_{\text{SHG}}(\phi, U) = A_r^2 + A_i^2 + \frac{1}{2} (B_r^2 + B_i^2 + C_r^2 + C_i^2). \quad (4.2)$$

Hierbei ist U das äußere Elektrodenpotential. Wenn man, wie in Abschnitt 3.4.1 bereits festgestellt, berücksichtigt, daß bei fcc(111)-Oberflächen mit sehr hoher

Orientierungsgenauigkeit und Oberflächenqualität die ein- und zweizähligen Anteile B und C sehr klein im Vergleich mit A und D sind, so sind ihre Quadrate in Gl. (4.2) vernachlässigbar und wir erhalten in guter Näherung:

$$\sqrt{\frac{1}{6} \sum_{\text{Min}} I_{\text{SHG}}(\phi, U)} \simeq |A(U)|. \quad (4.3)$$

In ähnlicher Weise berechnen wir die Summe der SHG-Intensitäten an den Maxima-Positionen:

$$\frac{1}{6} \sum_{\text{Max}} I_{\text{SHG}}(\phi, U) = A_r^2 + A_i^2 + \frac{1}{2} (B_r^2 + B_i^2 + C_r^2 + C_i^2 + D_r^2 + D_i^2), \quad (4.4)$$

woraus sich durch Subtraktion der Gl. (4.2) unmittelbar ergibt:

$$\frac{1}{6} \sum_{\text{Max}} I_{\text{SHG}}(\phi, U) - \frac{1}{6} \sum_{\text{Min}} I_{\text{SHG}}(\phi, U) = \frac{1}{2} |D(U)|^2. \quad (4.5)$$

Wir können somit den isotropen Term A (näherungsweise) und den dreizähligen Term D (exakt) aus Scan-Messungen bestimmen, in denen das Potential nicht stufenweise sondern kontinuierlich variiert wird. Hierbei werden Strom und SHG simultan gemessen. Dadurch ergibt sich für die SHG-Daten und die Strommessung dieselbe Zeitbasis, was eine unmittelbare Korrelation der Messungen ermöglicht.

Eine solche Messung des isotropen SHG-Terms ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Der untere Teil (b) zeigt die Stromkurve, während im oberen Teil (a) das zugehörige SHG-Signal zu sehen ist. Die Intensität des SHG-Signals zeigt eine näherungsweise lineare Abhängigkeit vom Potential; bei der Adsorption von Kampfer jedoch ist ein klarer Sprung zu erkennen, bei dem das Signal um etwa 20% ansteigt. Anodischer und kathodischer Scan zeigen im SHG dieselbe Hysterese wie im CV. Die Phasenumwandlung und Anlagerung von Kampfer an Au(111) läßt sich mit SHG also unmittelbar verfolgen.

Wie in Abschnitt 3.4.4 schon einmal diskutiert, ist der isotrope Anteil des SHG-Signals proportional zum elektrostatischen Feld E_{DC} senkrecht zur Oberfläche:

$$A = A^{(2)} + A^{(3)} E_{\text{DC}}. \quad (4.6)$$

Da der Ladungsnullpunkt (U_{pzc}) in Abb. 4.5 in der Nähe des anodischen Umkehrpunktes liegt, ist beim Phasenübergang die Ladung auf dem Metall und damit auch das Feld an der Oberfläche negativ: $E_{\text{DC}} < 0$. Am Ladungsnullpunkt ist das elektrostatische Feld $E_{\text{DC}} \approx 0$, das heißt $A = A^{(2)}$; aus Abb. 4.5 kann man etwa

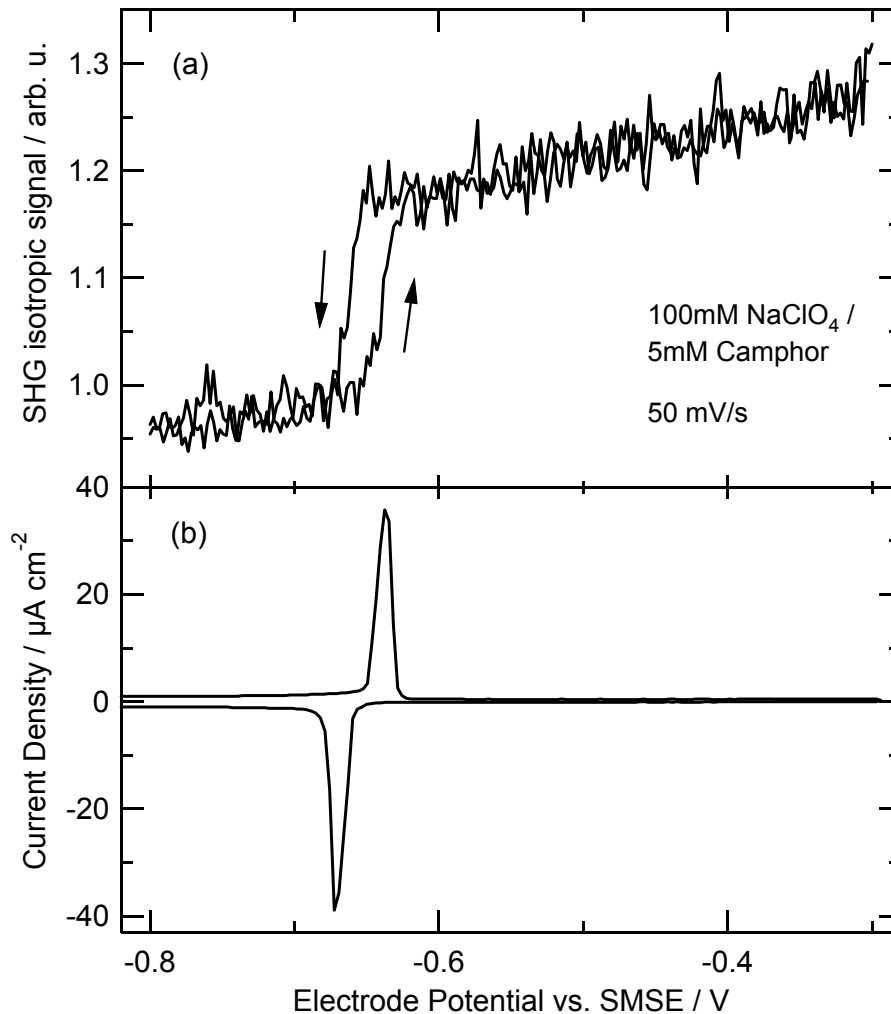


Abbildung 4.5: SHG Signal (a) und CV (b) von Au(111) in 0.1M NaClO₄ + 5mM Kampfer bei 50 mV/s. Das SHG-Signal stellt die Summe der Intensitätsscans in den Minimapositionen und somit näherungsweise den isotropen Term dar. Eine deutliche Stufe ist zu erkennen, welche die Adsorption von Kampfer markiert.

$A^{(2)} \simeq 1.3$ ablesen. Der potentialabhängige Term $A^{(3)}E_{DC}$ fällt dem Betrag nach ab, je weiter sich das äußere Potential dem Ladungsnullpunkt nähert. So ist der in Abb. 4.5 beobachtete Anstieg in A als Abfall des (negativen) Terms $A^{(3)}E_{DC}$ zu verstehen.

4.4 Struktur der Oberfläche

Der in Abschnitt 4.3.2 diskutierte Potentialbereich ist gegenüber dem insgesamt verfügbaren stark eingeschränkt. Das Verhalten der Elektrode zeigt in diesem Bereich eine hohe Stabilität und Reproduzierbarkeit, auch über Stunden hinweg. Erweitert man den Scan zu positiveren Potentialen hin, ergibt sich ein interessantes neues Verhalten. Es deutet auf strukturelle Veränderungen hin, die positiv von einem bestimmten Potential an der Oberfläche stattfinden. Dies soll im Folgenden näher beschrieben werden.

4.4.1 Zyklische Voltammetrie

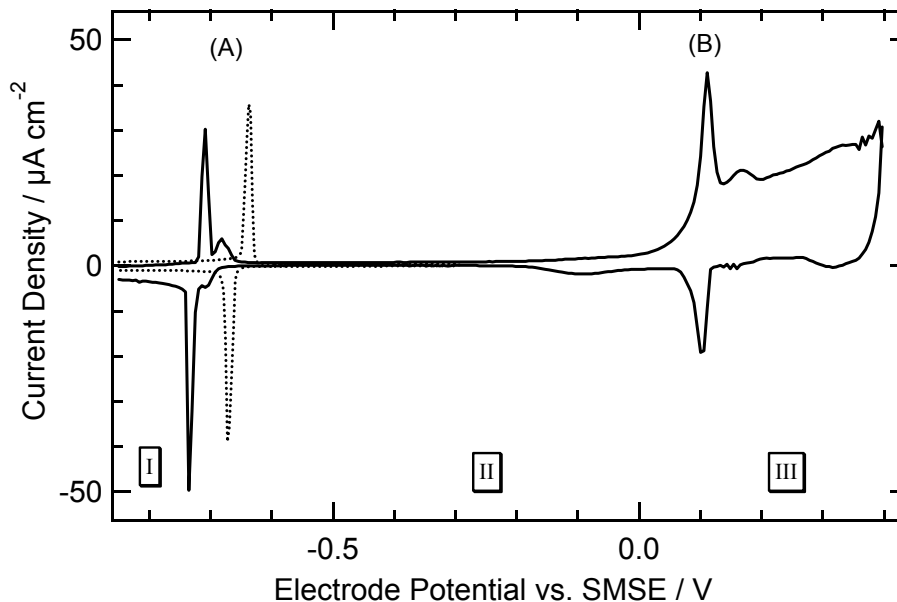


Abbildung 4.6: Zyklische Voltammogramme von Au(111) in 0.1M NaClO₄ + 5mM Kampfer im eingeschränkten (gepunktete Kurve) und gesamten Potentialbereich (durchgezogene Kurve). Scangeschwindigkeit 50 mV/s. (A) bezeichnet den Phasenübergang von der gasartigen in die kondensierte Phase, (B) den Übergang von einer geordneten in die ungeordnete Phase.

In Abbildung 4.6 ist ein CV des erweiterten Potentialbereiches zu sehen. Gestrichelt dargestellt ist hier das Voltammogramm des reduzierten Potentialbereiches, wie es auch in Abb. 4.3 abgebildet war. Bei Erweiterung des Scans in positiver Richtung zeigt sich zunächst ein zweiter Strompeak im CV (Abb. 4.6 durchgezogene Kurve), danach ein Bereich erhöhten Stromes. Auf dem katho-

dischen Scan (negative Scanrichtung) findet man wiederum einen Peak, der die erneute Bildung der 2D-Kampferschicht kennzeichnet. In früheren Arbeiten [128, 130, 134] wurde erkannt, daß der bei etwa 100 mV auftretende zweite Peak im anodischen Scan einen weiteren Phasenübergang, und zwar einen Ordnungs-Unordnungs-Übergang anzeigt, bei dem Kampfer oxidativ desorbiert wird. Die Doppelschichtkapazität steigt hier wieder an und erreicht Werte, die jene im Abschnitt I, also unterhalb des Pitgebietes, noch übersteigen. Im kathodischen Scan ist folgerichtig ein weiterer Peak zu erkennen, der den Übergang von der ungeordneten zurück zur geordneten Phase bezeichnet.

Bei Potentialen oberhalb des zweiten Phasenübergangs (Bereich III) tritt ein erhöhter Strom auf, in dem sich die Oxidation des Kampfers mit der beginnenden Oxidation des Goldes überlagert. In Abbildung 4.7 ist ein Vergleich der Voltammogramme mit und ohne Kampfer in diesem Bereich zu sehen. Das CV von Au(111) in 0.1M NaClO₄ ohne Kampfer zeigt bis etwa 200 mV nur kleine Strukturen, die u.a. mit der Aufhebung der Rekonstruktion zu tun haben. Ab 300 mV jedoch beginnt der Strom drastisch zu steigen; dies ist die Flanke des ersten Oxidationspeaks, wie er in Abb. 4.2 zu sehen ist. Der im Bereich III beobachtete

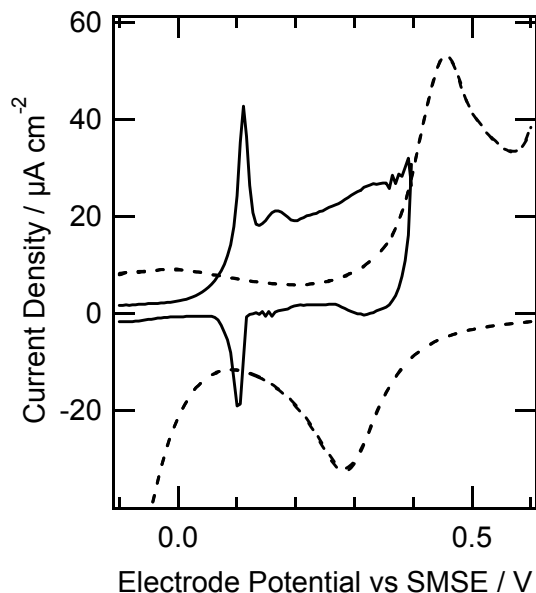


Abbildung 4.7: Vergleich der Stromkurven mit (durchgezogene Kurve) und ohne Kampfer (gestrichelte Kurve) im oxidativen Bereich. Ab etwa 400 mV dominiert die Oxidation des Goldes, darunter reagiert hauptsächlich Kampfer, wobei dieser Prozeß irreversibel ist.

Strom ist also nicht allein auf die Oxidation des Goldes zurückzuführen. Auch eine Oxidation des Kampfers wird angenommen, wobei diese offenbar irreversibel ist; wie man in der Abbildung erkennen kann, entspricht die Fläche unter dem kathodischen Scan in diesem Bereich nicht der Fläche unter dem anodischen Scan. Die in der Oxidation umgesetzte Ladung wird also nicht reduktiv zurück-

gewonnen. Das deutet darauf hin, daß die oxidierte Kampferspezies die Oberfläche verläßt und daher nicht wieder reduziert werden kann.

Gelangt man im kathodischen Scan zurück in den am negativen Ende des untersuchten Potentialintervalls liegenden Bereich der Desorption und Adsorption von Kampfer (Bereich (A) in Abb. 4.6), zeigt sich jedoch, daß dieser nunmehr stark verändert auftritt: wo vorher je ein Peak für Desorption und Adsorption zu erkennen war, finden sich jetzt zwei, die insgesamt etwas zu negativen Potentialen hin verschoben sind. Diese Veränderung tritt nur auf, wenn der Potentialbereich jenseits des zweiten Peakpaares (in Abb. 4.6 etwa +100 mV) erweitert wird. Liegt der anodische Umkehrpunkt darunter, z.B. bei 0 mV, so behält die Adsorption / Desorption ihre Struktur wie in der gestrichelten Kurve. Offensichtlich tritt beim Überschreiten eines kritischen Potentials, das gerade durch den zweiten Peak im CV gekennzeichnet ist, eine Veränderung an der Goldoberfläche auf, die zu einem veränderten Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Kampfer führt.

Die (111)-Oberfläche von Au-Einkristallen ist für ihre Oberflächenrekonstruktion bekannt. In der Arbeit von Striegler [128] wurde ein Zusammenhang der oben geschilderten Beobachtung mit dem Präparationszustand der Elektrode diskutiert. Es wurde —auf der Basis voltammetrischer Messungen— gefolgert, daß die Veränderung der Adsorption von Kampfer mit der Aufhebung der Rekonstruktion zusammen hängen müsse. Direkte experimentelle Informationen über die Struktur der Oberfläche und ihrer Veränderungen sind in der Arbeit jedoch nicht enthalten. Daher wird der Befund hier aufgegriffen und mit SHG untersucht, wobei die Symmetrieeigenschaften der Au(111) Oberfläche *in situ* unter dem Einfluß der Kampferadsorption analysiert werden. Daraus werden Rückschlüsse auf das Rekonstruktionsverhalten von Au(111) in verschiedenen Elektrolytmischungen gewonnen.

4.4.2 SHG Anisotropie: Isotroper Term

Um die strukturellen Merkmale der Au(111)-Probe im Verlauf des Potentialscans zu erfassen, wurden, wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben, SHG-Anisotropiekurven bei verschiedenen Potentialen aufgenommen und hinsichtlich des isotropen sowie des 3-zähligen Terms ausgewertet. Diese werden als Funktion des Elektrodenpotentials aufgetragen. Dabei wurde das Potential im Experiment, ausgehend von einem Startpunkt am negativen Ende des Bereiches, schrittweise erhöht, bis das anodische Ende des zu untersuchenden Bereiches erreicht war. Insofern stellt die Auftragung der Symmetriekoeffizienten A und D einen anodischen Scan dar,

nur daß das Potential nicht kontinuierlich, sondern schrittweise verändert wurde. Diese Methode hat gegenüber dem Scan Mode den Vorteil, daß jeder Wert für A und D aus einer großen Zahl von SHG-Meßwerten gemittelt wird und die Streuung der Daten so minimiert werden kann.

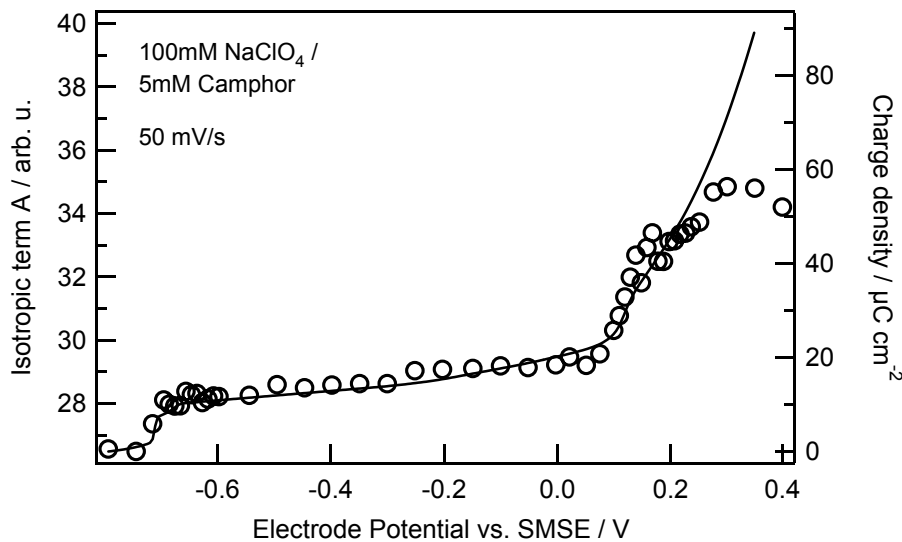


Abbildung 4.8: Isotroper Term A und Ladungsdichte als Funktion des Elektrodenpotentials bei $Au(111)$ in $0.1M NaClO_4 + 5mM$ Kampfer. Bei der Ermittlung der Ladung wurde auf eine Bestimmung des Ladungsnullpunktes verzichtet, da nur der Verlauf von Bedeutung ist, nicht die Absolutwerte. Die Ladung wurde durch Integration ab $-0.8 V$ ermittelt.

Abbildung 4.8 zeigt den isotropen Term A im Falle des Systems mit Kampfer: $0.1M NaClO_4 + 5mM$ Kampfer. Dargestellt ist der gesamte Potentialbereich von $-800 mV$ bis $+400 mV$ (SMSE). Ebenfalls eingetragen ist die Ladungskurve. Diese entspricht nicht der Ladung an der Metalloberfläche, da nur der Strom integriert wurde; auf eine Bestimmung des Ladungsnullpunktes wurde verzichtet, da die Absolutwerte der Ladung hier nicht von Bedeutung sind. Im isotropen Term als Funktion des Potentials ist bei etwa $-700 mV$ eine Stufe zu erkennen, die, wie in Abb. 4.5, die Adsorption von Kampfer an der Oberfläche anzeigt. Nachfolgend ist die Variation von A mit dem Potential schwach linear steigend, erst bei $+100 mV$ wächst A deutlich an. Nachdem bei etwa $300 mV$ ein Maximum erreicht wurde, beginnt der isotrope Term zu fallen.

Der Anstieg in A bei etwa $100 mV$ ist die Folge eines anwachsenden elektrostatischen Feldes an der Oberfläche nach dem Phasenübergang von der dichten 2D-Schicht in eine ungeordnete Phase. Da ab $\sim 300-400 mV$ die Oxidation des Goldsubstrates beginnt, fällt der isotrope Term ab hier wieder ab. Dieses Verhal-

ten ist in anderen Messungen wiederholt bestätigt worden. Besonders auffällig ist die weitgehende Übereinstimmung des Verlaufs von A mit dem der Ladung bis etwa 200 mV. In diesem Bereich ist der isotrope Term offenbar nicht nur proportional zum elektrischen Feld an der Oberfläche, sondern auch zur Ladung auf dem Metall σ_M . Da (siehe Abschnitt 3.4.4)

$$E_{\text{DC}} = \frac{4\pi\sigma_M}{\epsilon_0\epsilon_{\text{DL}}}, \quad (4.7)$$

folgt aus der Proportionalität $A \propto \sigma_M$, daß die Dielektrizitätskonstante der Doppelschicht ϵ_{DL} sich in diesem Abschnitt nicht verändert. Es liegt also kein Ladungstransfer und keine chemische Bindung zwischen dem Kampfer und dem Goldsubstrat vor. Erst nach Vollendung des zweiten Phasenübergangs weicht die Ladung vom isotropen Term ab. Da hier faradaysche Ströme das CV dominieren, ist dies zu erwarten.

4.4.3 SHG Anisotropie: Dreizähliger Term

Oberflächenrekonstruktion

Die (111) Oberfläche von Gold ist berühmt für ihre Rekonstruktion, bei der sich die oberste Atomlage in $[1\bar{1}0]$ -Richtung um etwa 4% zusammenzieht. Dadurch entstehen quer dazu Korrugationslinien, i.e. Aufwerfungen von etwa 0.15 Å. Die Einheitszelle der rekonstruierten Oberfläche hat eine Dimension von $(\sqrt{3} \times 23)$ relativ zur Volumenstruktur der (111)-Fläche (*bulk truncated*). Die Korrugationslinien bilden sich in drei Rotationsdomänen entlang der drei äquivalenten $[1\bar{1}0]$ -Richtungen aus. In einem weiteren Ordnungsschritt relaxieren die Rekonstruktionlinien in eine zickzackförmige Struktur, die unter dem Namen "*herringbone structure*" bekannt ist. Repräsentative STM-Darstellungen finden sich in [135].

Mit Röntgenbeugung wurde nachgewiesen, daß sich die Rekonstruktion elektrochemisch aufheben läßt, wobei die Au(111)-Oberfläche bei negativen Elektrodenpotentialen rekonstruiert ist und zu positiven Potentialen in die (1×1) -Struktur übergeht [136–138]. Hierbei kann auch die Adsorption von Ionen eine entscheidende Rolle spielen; es wurde beobachtet, daß die Adsorption von organischen Molekülen unmittelbar zur Aufhebung der Rekonstruktion führen kann [9, 12, 139]. Im Allgemeinen wird Au(111) nach der Präparation an Luft die Rekonstruktion beibehalten. Bringt man die Oberfläche ohne Potentialkontrolle, also beim *open circuit potential* OCP in Kontakt mit einer Perchloratlösung, so wird sich die Rekonstruktion aufheben. Daher wird die Probe in den hier beschriebenen Experimenten immer bei negativen Potentialen (z.B. -800 mV vs SMSE) eingesetzt; dadurch bleibt die Rekonstruktion erhalten.

Es wurde gefunden, daß die Zickzack-Struktur der Rekonstruktion entscheidend von den Präparationsbedingungen abhängt [140]. Läßt man den Kristall nach dem Tempern langsam abkühlen, gegebenenfalls unter einer Schutzgasatmosphäre, so wird die Herringbone-Struktur eine langreichweitige Ordnung aufweisen. Domänengrößen bis zu einigen 1000 Å sind leicht erreichbar. Im Zuge eines elektrochemischen Potentialzyklus wird die Rekonstruktion zunächst aufgehoben. Dabei geht die $(\sqrt{3} \times 23)$ in eine (1×1) Struktur über. Bei negativen Potentialen wird die Oberfläche erneut rekonstruiert, aber die Zickzackstruktur weist eine deutlich geringere Ordnung auf. Geordnete Domänen von nur noch wenigen 10 Å Größe bilden sich aus. Dies verändert auch die Kapazitätskurve und das Nullladungspotential der Au(111)-Oberfläche [141]. Erst durch Abbruch des Experiments und erneutes Tempern kann die langreichweitige Ordnung der Oberflächenrekonstruktion wieder hergestellt werden.

3-zählige Symmetrie: Ohne Kampfer...

Die Struktureigenschaften der Au(111)-Oberfläche und ihre Veränderungen als Funktion des Potentials kann man am besten am dreizähligen Beitrag D zur Anisotropie verfolgen. In Abbildung 4.9 ist der dreizählige Term D in den Systemen (a) - Au(111) in 0.1M NaClO₄ und (b) - Au(111) in 0.1M NaClO₄ + 5mM Kampfer zu sehen. Nach dem Einsetzen der Probe bei -600 mV wurde der Potentialzyklus bei -900 mV (a) bzw. -800 mV (b) begonnen. Im System ohne Kampfer (a) erkennt man ein allmähliches Anwachsen des dreizähligen Symmetrieterms ab etwa -300 mV bis bei ungefähr +300 mV ein Maximum erreicht wird; bis hier beträgt die Veränderung in D etwa 25%. Danach fällt der D -Term leicht ab.

Dieses Verhalten läßt sich mit der graduellen Aufhebung der Rekonstruktion erklären. Im Allgemeinen stellt ein Übergang von einer fcc(1 × 1)-Oberfläche zu einer Rekonstruktion einen Wechsel der SHG Anisotropie von

$$D \cos 3\phi \rightarrow B_{\text{rek}} \cos \phi + C_{\text{rek}} \cos 2\phi + D_{\text{rek}} \cos 3\phi \quad (4.8)$$

dar. Dies gilt insbesondere bei der Betrachtung einer einzelnen Rotationsdomäne der Rekonstruktion. Baut sich die Rekonstruktion in allen Domänen gleichverteilt auf, so heben sich die ein- und zweizähligen Terme auf der rechten Seite von Gl. (4.8) in der Summe aller Domänen auf. Es bleibt

$$D \cos 3\phi \rightarrow D_{\text{rek}} \cos 3\phi. \quad (4.9)$$

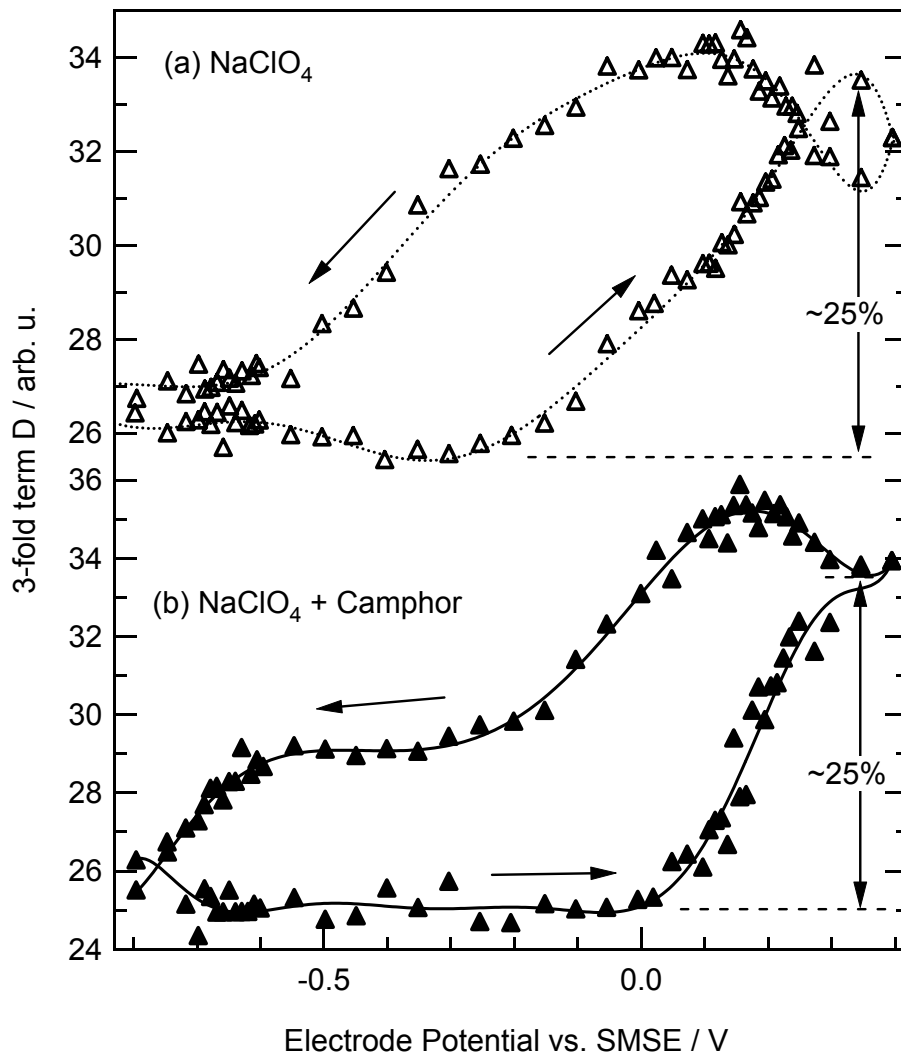


Abbildung 4.9: 3-zähliger Term D , berechnet aus Anisotropiekurven, ohne (oben, offene Symbole) und mit Kampfer (unten, volle Symbole). Die Probe wurde bei -0.6 V eingesetzt. Für jeden Punkt wurden drei Anisotropiekurven bei demselben Potential gemessen und punktweise gemittelt.

Der D -Term setzt sich (siehe Abschnitt 2.2.3) aus 4 Elementen des Suszeptibilitätstensors zusammen, wobei $\chi_{yxy} = \chi_{yyx}$:

$$D = \frac{1}{4} (\chi_{xxx} - \chi_{xyy} - 2\chi_{yxy}). \quad (4.10)$$

Ohne Rekonstruktion ist $\chi_{xyy} = \chi_{yyx} = -\chi_{xxx}$ und daher $D = \chi_{xxx}$. Bei der rekonstruierten Oberfläche hingegen ist $\chi_{xyy} \neq -\chi_{xxx}$ und $\chi_{yxy} \neq -\chi_{xxx}$. Wenn man annimmt, daß beide Elemente in etwa gleichem Maße durch die Rekonstruktion

verändert werden, so daß

$$\chi_{xyy} = \chi_{yyx} = -r\chi_{xxx}, \quad (4.11)$$

wobei r ein Parameter ist, der die Veränderung der Elemente beschreibt, so erhalten wir:

$$D_{\text{rek}} = D \frac{1}{4} (1 + 3r). \quad (4.12)$$

Wenn r nun von 1 im unrekonstruierten Fall zu 0.66 im Falle der rekonstruierten Fläche übergeht, erhält man für den dreizähligen Term eine Absenkung um etwa 25%, wie im Experiment beobachtet. Anschaulich erklärt stört die Rekonstruktion die dreizählige Symmetrie der Oberfläche, da eine Korrugation sowie Bereiche veränderter atomarer Struktur entstehen. Dadurch verringert sich der D -Term. In Abb. 4.9 (a) wird das Experiment bei einer rekonstruierten Oberfläche gestartet; ab etwa -300 mV wird die Rekonstruktion dann aufgehoben. Dadurch erhöht sich der dreizählige Flächenanteil und folglich steigt D .

Auf dem Rückweg, also der kathodischen Richtung der Potentialveränderung, fällt der dreizählige Term zunächst etwas weiter ab, um dann anzusteigen und bei 100 mV sein absolutes Maximum zu erreichen. Von dort sinkt er bis -600 mV stetig ab, was bedeutet, daß hier die Rekonstruktion allmählich wieder gebildet wird.

... und mit Kampfer

Betrachtet man nun im Vergleich dazu die Kurve (b) im kampferhaltigen System, so zeigt sich, daß in anodischer Richtung D bis etwa 0 mV zunächst konstant bleibt, um dann in einem engeren Potentialbereich steil anzusteigen, bis dieselben Werte erreicht werden wie ohne Kampfer. Dies deutet darauf hin, daß die geordnete Kampferschicht die rekonstruierte Oberfläche stabilisiert, so daß der Übergang zu (1×1) erst bei etwa 0 mV beginnt, also 200–300 mV positiver als ohne Kampfer. Tatsächlich beginnt also die Aufhebung der Rekonstruktion (0 bis 50 mV) erst kurz vor dem Phasenübergang von der geordneten Schicht zu einer ungeordneten Kampferphase (100 mV). Dieser Zusammenhang konnte hier zum ersten Mal direkt nachgewiesen werden.

Im kathodischen Scan zeigt sich ein weiteres interessantes Merkmal. Der D -Term fällt zunächst etwas steiler als ohne Kampfer ab, bis etwa bei -200 mV, also in der Nähe des Ladungsnullpunktes, ein Plateau erreicht wird. Ab da ändert sich der dreizählige Symmetrieterm nicht mehr, Flächenanteile, die noch nicht wieder rekonstruiert sind, bleiben zunächst in der (1×1) -Struktur. Erst bei sehr negativen Potentialen, wo Kampfer die Oberfläche verläßt, erreicht der D -Term

seine Ausgangswerte. Dieses Verhalten zeigt, daß die Kampferschicht auch die unrekonstruierte Oberfläche stabilisiert, zumindest ab -300 mV in negativer Potentialrichtung. Vermutlich ist die Kampferschicht erst ab diesem Potential wieder vollständig geordnet und stabil ausgebildet. Die Rekonstruktion kann sich vollständig erst auf der kampferfreien Oberfläche wieder bilden. Die Desorption des Kampfers ist also bereits durch eine nur teilweise rekonstruierte Oberfläche bestimmt, was zur Aufspaltung der Peaks am Phasenübergang führt (siehe Abbildung 4.6).

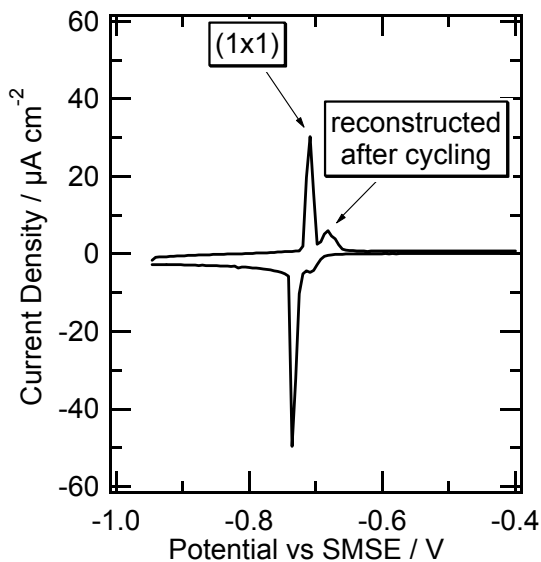


Abbildung 4.10: Zuordnung der Adsorptions- und Desorptionspeaks bei nur teilweise rekonstruierter Oberfläche. Die Strompeaks der rekonstruierten Flächenanteile sind gegenüber ihrer Ausgangsposition etwas negativ verschoben, während die (1×1)-Peaks immer dasselbe Potential haben.

Bei diesem Experiment ist zu beachten, daß die Zeit, die zur Aufnahme eines Punktes in Abbildung 4.9 benötigt wird, mit bis zu drei Minuten sehr lang ist. Das System hat also an jedem Punkt des Experiments genügend Zeit zu relaxieren und eine Rekonstruktion auszubilden. Führt man das Potential jedoch mit einer Dreiecksrampe kontinuierlich nach, beispielsweise mit einer Scangeschwindigkeit von 50 mV/s, so wird nach der Desorption des Kampfers nicht genügend Zeit für eine volle Ausbildung der Rekonstruktion sein, das strukturelle Gleichgewicht der Oberfläche wird nicht erreicht. In diesem Fall ist auch die Adsorption von Kampfer durch eine Oberfläche bestimmt, auf der ($\sqrt{3} \times 23$)-Domänen mit (1×1)-Bereichen koexistieren. Dies verursacht die in Abb. 4.6 beobachtete Aufspaltung der Peaks, da sich das Potential, bei dem Kampfer auf einer rekonstruierten Domäne adsorbiert, von dem auf der (1×1)-Fläche leicht unterscheidet. Wie in Abbildung 4.10 zu sehen, entspringt der jeweils negativere Peak den (1×1)-Flächenanteilen, während der ursprüngliche Peak von rekonstruierten Domänen herrührt und nunmehr nur noch in Form einer Schulter

oder eines kleinen Peaks erkennbar ist. Dieser ist gegenüber dem ursprünglichen etwas zu negativeren Potentialen verschoben, was vermutlich auf den erwähnten strukturellen Unterschied zwischen der thermisch gebildeten Rekonstruktion und der elektrochemisch gebildeten zurückzuführen ist. Stellt man das Potential über sehr lange Zeit auf einen Wert negativ der Kampferadsorption, so können die ursprünglichen Peaks näherungsweise wieder hergestellt werden [128]. Hier ist also nicht nur eine vollständige Rekonstruktion der Oberfläche zu beobachten, sondern auch ein Ausheilen der langreichweitigen Ordnung der Zickzackstruktur.

4.5 Elektrochemische Reduktion von Periodat

Nachdem das Verhalten von der Au(111)-Elektrode im Leitelektrolyt mit Kampferzusatz untersucht wurde, sollen die Wechselwirkungen zwischen Kampferadsorption und der Reduktion von Periodat IO_4^- erforscht werden. Dazu betrachten wir zunächst die Elektrochemie der Reduktion von Periodat ohne Kampfer, um das ungestörte System kennenzulernen.

In der Literatur ist über das elektrochemische Verhalten von Periodat wenig zu finden. In der Hauptsache findet es als Oxidationsmittel in ganz verschiedenen Gebieten Anwendung, so zum Beispiel in der Polymerchemie [142], in der Komplexchemie [143–145], in verschiedenen Nachweisreaktionen der analytischen Chemie [146–152], in der organischen Chemie [153] in Untersuchungen zu chemischen Oszillationen [154, 155] und sogar in der Biochemie [156].

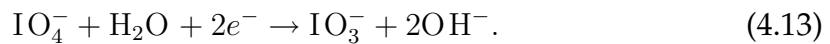
Elektrochemische Arbeiten behandeln Periodat meist ebenfalls in seiner Funktion als Oxidans, so z.B. bei der Elektrosynthese von Polypyrrol [157], oder in der Komplexbildung an Metallelektroden wie Silber oder Kupfer [158, 159]. Die Entstehung von Periodat durch elektrochemische Oxidation von Iodid an einer Silberelektrode wurde von de Santana *et al.* nachgewiesen [160]. Der Reduktionsmechanismus von Periodat an einer Pt-Elektrode wurde von Secco *et al.* untersucht; Torimura *et al.* fanden, daß die Elektroreduktion von Iodat und Periodat sehr empfindlich gegenüber Kohlenwasserstoffen ist und sich insofern als dessen Nachweis eignet [161]. Darüberhinaus sind mir keine weiteren Arbeiten bekannt, die sich mit der Reduktionsreaktion von Periodat beschäftigen; dies betrifft insbesondere die Reaktion an einkristallinen Elektroden.

Experimente von Krischer *et al.* zeigen die Komplexität der Reaktion in voltammetrischen Messungen der Reduktion von Periodat in neutralen NaClO_4 Elektrolyten verschiedener Konzentrationen an Au(111) Einkristallen und Dünnschichtelektroden [162]. Insbesondere das Auftreten starker Stromoszillationen

aufgrund negativer differentieller Widerstände erschwert die Analyse der Reaktion. Der folgende Abschnitt soll einige Informationen zusammentragen, die mittels CV und SHG über dieses System gewonnen werden können.

4.5.1 Zyklische Voltammetrie

In Abbildung 4.11 ist ein Voltammogramm von Au(111) in 50mM NaClO₄ + 10mM NaIO₄ zu sehen. Die Vorschubrate betrug 5 mV/s. Das CV ist im gesamten Potentialbereich von Faradayschen Strömen dominiert. Bei der Reduktion von Periodat an der Au-Oberfläche werden Elektronen vom Metall in die oxidierte Spezies übertragen; folglich steigt die Reaktionsrate, je negativer das Elektrodenpotential wird. Wiewohl die Details der Elektrodenreaktion noch unklar sind, muß die Reduktion im Prinzip nach folgender Gleichung ablaufen:



Das Normalpotential dieser Reaktion wird in [163] mit 0.68 V bezüglich der Wasserstoffelektrode, also 30 mV gegenüber der hier verwendeten Quecksilberelektrode SMSE, angegeben.

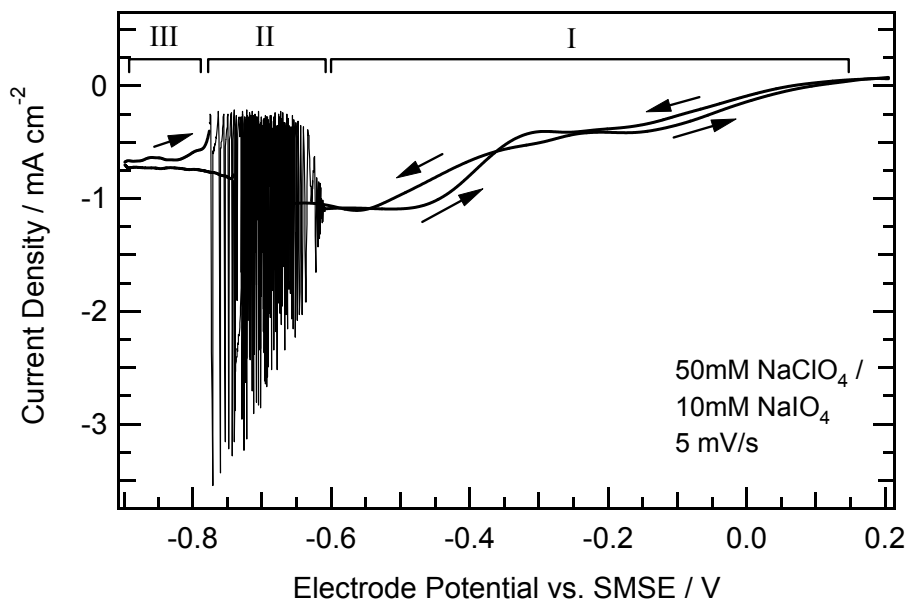


Abbildung 4.11: Zyklisches Voltammogramm von Au(111) in 50 mM NaClO₄ + 10 mM NaIO₄, Scanrate 5 mV/s. Bereich I kennzeichnet steigende Reaktionsrate mit negativer werdendem Potential. Bereich II - Oszillationen, Bereich III - verminderte Reaktionsrate.

Man geht davon aus, daß die Au(111)-Oberfläche bereits um 0 mV mit Periodat bedeckt ist. In negativer Richtung wird die Reaktionsrate größer (Bereich I), sichtbar durch einen ansteigenden (negativen) Strom. Ab etwa -670 mV setzt eine Oszillation des Stromes ein (Bereich II), die grob dadurch zu erklären ist, daß hier zwar die treibende Kraft der Reaktion, das negative Potential, größer wird, der Strom jedoch kleiner. Dadurch entsteht ein negativer differentieller Widerstand in der *IV*-Kurve, der zusammen mit einem nicht vernachlässigbaren *IR*-Abfall zu Oszillationen führt. Bei etwa -800 mV kommen die Oszillationen zum Stillstand, das System zeigt einen gegenüber der ursprünglichen Reaktionsrate verminderten Strom (Bereich III).

Mit SHG wird der Zustand der Oberfläche im Verlauf eines solchen Potentialscans untersucht. Dabei soll festgestellt werden, in welchen Potentialbereichen die Oberfläche mit Periodat bedeckt ist und welcher möglicher Zusammenhang zwischen der Bedeckung der Oberfläche und den Oszillationen besteht.

4.5.2 SHG Scan Mode

Isotroper und 3-zähliger Beitrag

Um eine möglichst enge Korrelation der SHG-Intensität mit dem Verlauf des Stromes zu gewährleisten, wird hier im Scan Mode gearbeitet. Dabei werden, wie in Abschnitt 4.3.3 beschrieben, an allen Extrempunkten der Anisotropiekurve Potentialscans durchgeführt, die SHG-Intensität als Funktion des Potentials gemessen und daraus der isotrope und 3-zählige Symmetrieterm berechnet. Eine Auftragung der beiden Beiträge gegen das Elektrodenpotential ist in Abbildung 4.12 zu sehen.

Man erkennt die angesprochenen Oszillationen in der SHG-Messung ansatzweise wieder. Die SHG-Intensität springt hier zwischen dem Ausgangswert und einem deutlich höheren Wert hin und her. Daß dies in der Darstellung nur schlecht zu erkennen ist, hat zwei Gründe: Zum einen übersteigt die Oszillationsfrequenz das zeitliche Auflösungsvermögen, das mit einer Pulsrate von 10 Hz erreicht werden kann. Dadurch kann der Verlauf der Oszillation nicht exakt abgetastet werden. Der zweite Grund liegt darin, daß die in Abbildung 4.12 gezeigten Kurven für *A* und *D* aus 6 bzw. 12 Kurven gemittelt werden. Hinter dem Oszillationsbereich erfolgt im positiven Scan ein deutlicher Anstieg sowohl des isotropen als auch des 3-zähligen Beitrags bei etwa -500 bis -400 mV. Die Stufe deutet auf die Adsorption von Periodat-Ionen an der Au(111)-Oberfläche hin; entsprechende Messungen der Plasmonenresonanz als Funktion des Potentials bestätigen dies [164]. Wiederum beträgt das Wachstum des 3-zähligen Symme-

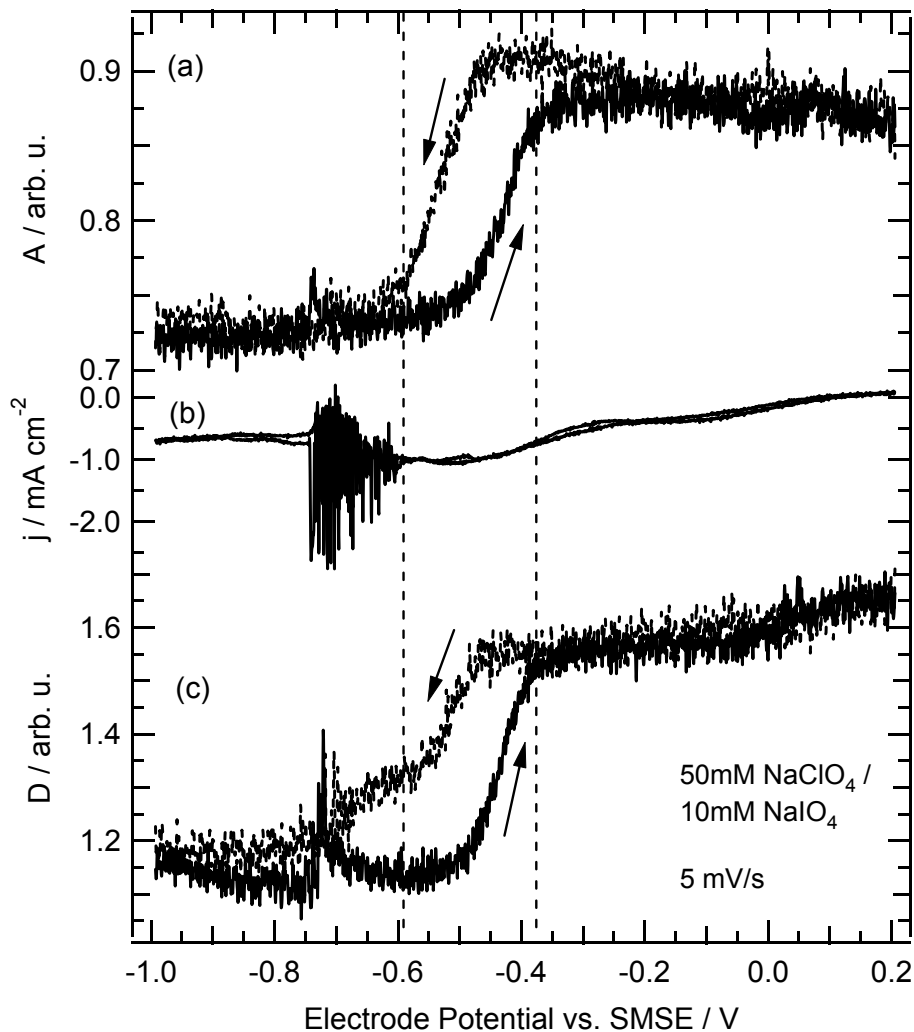


Abbildung 4.12: Isotroper Term (a), Stromkurve (b) und 3-zähliger Term (c) von Au(111) in 50 mM NaClO₄ + 10 mM NaIO₄ bei 5 mV/s Scangeschwindigkeit. Pulsfrequenz des Lasers 10 Hz.

trieterms etwa 25 – 30%, wie bereits in reiner Perchloratlösung sowie bei NaClO₄ + Kampfer. Ein Vergleich der SHG-Daten mit der Stromkurve zeigt, daß die Adsorption oder Desorption der Periodat-Ionen die Reaktionsrate zunächst nicht beeinflusst. Die Reaktion erfolgt also nicht über die adsorbierte Spezies, sondern durch Transfer von Elektronen durch die Adsorbatschicht hindurch. Dies überrascht und wirft ein Licht auf den Reaktionsmechanismus. Hier müßten weitere Experimente durchgeführt werden, um bezüglich der Details der Reduktionsreaktion Klarheit zu schaffen.

Verfolgt man den kathodischen Scan, so erkennt man, daß bei etwa -500 bis -600 mV zunächst ein drastischer Abfall der SHG-Intensität erfolgt, danach

beginnt der Oszillationsbereich (Bereich II). Offenbar entsteht erst durch die Desorption der Periodatschicht eine Situation, in der ein negativer differentieller Widerstand (NDR) zu Oszillationen des Stromes führt. Es ist denkbar, daß die Abstoßung der negativ geladenen Ionen aus der Doppelschicht bei gleichzeitiger Erhöhung der Reaktionstriebkraft zu dem NDR führt. Auch hier kann aber aus den vorliegenden Ergebnissen kein geschlossenes Modell präsentiert werden.

Wenn man die SHG-Intensität am negativen Ende des Potentialbereichs als unteres Niveau und jene am positiven Ende als oberes Niveau bezeichnet, so springt das SHG-Signal im Bereich der Oszillationen zwischen dem unteren Niveau und Werten etwas unterhalb des oberen Niveaus hin und her.²² Dieses Verhalten zeigt, daß der Zustand der Elektrode zyklisch zwischen bedeckt und unbedeckt wechselt. Offenbar oszilliert das Doppelschichtpotential zwischen dem NDR-Bereich und positiveren Potentialen, bei denen die Oberfläche mit Periodat bedeckt ist. Die extremen Stromwerte entstehen dabei durch eine Anhäufung von Ionen über der Oberfläche aufgrund geringer Reaktionsrate; diese adsorbieren und reagieren schlagartig ab.

Auffällig ist auch, daß im Bereich III, also negativ der Oszillationen, noch immer ein signifikanter Reaktionsstrom fließt, obwohl aus den SHG-Daten nunmehr zu erkennen ist, daß die Oberfläche nicht mit Periodat bedeckt ist. Auch hier muß die Reaktion also aus dem oberflächennahen Bereich, nicht über eine adsorbierte Spezies, erfolgen.

Strukturveränderung

Wesentlich deutlicher als in den Zyklovoltammogrammen ist in SHG-Messungen eine Veränderung im Verhalten der Elektrode zu sehen, die sich nach dem ersten Scan nach Präparation der Probe ergibt. Abbildung 4.13 zeigt die direkte Messung der SH-Intensität als Funktion des Elektrodenpotentials, wobei der Rotationswinkel der Oberfläche auf *eines* der Minima eingestellt wurde. Jede Kurve stellt also einen einzelnen Potentialzyklus dar, im oberen Bildteil (a) ist der allererste Zyklus nach Präparation und Einsetzen der Probe zu sehen, im unteren (b) der zweite Zyklus²³.

Ein Vergleich des ersten mit dem zweiten Scan offenbart einen Unterschied im Adsorptionsverhalten von Periodat. Die beobachtete Hysterese ist im zweiten

²²Dies ist, wie bereits erwähnt, aufgrund der Mittelung und der mangelnden Zeitauflösung in Abb. 4.12 kaum zu erkennen; deutlicher ist die SHG-Oszillation in Abb. 4.13 zu sehen.

²³Die Kurven sind also nicht gemittelt und lassen daher auch die oben bereits angesprochenen Oszillationen besser erkennen.

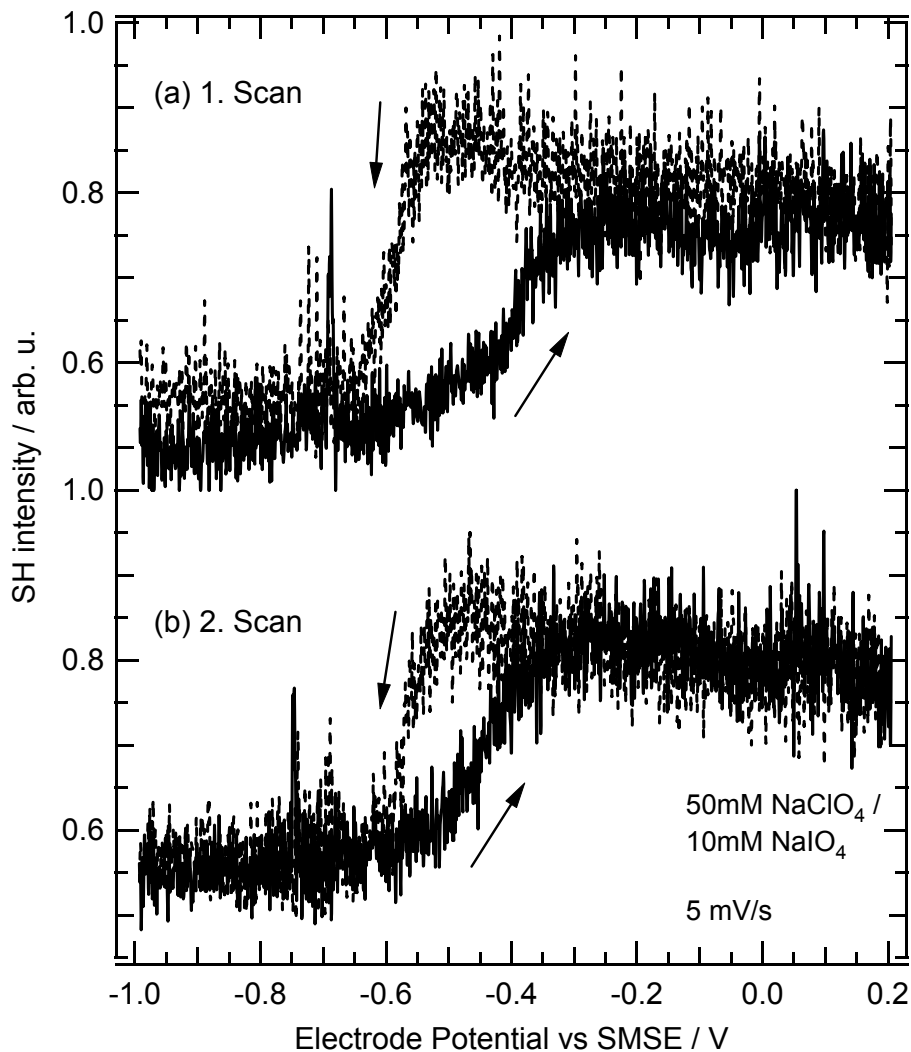


Abbildung 4.13: SHG Scans von Au(111) in 50 mM NaClO₄ + 10 mM NaIO₄ bei 5 mV/s in der Minimum-Position der Anisotropie. (a) Erster Scan nach Präparation. (b) Zweiter Scan nach Präparation. Die Pfeile zeigen die Scannrichtung an. Eingesetzt wurde am negativen Ende des Potentialbereiches; von dort beginnt der erste Scan in positiver Richtung.

Scan etwas kleiner als im ersten. Der Anstieg der Intensität in positiver Potentialrichtung beginnt im ersten Scan zwar etwa beim gleichen Potential wie im zweiten (etwa -550 mV), erfolgt aber langsamer und erreicht sein Maximum etwas später als im zweiten Scan (-250 mV im ersten gegenüber -350 mV im zweiten Zyklus.) Alle folgenden Zyklen nach dem zweiten (nicht gezeigt) sind mit diesem deckungsgleich. Im Gegensatz dazu ist der Abfall der Intensität im kathodischen Scan unverändert. Das ist verständlich, wenn man annimmt, daß der Prozeß, der zu dem unterschiedlichen Anstiegsverhalten führt, bereits im ersten anodischen

Scan, aber nach der Adsorption von Periodat, stattfindet. Dann ist schon der kathodische Halbzyklus im ersten Durchgang von der neuen Situation geprägt und unterscheidet sich nicht mehr von den nachfolgenden Zyklen.

Während des ersten vollständigen Potentialzyklus erfährt das System eine Veränderung, die höchstwahrscheinlich mit der Struktur der Elektrodenoberfläche zu tun hat. Vermutlich wirkt sich auch hier eine Aufhebung und Neubildung der Oberflächenrekonstruktion, die sich im Zuge der Adsorption und Desorption von Periodat ergeben könnte, auf das Adsorptionsverhalten von Periodat aus. Ob unrekonstruierte Flächenanteile oder nur die veränderte Langordnung der Rekonstruktion für das beobachtete Verhalten verantwortlich sind, läßt sich zur Zeit nicht abschließend feststellen; hier sind weitere Experimente erforderlich.

4.6 Wechselwirkungen zwischen Periodat und Kampfer

4.6.1 Zyklische Voltammetrie

Wie bereits in Abschnitt 4.1 erwähnt, kann Kampfer die elektrochemische Reduktion von Periodat an der Au(111)-Elektrode maßgeblich beeinflussen. Abbildung 4.14 zeigt ein Zyklovoltammogramm von Au(111) in 50mM NaClO₄ + 10mM NaIO₄ + 5mM Kampfer bei einer Scangeschwindigkeit von 50 mV/s. Betrachtet man den negativen Halbzyklus, so erkennt man, daß im positiveren Potentialbereich (0 bis -0.5 V) die Reduktionsreaktion von Periodat das CV dominiert: je größer das negative Elektrodenpotential, desto größer die Reaktionsrate.

Bei etwa -0.54 V jedoch adsorbiert Kampfer an der Goldoberfläche und verdrängt Periodat (I); die Reaktion kommt zum Stillstand. Der inhibierte Potentialbereich erstreckt sich bis etwa -0.67 V. Zwischen diesem Potential und etwa -0.83 V erfolgt die Desorption von Kampfer, in der Abbildung mit Bereich (II) gekennzeichnet. Dadurch steigt der Strom (dem Betrag nach) wieder etwas an, da die Reaktion nicht mehr unterbunden wird. Der anodische Halbzyklus zeigt dieselben Charakteristika: schwacher Reaktionsstrom am negativen Beginn des Halbzyklus, Inhibierung der Reaktion durch Adsorption von Kampfer (II), bei etwa -0.28 V Verdrängung des Kampfers durch Periodat (III), was zur Wiederaufnahme der Reaktion führt.

Bei bestimmten Kombinationen der Konzentrationen von Basiselektrolyt und Periodat kann nun insbesondere im Bereich (II) eine nichtlineare Wechselwirkung zwischen der Reaktionskinetik der Periodatreduktion und der Kampferadsorption auftreten, die zur Ausbildung stationärer Muster an der Oberfläche führt. Hier

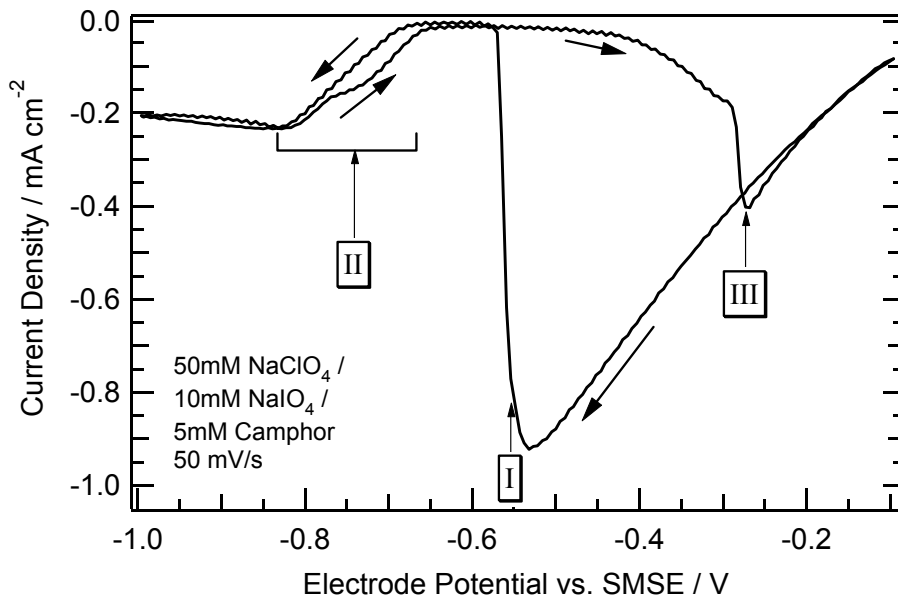


Abbildung 4.14: Zyklisches Voltammogramm an Au(111) in 50mM NaClO₄ + 10mM NaIO₄ + 5mM Kampfer bei 50 mV/s. Von positiven zu negativen Potentialen steigt die Überspannung der IO₄⁻-Reduktion. I - Verdrängung von Periodat durch Kampfer; II - Potentialbereich der Kampferdesorption und -adsorption; III - Periodat verdrängt Kampfer an der Oberfläche.

können kampferbedeckte Bereiche der Oberfläche mit unbedeckten koexistieren, wobei die Größe der Strukturen bei feststehendem Elektrodenpotential konstant ist [129].

In diesem komplexen System sind einige interessante Fragen offen. In der vorliegenden Arbeit steht das nichtlinear-optische Verhalten der Elektrode im Vordergrund; dabei wurde die nichtlineare Reaktionsdynamik und Musterbildung zunächst außer Acht gelassen. Mit SHG wurden Informationen über die Struktur und Symmetrieveränderungen der Elektrodenoberfläche gewonnen, die Rückschlüsse über den Einfluß der Oberflächenstruktur auf das Reaktionsverhalten und die Adsorption von Kampfer und Periodat zulassen. Besonderes Augenmerk galt erneut der Oberflächenrekonstruktion.

4.6.2 SHG Symmetriekomponenten

Zu diesem Zweck wurden in einem ersten Schritt Anisotropiekurven bei verschiedenen Potentialen gemessen und hinsichtlich des isotropen sowie des dreizähligen Symmetrieterms ausgewertet. Um die Streuung der Daten zu ver-

ringern, wurden bei jedem Potential drei volle Rotationen durchgeführt und die Anisotropiekurven gemittelt.

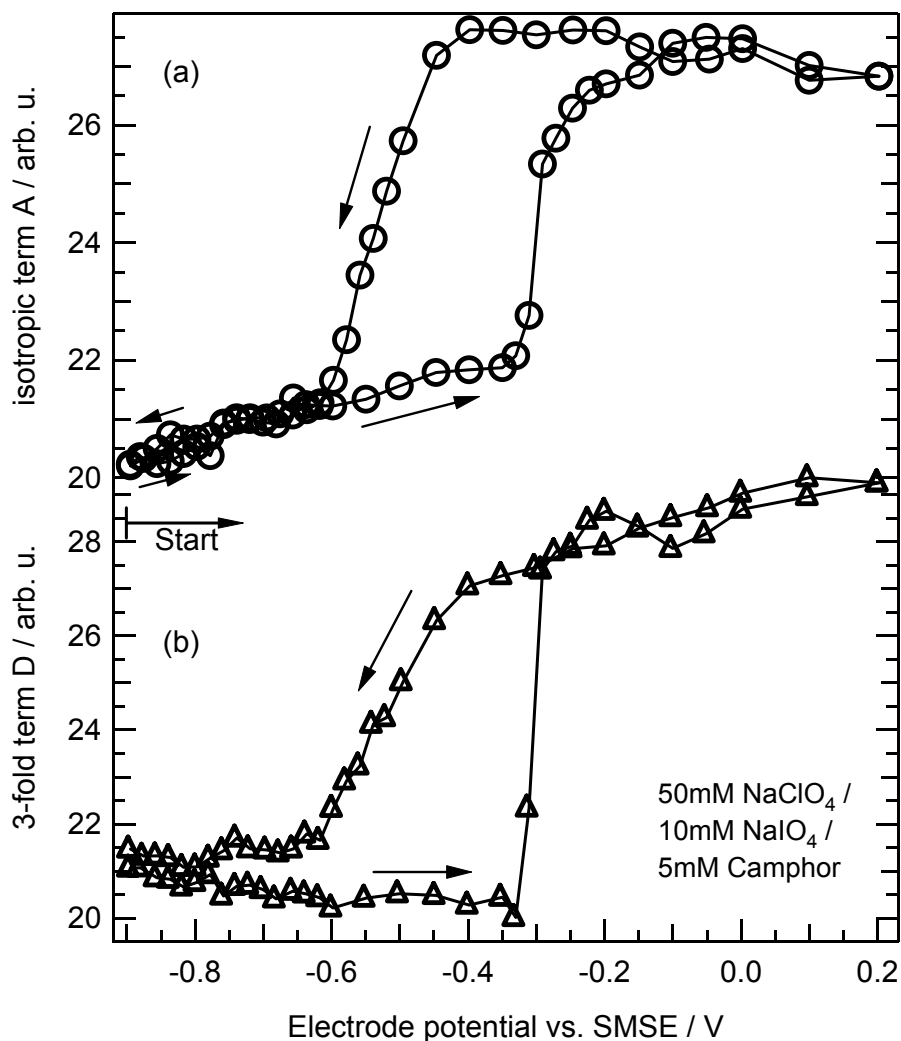


Abbildung 4.15: Isotroper Term A (a) und 3-zähliger Term D (b), errechnet aus Anisotropiekurven, die bei den entsprechenden Potentialen gemessen wurden. Die Probe wurde bei -0.9 V eingesetzt, von dort wurde die Messung begonnen.

Abbildung 4.15 zeigt das Ergebnis dieser Analyse. Begonnen wurde die Messung bei -0.9 V, da die $(\sqrt{3} \times 23)$ -Rekonstruktion von Au(111) bei diesem Potential stabil ist. In positiver Potentialrichtung zeigt der isotrope Term A (oberes Teilbild) einen näherungsweise linearen Anstieg, während der dreizählige Term D (unteres Teilbild) einen schwachen Abfall aufweist. Bei -0.3 V jedoch steigen beide Terme steil an; dies geschieht etwa in demselben Potentialbereich, in dem Kampfer

an der Oberfläche durch Periodat verdrängt wird. Es fällt auf, daß der dreizählige Term in negativer Potentialrichtung nach dem Rücksprung von hohen zu niedrigeren Werten (-0.4 bis -0.6 V) nicht sein ursprüngliches Niveau erreicht (~ 21.7 gegenüber ~ 20.5). Erst bei sehr negativen Potentialen, wo Kampfer von der Oberfläche desorbiert, wird diese Lücke einigermaßen geschlossen.

Es zeigte sich aber im Experiment, daß die Meßdaten nicht die gewohnte Reproduzierbarkeit zeigen, sodaß Details in den Werten sich einer verlässlichen Interpretation entziehen. Das hängt damit zusammen, daß eine Messung, wie sie in Abb. 4.15 gezeigt ist, mit bis zu 3 Stunden recht lange dauert. Den überwiegenden Anteil dieser Zeit fließen relativ hohe Reaktionsströme und es ist unklar, ob das System unter Reaktionsbedingungen so lange seine charakteristischen Eigenschaften beibehält. So wird in dieser Zeit die Konzentration von IO_4^- gemäß Gl. (4.13) abnehmen und die von IO_3^- zunehmen; lokale Änderungen des pH sowie der Konzentrationen können eine erhebliche Abweichung im Verhalten der Elektrode bewirken. Abhilfe schaffen hier Messungen im Scan Mode, wie sie in Abschnitt 4.3.3 eingeführt und auch in Abschnitt 4.5.2 schon einmal gezeigt wurden, da diese dieselbe Zeitbasis haben wie die zyklische Voltammetrie und somit problemlos mit einem CV zu korrelieren sind.

4.6.3 SHG Scan Mode

Abbildung 4.16 zeigt in (a) den isotropen Term A sowie in (b) den dreizähligen Term D , berechnet aus Scan Mode Messungen, einer Au(111) Oberfläche in 50mM NaClO_4 + 10mM NaIO_4 + 5mM Kampfer bei einer Scangeschwindigkeit von 20 mV/s. Zusätzlich ist das dazugehörige CV zu sehen (c).

Deutlicher als bei den Anisotropiedaten in Abb. 4.15 ist hier im negativen Potentialbereich zwischen -0.7 V und -0.85 V eine Stufe zu erkennen. Sie erinnert stark an die Messung im System mit Basiselektrolyt und Kampfer (Abschnitt 4.3.3, siehe Abb. 4.5) und deutet die Adsorption von Kampfer an der Au-Oberfläche an. Außerdem läßt sich hier der steile Anstieg in D bei -0.3 V eindeutig mit dem Strom korrelieren und der Adsorption von Periodat an der Oberfläche zuschreiben. Auch A zeigt hier eine Stufe, die schwächer ausgeprägt ist als in D .

Auffällig ist, daß der Zuwachs in D etwa 28% des Maximalwertes entspricht — ähnlich wie vorher bereits in den Systemen (i) Basiselektrolyt NaClO_4 , (ii) NaClO_4 + Kampfer, sowie (iii) NaClO_4 + NaIO_4 ; in all diesen Messungen hatte die Änderung in D zwischen 25% und 30% betragen. Prinzipiell kann eine Veränderung des dreizähligen Terms durch die Ausbildung einer chemisorbierten Periodatschicht nicht ausgeschlossen werden. Zum einen aber wurde bei der

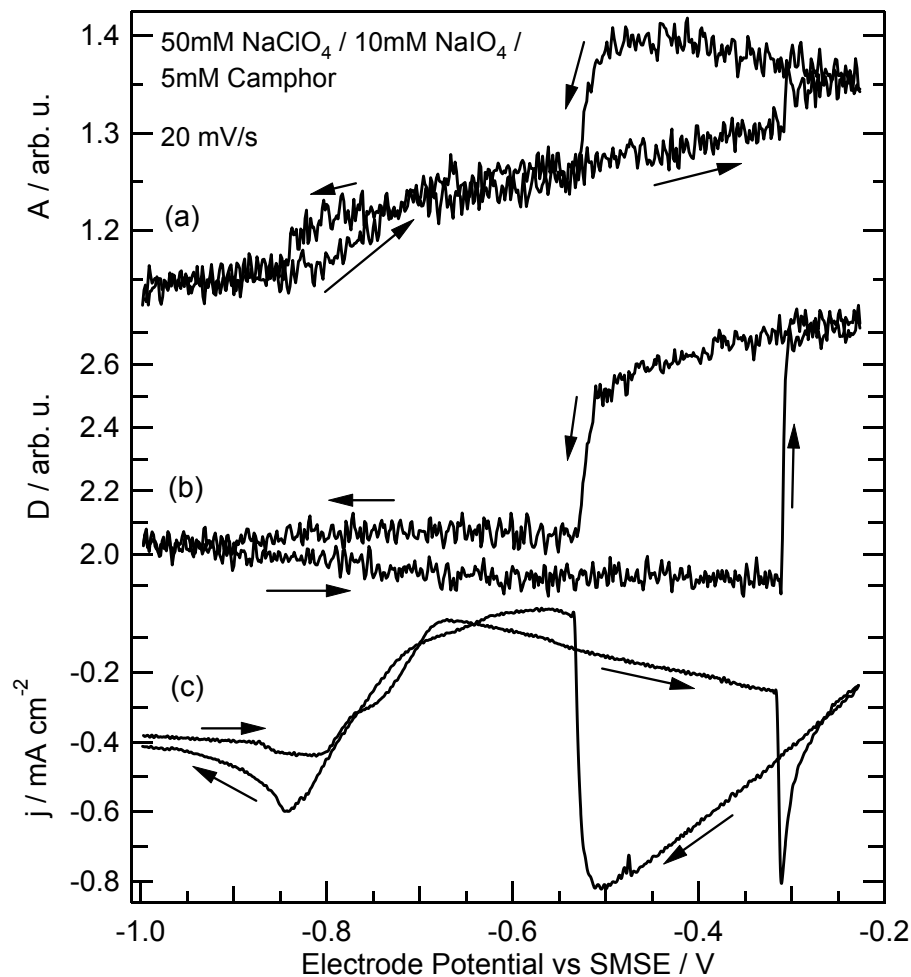


Abbildung 4.16: SHG Scan Mode Messung bei 20 mV/s. (a) Isotroper Term A , (b) 3-zähliger Term D , (c) Zyklovoltammogramm (simultan aufgenommen).

spezifischen Adsorption von Br^- an Au(111) eher eine *Abnahme* der 3-zähligen Symmetrie beobachtet und mit der Lokalisierung der Metallelektronen in Bindungen erklärt [10]. Zum anderen deutet die Übereinstimmung der Veränderung in D mit den Ergebnissen in NaClO_4 und NaClO_4 +Kampfer, also in Systemen ohne spezifische ionische Adsorption, darauf hin, daß ihr in allen Fällen derselbe Mechanismus zugrunde liegt, nämlich die Aufhebung der Rekonstruktion. Bemerkenswert ist, daß sie in dem Periodat/Kampfer-System sehr schnell erfolgt.

Der Einfluß der spezifischen Adsorption von Periodat auf die gesamte nicht-lineare Polarisierbarkeit bleibt also gering. Daraus folgt, daß der isotrope Term A auch in diesem System durch das elektrostatische Feld E_{DC} senkrecht zur Oberfläche (siehe Abschnitt 3.4.4) dominiert ist. Insbesondere die Ähnlichkeit in A zwischen dem Fall (ii), also NaClO_4 + Kampfer, und diesem System, also NaClO_4

+ Kampfer + Periodat, bestätigt dies. Bei negativen Potentialen (positive Potentialrichtung) steigt der isotrope Term aufgrund der Adsorption etwas an und wächst dann linear weiter; dieses Verhalten tritt hier genauso wie in Abb. 4.5 auf. Durch den Austausch von Kampfer gegen Periodat an der Oberfläche (etwa bei -0.3 V) steigt A ein zweites Mal stufenförmig an.

Die Parallelen zwischen den Systemen mit und ohne Periodat und Kampfer, sogar zum Basissystem in reinem NaClO_4 -Elektrolyten, sind besonders auffällig, da in den Fällen mit Periodat nahezu im gesamten Potentialbereich signifikante Reaktionsströme fließen. Diese andauernde elektrochemische Reaktion scheint die SHG-Eigenschaften der Au(111)-Oberfläche aber nicht wesentlich zu beeinflussen. Das ist ein herausragender Vorteil der verwendeten Methode und ein wichtiges Ergebnis dieser Arbeit: die vorgestellten Experimente ermöglichen eine Unterscheidung zwischen den reaktiven Effekten, die sich im CV manifestieren, und den elektrostatischen sowie strukturellen Effekten, die mit SHG studiert werden können. Es konnte also gezeigt werden, daß diese Methodik insbesondere in solchen Systemen, in denen beide Aspekte einander beeinflussen, von großem Wert ist, da sie eine getrennte Behandlung der Bestandteile erlaubt.

4.6.4 Struktur der Oberfläche

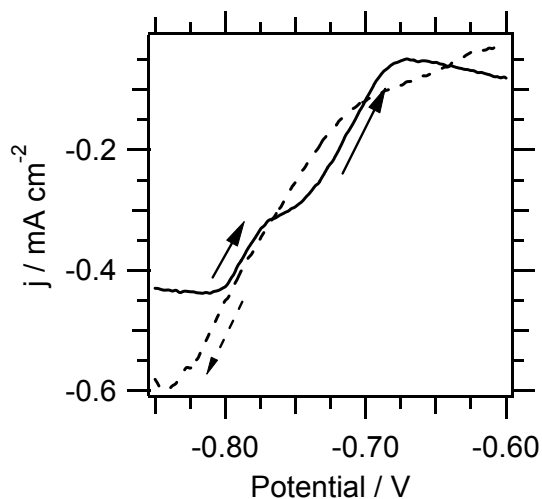


Abbildung 4.17: Vergrößerter Ausschnitt des Zyklovoltammogramms aus Abb. 4.16. Gezeigt ist der Potentialbereich der Adsorption und Desorption von Kampfer im negativen Potentialbereich. Durchgezogene Kurve - anodischer Scan, gestrichelt - kathodischer Scan.

Wenden wir uns nun der Struktur der Oberfläche zu. Auch hier enthalten bereits die Voltammogramme erste Hinweise, daß sich die Oberfläche während eines vollen Potentialzyklus verändert. In Abbildung 4.17 ist ein Ausschnitt aus dem obigen Voltammogramm zu sehen, das die Adsorption und Desorption von

Kampfer im negativen Potentialbereich zeigt. Im positiven Scan (Adsorption) ist eine Doppelstufe zu erkennen, hier scheint die Adsorption des Kampfers in zwei Schritten zu erfolgen. Beginnt man das Experiment (wie üblich) bei negativem Potential, tritt dieses Verhalten erst auf, wenn im Potentialscan der Punkt überschritten wird, an dem Kampfer durch Periodat verdrängt wird, und der Potentialbereich III durchfahren wurde.

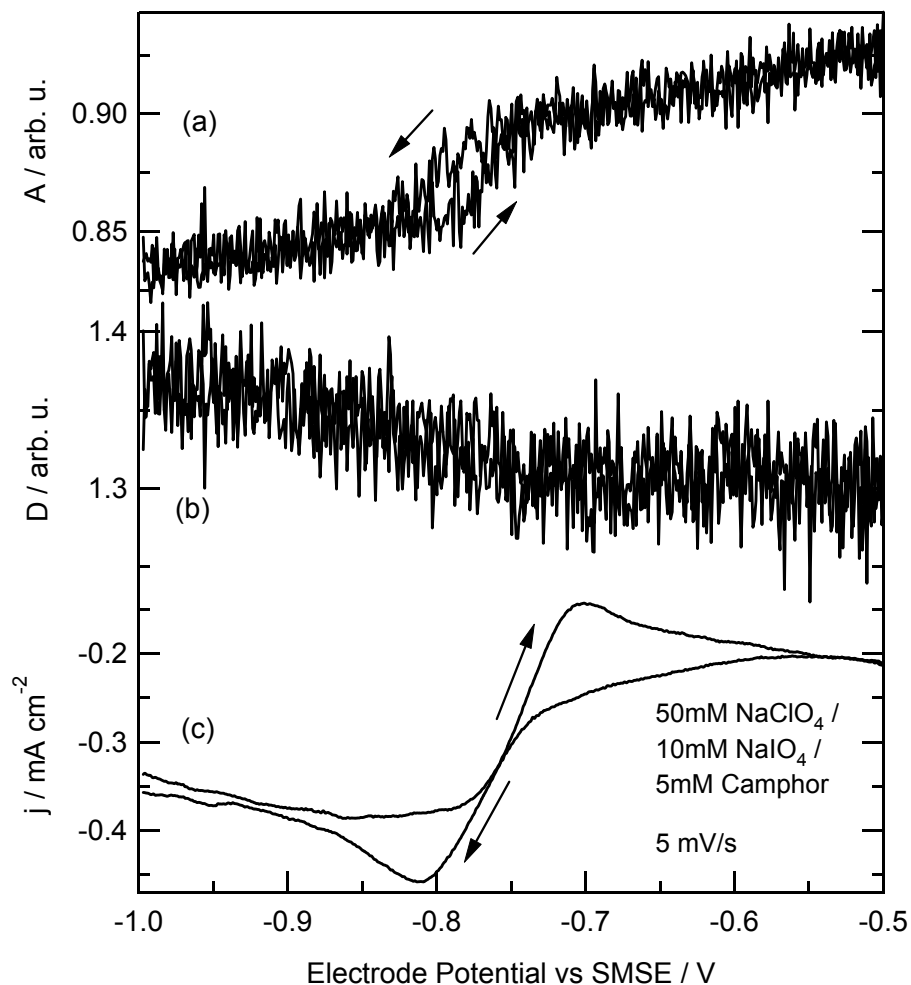


Abbildung 4.18: SHG Scan Mode Messung bei 5 mV/s in eingeschränktem Potentialbereich. (a) Isotroper Term, (b) 3-zähliger Term, (c) Zyklovoltammogramm.

Zum Vergleich ist in Abbildung 4.18 eine Messung gezeigt, in der lediglich ein eingeschränkter Potentialbereich gemessen wurde. Teilbild (a) zeigt den isotropen Term, berechnet aus Scanmessungen, Teilbild (b) den dreizähligen. In (c) ist das zugehörige CV zu sehen. Im Zyklovoltammogramm ist deutlich zu erkennen, daß sich der Übergang vom kampferfreien (größerer Strombetrag) zum kampferbedeckten Zustand (geringerer Strom) glatt, also ohne Doppelschritt vollzieht.

Der isotrope Term zeigt das erwartete Stufenmerkmal, dessen Potentialbereich eindeutig mit dem CV korreliert ist und die Adsorption des Kampfers anzeigt. Im dreizähligen Term hingegen ist neben einem geringen Abfall der Werte kein spezielles Verhalten zu sehen, insbesondere zeigt D im positiven und negativen Scan dieselben Werte.

Die in Abb. 4.17 hervorgehobene Veränderung tritt auf, wenn der Scan über die Chemisorption von Periodat erweitert wurde. Dann erst taucht die Doppelstufe im CV auf; gleichzeitig scheint sich die Adsorption von Kampfer auch im isotropen Term A in Abb. 4.16 über einen leicht gestreckten Potentialbereich zu vollziehen. Offenbar tritt auch hier eine Veränderung der Struktur der Oberfläche im Verlauf eines vollen Potentialscans auf, wie sie im System NaClO_4 +Kampfer eindeutig dem Einfluß der Rekonstruktion zugeschrieben werden konnte. Dies stützt die oben diskutierte Interpretation, daß der 3-zählige Term in Abb. 4.16 bei etwa -0.3 V die schlagartige Aufhebung der Rekonstruktion und folglich auf dem negativen Scan bei etwa -0.52 V ihre Neubildung zeigt. Auch hier erreicht D aber nicht sofort seine ursprünglichen Werte; erst am negativen Ende des Potentialscans, wo Kampfer desorbiert, sinkt D auf seinen Anfangswert ab.

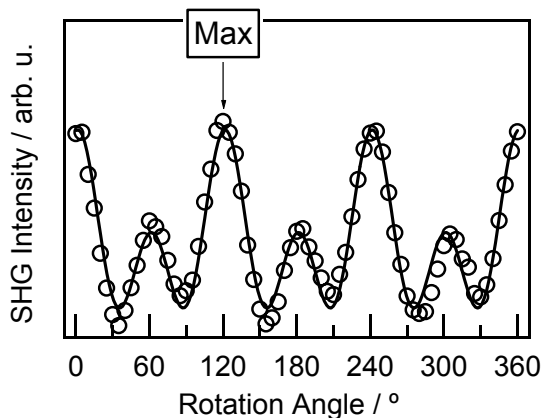


Abbildung 4.19: Beispiel einer Anisotropiekurve von Au(111) in 50mM NaClO_4 + 10mM NaIO_4 + 5mM Kampfer. Gekennzeichnet ist die Position eines der größeren Maxima der Anisotropie. Die Intensität bei diesem Rotationswinkel hängt von elektrostatischen sowie strukturellen Eigenschaften der Oberfläche ab.

Aufschlußreich ist in diesem Zusammenhang ein Vergleich des allerersten Scans nach Präparation und Einsetzen der Probe mit dem zweiten oder den folgenden Zyklen. In Abbildung 4.20 ist die SHG-Intensität als Funktion des Potentials zu sehen, gemessen in einem der drei großen Anisotropiemaxima (siehe Abbildung 4.19). Diese Position wurde gewählt, weil die Minima der Anisotropie nur Informationen über den isotropen Anteil enthalten, die Maxima hingegen auch über anisotrope Anteile und damit über die Struktur der Oberfläche: $I_{SHG} \propto |A + D|^2$.

Die Probe wurde bei negativem Potential (-1 V) eingesetzt; zu Beginn des Ex-

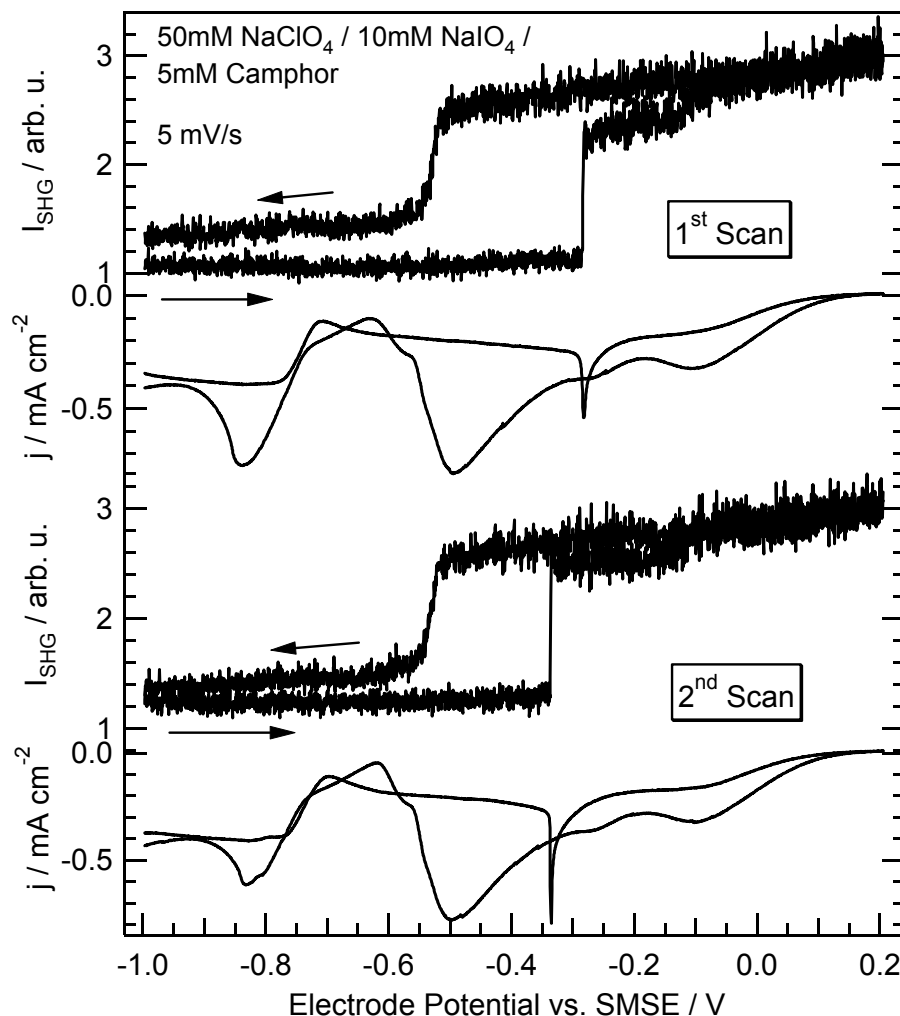


Abbildung 4.20: SHG-Intensität gemessen an der Position eines großen Maximums der Anisotropie bei 5 mV/s. Dargestellt ist jeweils die SH-Intensität und das zugehörige Zyklovoltammogramm für den ersten Zyklus nach Präparation (oben) und den zweiten Zyklus (unten). Die Probe wurde bei -1 V eingesetzt; bei diesem Potential wurde der erste Scan begonnen.

periments liegt die Oberfläche also rekonstruiert vor. Im allerersten Zyklus wurde das Potential folglich zunächst in positiver Richtung verändert. Dabei wird, wie oben diskutiert, bei etwa -0.28 V die Rekonstruktion aufgehoben. Im Rückscan von positiven zu negativen Potentialen erkennt man, daß die Intensität auch am negativen Ende des Potentialbereiches über den Werten bleibt, die sie zu Beginn des Experiments hatte. Folglich beginnt der zweite Zyklus in positiver Richtung bei etwas größerer Intensität (1.25 gegenüber 1.1). Zusätzlich sieht man, daß die Aufhebung der Rekonstruktion im ersten Zyklus bei etwa -0.28 V erfolgt, im

zweiten (und allen folgenden, die nicht abgebildet sind) jedoch bereits bei -0.34 V.

Dies deutet auf eine Veränderung der Struktur der Oberfläche hin, die auftritt, nachdem die Rekonstruktion das erste Mal aufgehoben wurde. Vermutlich bleiben auch hier am Ende eines vollständigen Zyklus unrekonstruierte Domänen auf der Oberfläche bestehen, die zu einer Verschiebung des Potentials führen, bei dem Kampfer an der Oberfläche durch Periodat ersetzt wird. Das würde erklären, warum die Intensität in Abb. 4.20 nicht zu den ursprünglichen Werten einer vollständig rekonstruierten Oberfläche zurückkehrt. Es erklärt auch das Auftreten der Doppelstufe in der Adsorption von Kampfer im CV, obgleich sich die veränderte Struktur in dieser Region nicht so deutlich auswirkt. Grund dafür könnte die Tatsache sein, daß sich die Adsorption und Desorption in diesem Potentialbereich räumlich inhomogen vollzieht und damit ein größeres Potentialintervall belegt als in einem Fall, in dem keine Musterbildung auftritt und die Adsorption von Kampfer einen sehr scharfen Phasenübergang darstellt. Diese Beobachtungen sind in zukünftigen Experimenten näher zu untersuchen.

4.6.5 Einfluß des Basiselektrolyten

Abschließend soll kurz betrachtet werden, welchen Einfluß die Konzentration des Leitelektrolyten auf das System hat. Dafür wurde das Experiment mit $10\text{mM NaClO}_4 + 10\text{mM NaIO}_4 + 5\text{mM Kampfer}$ wiederholt. Abbildung 4.21 zeigt das Ergebnis.

Man erkennt im wesentlichen dasselbe Verhalten der Oberfläche. Bei negativem Potential (um -0.85 V) adsorbiert Kampfer an der Au(111)-Oberfläche. Die damit verbundene Stufe im isotropen Term ist schwächer ausgeprägt als bei höherer Leitkonzentration. Das liegt daran, daß bei der Adsorption von Kampfer weniger Ionen verdrängt werden müssen; dadurch fällt die Kapazitätsänderung der Doppelschicht bei kleinerer Konzentration der ClO_4^- -Ionen geringer aus. Abbildung 4.22 zeigt eine Messung mit eingeschränktem Potentialbereich, in der die Hysterese in A noch deutlicher zu erkennen ist. Auch hier ist die Variation in A eindeutig mit dem Abfall des Stromes korreliert, der die Adsorption von Kampfer anzeigt.

In Abb. 4.21 ist bei etwa -0.32 V die Chemisorption von Periodat an Au(111) zu sehen, wobei die Rekonstruktion aufgehoben wird. Wieder beträgt die Änderung in D etwa 25% des Maximalwertes. Die entsprechende Erhöhung in A hingegen fällt hier etwas stärker aus als bei höherer Leitkonzentration. Gleichzeitig kann man durch einen Vergleich der Voltammogramme in Abb. 4.16(c) und 4.21(c) fest-

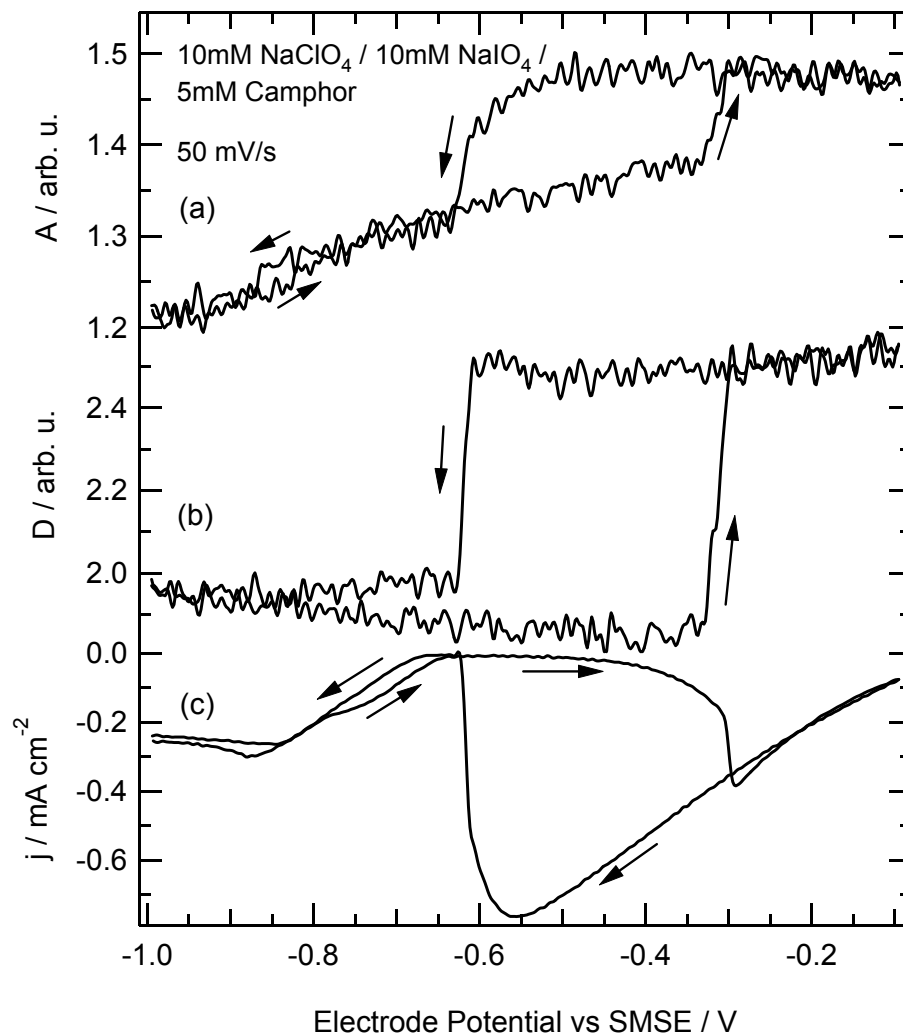


Abbildung 4.21: SHG Scan Mode Messung bei 10mM NaClO₄ + 10mM NaIO₄ + 5mM Kampfer bei einer Scangeschwindigkeit von 50mV/s. (a) Isotroper Term A, (b) Dreizähliger Term D, (c) Zyklovoltammogramm.

stellen, daß die Reduktionsreaktion von Periodat insbesondere im positiven Potentialscan (zwischen etwa -0.6 V und -0.4 V) bei geringerer Leitkonzentration besser inhibiert wird, da der Strom auf ein geringeres Niveau gedrückt wird.

Dieser Befund deckt sich mit Beobachtungen von Osolonovitch *et al.* [130]. Das zeigt, daß die Kampferschicht bei kleinerer Konzentration des Leitelektrolyten dichter ist und die Reduktion effizienter unterdrückt. Dadurch ist auch ihre Kapazität geringer, da Ionen jedweder Sorte besser von der Elektrodenoberfläche ferngehalten werden. Andererseits wird die Kapazität der Doppelschicht im Bereich der chemisorbierten Periodatschicht maßgeblich durch die IO₄⁻-Ionen bestimmt

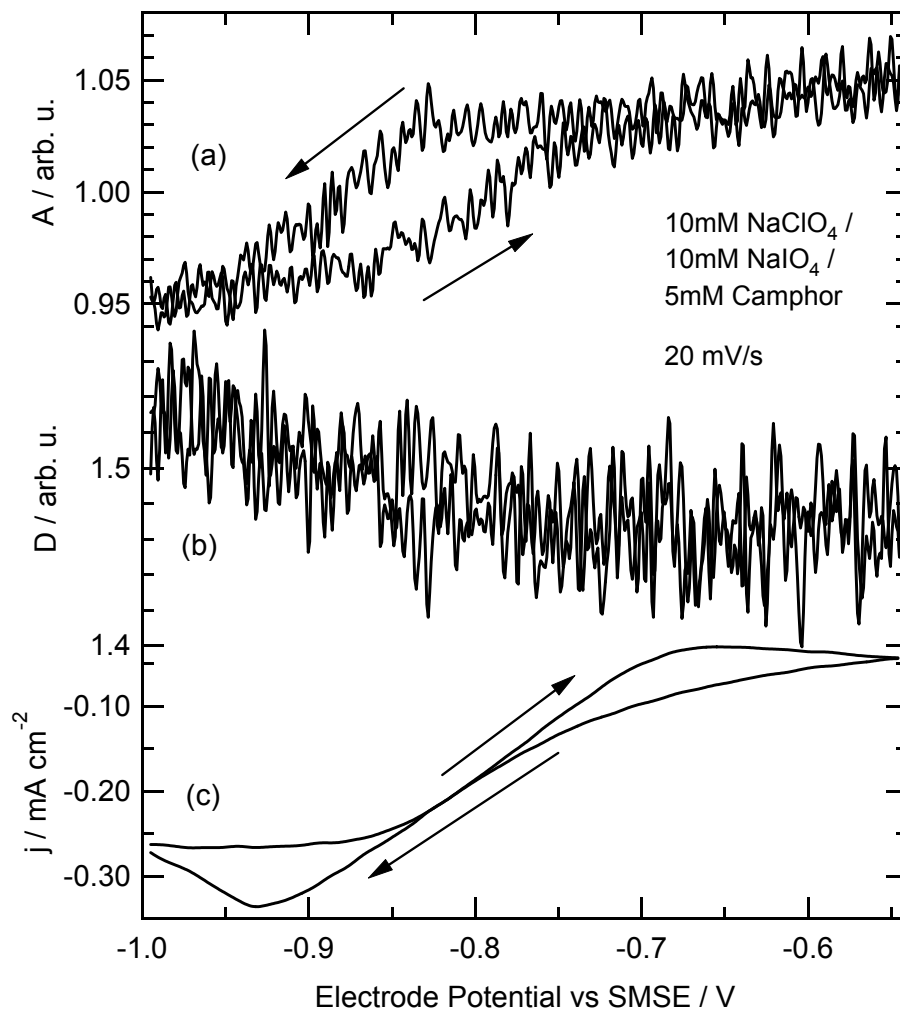


Abbildung 4.22: Scan Mode Messung in reduziertem Potentialbereich bei 20 mV/s. (a) Isotroper Term, (b) Dreizähliger Term, (c) CV.

und ist somit von der Konzentration des Leitelektrolyten unabhängig. Deshalb ist die Kapazitätsänderung beim Übergang von der Kampfer- zur Periodatbedeckung umso größer, je kleiner die Konzentration des ClO_4^- in der Lösung ist. In der Tat zeigt ein Vergleich der Systeme (i) 50mM NaClO_4 , (ii) 10mM NaClO_4 und (iii) kein Perchlorat, sondern nur NaIO_4 + Kampfer (nicht abgebildet), daß der Anstieg in A bei der Verdrängung des Kampfers durch Periodat in den drei Systemen etwa (i) 3%, (ii) 7% und (iii) 12% beträgt, bezogen auf den jeweiligen Wert oberhalb der Stufe. Die Veränderung in D aufgrund der Aufhebung der Rekonstruktion beträgt in allen Fällen $(25 \pm 3)\%$, hängt also nicht vom Leitelektrolyten ab. Dies bestätigt die oben formulierte Beobachtung, daß der dreizählige Term nur von der Struktur der Oberfläche abhängt, während der isotrope vom

elektrostatischen Feld dominiert ist.

4.7 Kurz zusammengefaßt. . .

Kampfer

In einem wässrigen Elektrolyt von 0.1M NaClO₄ mit 5mM Kampfer adsorbieren die Kampfermoleküle an der Au(111)-Oberfläche unter Bildung einer zweidimensional geordneten kondensierten Schicht. Diese Adsorption kann aufgrund elektrostatischer Effekte mit SHG nachgewiesen werden. Bei positiveren Elektrodenpotentialen findet eine Phasenumwandlung der Kampferschicht statt, bei der die geordnete Phase in eine ungeordnete übergeht. Mit SHG konnte gezeigt werden, daß in der Folge dieser Phasenumwandlung die Oberflächenrekonstruktion des Au(111)-Kristalls aufgehoben wird. Die 2D-Kampferschicht stabilisiert also die rekonstruierte Oberfläche. Bei Rückkehr zu negativen Potentialen stabilisiert die Kampferschicht auch die erst teilweise rekonstruierte Oberfläche, so daß (1×1)-Bereiche neben ($\sqrt{3} \times 23$)-Domänen bestehen bleiben. Dadurch entstehen neue Strompeaks im CV, die die Adsorption von Kampfer auf (1×1)-Domänen anzeigen. Gleichzeitig deutet die leichte Verschiebung der ursprünglichen Peaks zu negativen Potentialen auf den strukturellen Unterschied zwischen der Rekonstruktion unmittelbar nach Präparation der Probe und nach elektrochemischer Aufhebung und Neubildung der Rekonstruktion hin.

Reduktion von Periodat

Mit SHG ist, im Gegensatz zur Voltammetrie, der Übergang von einer mit Periodat bedeckten zur unbedeckten Oberfläche sichtbar. Aus dem Vergleich der im Scan Mode gewonnenen SHG-Daten mit dem CV wird deutlich, daß die Desorption von Periodat nicht sofort zu einer Veränderung der Reaktionsrate führt. Das bedeutet, daß die Reaktion über eine oberflächennahe Spezies, nicht über die Adsorbatschicht abläuft. Darüberhinaus führen Doppelschichteffekte zu einem negativen differentiellen Widerstand, wodurch starke Stromoszillationen ausgelöst werden. Mit SHG konnte nachgewiesen werden, daß das System hier zwischen bedeckt und unbedeckt oszilliert. Es zeigt sich außerdem, daß im Verlauf des ersten kompletten Potentialzyklus nach Präparation und Einsetzen der Probe eine Veränderung der Oberflächenstruktur auftritt, die vermutlich im Zusammenhang mit der Rekonstruktion der Oberfläche steht.

Kampfer und Periodat

Das wohl wichtigste Ergebnis bei der Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen der Reduktionsreaktion von Periodat und der Adsorption von Kampfer an Au(111) ist, daß der 3-zählige Term auch hier die Struktur der Oberfläche wiedergibt, hauptsächlich beeinflußt durch Veränderungen der Rekonstruktion, während der isotrope Term weiterhin durch das elektrostatische Feld an der Oberfläche bestimmt ist. Dies erlaubt eine getrennte Betrachtung der Reaktion einerseits und der elektrostatischen und strukturellen Effekte andererseits.

Der isotrope Term zeigt die Adsorption von Kampfer bei negativen Potentialen sowie den Austausch von Kampfer gegen Periodat in positiver Potentialrichtung an. Zusammenhänge mit der Leitionenkonzentration und der Dichtigkeit der Kampferschicht wurden beobachtet.

In den Experimenten wurde deutlich, daß die Rekonstruktion auch unter schwacher Reaktion bei sehr negativen Potentialen stabil ist. Im Zuge der Adsorption von Periodat jedoch wird die Rekonstruktion schlagartig aufgehoben.

Die Rekonstruktion wird bei Rückkehr zu negativen Potentialen erneut gebildet; auch hier ist die Struktur der Oberfläche jedoch gegenüber dem Fall unmittelbar nach Präparation verändert. Unrekonstruierte Flächenanteile sowie die gestörte Langordnung der Rekonstruktion können die Ursache für eine Verschiebung der Adsorption des Periodats sowie eine Doppelstufe im CV im Bereich der Kampferadsorption sein.