

1. EINLEITUNG

Überall in der Natur, der belebten wie der unbelebten, begegnen uns Phasengrenzflächen. Hier seien nur die Zellmembranen, oder auch Kolloide in Lösung erwähnt. Die Grenzfläche zwischen den beiden Phasen ist dort, ob geladen oder ungeladen, ein bevorzugter Ort für vielfältige Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Molekülen, sowie für eine Reihe chemischer Reaktionen. Um die Vorgänge an den fest/flüssig- oder flüssig/flüssig-Grenzflächen genauer studieren zu können, bietet die Elektrochemie umfangreiche Möglichkeiten. Die Elektrode mit dem sie umgebenden Elektrolyten stellt dabei ein gutes Modell für die genannten Grenzflächen dar.

Die Adsorption organischer Moleküle an Elektroden ist ein lange und gut untersuchtes Gebiet [1]. Einige Moleküle adsorbieren jedoch nicht nur, sondern zeigen auch das Phänomen eines Phasenübergangs. In dieser Arbeit wird die zweidimensionale Kondensation ausgewählter organischer Moleküle, der DNA-Basen Thymin, Uracil und Adenin, auf der einkristallinen Au(111)-Festkörperelektrode sowie auf der Quecksilberelektrode untersucht.

Die zweidimensionale Kondensation oder Filmbildung ist ein Phasenübergang erster Ordnung, der aus einer gesättigten Adsorbatschicht heraus erfolgt. Die Adsorption wie auch die nachfolgende Kondensation verlaufen beide nichtfaradayisch, also ohne Elektronenübertritt. Der Phasenübergang selbst erfolgt über einen Nukleations- und Wachstumsmechanismus und kann durch verschiedene Modelle beschrieben werden. Während des Phasenübergangs bilden sich geordnete zweidimensionale Strukturen der organischen Moleküle aus. Damit verbunden ist eine Dichtezunahme des Adsorbates, die eine Abnahme der Dielektrizitätskonstanten und eine wachsende Länge des Grenzflächendielektrikums in die Lösung zur Folge hat, und sich in einem sprunghaften Absinken der Dop-

pelschichtkapazität äußert. Im Voltammogramm erscheint die sprunghafte Be- oder Entladung des Doppelschichtkondensators als scharfer Nadelpeak.

Die zweidimensionale Kondensation neutraler organischer Moleküle ist für verschiedene Zweige der Elektrochemie, wie die Elektrokristallisation und Galvanotechnik, die Korrosionsforschung, aber auch die Sensorforschung und die Elektroanalytik von besonderem Interesse, da auf diesen Gebieten die Kontrolle von Eigenschaften und Struktur molekularer Aggregate erwünscht ist. In der Galvanotechnik werden organische Moleküle, die an der Grenzfläche adsorbieren, als Brightener eingesetzt. Sie beeinflussen und verbessern die Qualität galvanischer Beschichtungen dramatisch [2], unter Umständen inhibieren sie Faraday-Reaktionen an der Grenzfläche aber auch vollständig. Bisher werden diese Stoffe nach empirischem Wissen angewendet, eine planbare Beeinflussung der Mechanismen von Katalyse und Inhibierung über die Morphologie und Filmdichte der organischen Adsorbate wird angestrebt.

Die zweidimensionalen Phasenübergänge werden von einer Vielzahl von Parametern beeinflusst, zu denen das Elektrodenpotential (Präpolarisationspotential und Sprungpotential), die Temperatur, die Art des Elektrolyten (spezifische oder nicht spezifische Adsorption, Einbau in die kondensierte Phase) sowie die Konzentration von Adsorbat und Elektrolyt gehören. In dieser Arbeit soll der Einfluß mehrerer Faktoren auf die Kinetik des Phasenübergangs untersucht werden, und damit ein Beitrag zum allgemeinen Verständnis des Mechanismus der Wechselwirkung zwischen den organischen Moleküle unter dem Einfluß des elektrischen Feldes geliefert werden. Die Aufmerksamkeit richtet sich vor allem auf das Präpolarisationspotential und den Elektrolytwiderstand der Lösung, der in die Zellkonstante RC eingeht. Es soll weiterhin untersucht werden, welche Rolle das Elektrodenmaterial in diesem Zusammenhang spielt, und ob Ergebnisse, die am Quecksilber oder am Gold erhalten wurden, trotz der unterschiedlichen Oberflächen auf die jeweils andere Elektrode übertragen werden können. Der Prozeß der Filmbildung wird dabei mit klassischen elektrochemischen Methoden, vor allem der Chronocoulometrie, verfolgt.

Die Untersuchungen zur zweidimensionalen Kondensation fanden lange Zeit nur

am Quecksilber mit seiner idealen Oberfläche statt, die gut geeignet ist, um Nukleation und Wachstum sowie die Thermodynamik dieser Systeme zu studieren. Um Informationen über die Orientierung der Moleküle zu erlangen, können allerdings nur elektrochemische und Oberflächenspannungs-Messungen angewandt werden, mit denen indirekte Aussagen zur Struktur möglich sind. An der Festkörperelektrode hingegen stehen neben den elektrochemischen zahlreiche optische Methoden wie die Rastertunnelmikroskopie, und oberflächensensitive spektroskopische Methoden, beispielsweise in-situ IR- und Raman-Spektroskopie oder Second Harmonic Generation (SHG) zur Verfügung, mit denen zusätzliche Informationen über die Anordnung der Moleküle in den beiden Phasen gewonnen werden können.

Für Vergleiche des Verhaltens der Filmbildner an der Gold- und der Quecksilberelektrode sind Angaben zur Orientierung und der lateralen Wechselwirkung zwischen den Molekülen auch am Quecksilber sehr erwünscht. In dieser Arbeit wird eine neue Methode angewandt, mit deren Hilfe strukturelle Informationen bezüglich der Umorientierung der adsorbierten Moleküle während des Phasenübergangs gewonnen werden können. Mit ihrer Hilfe können Aussagen zur Reorientierung der DNA-Basen Thymin, Adenin und Uracil getroffen werden.

Bisher beschränkte sich die Untersuchung der zweidimensionalen Kondensation in den allermeisten Fällen auf Systeme mit Einzelstoffen. Über die gegenseitige Beeinflussung zweier Stoffe, die beide einem Phasenübergang unterliegen, ist hingegen wenig bekannt. Daher sind die Erkenntnisse über das Verhalten der Mischungen der DNA-Basen besonders interessant.

Betrachtet man die Theorien zur Entstehung des Lebens, so scheint die molekulare Selbstorganisation für die Bildung höhergeordneter Klassen organischer Moleküle verantwortlich zu sein. Es wird angenommen, daß die fest-flüssig-Grenzfläche in diesem Prozeß eine Rolle spielt [3–6]. Das Verhalten der DNA-Basen als Bausteine des genetischen Codes an elektrisch schwach oder ungeladenen Grenzflächen, wie sie bei der Adsorption der Moleküle in dieser Arbeit vorliegen, ist insofern von besonderem Interesse.

