

5. DER EINFLUSS ATHERMISCHER KEIME AUF DEN PHASENÜBERGANG

Von der Kristallisation aus der Volumenphase ist bekannt, daß die Zahl der Keime und die Wachstumsgeschwindigkeit bedeutende Faktoren sind, die die Morphologie und Dichte der neugebildeten kondensierten Phase bestimmen [143]. Im Hinblick auf Prozesse, die über die Eigenschaften der kondensierten Phase gesteuert werden können, wie die galvanische Abscheidung oder die Inhibierung von Elektrodenreaktionen, ist es daher wichtig, den Einfluß verschiedener Faktoren auf den Phasenübergang zu kennen, um die Eigenschaften des kondensierten Films entsprechend beeinflussen zu können.

Die Experimente zeigen, daß unterschiedliche Präpolarisationsbedingungen sich entscheidend auf die Induktionszeit und den Nukleationsmechanismus auswirken. Unter definierten experimentellen Bedingungen ist es möglich, daß am Startpotential subkritische Clusterverteilungen existieren, die die Kinetik des Phasenübergangs entscheidend beeinflussen. Die Existenz dieser subkritischen Cluster soll nachgewiesen und ihre Bedeutung für die Filmbildung aufgezeigt werden.

5.1 Theoretische Betrachtungen

5.1.1 Das Auftreten subkritischer Cluster in Abhängigkeit vom Präpolarisationspotential

Die Anzahl der gebildeten Keime ist eine Funktion der Zeit, wie in Abbildung 5.1 erkennbar ist. Nach dem Erscheinen des ersten Keims im System nimmt die

Zahl der pro Zeiteinheit gebildeten Keime exponentiell zu, bis der steady-state Zustand erreicht wird und die Anzahl der neugebildeten Keime pro Zeit konstant bleibt. Extrapoliert man die Kurve A (Abb. 5.1) im linearen Bereich auf die Zeit-Achse, so erhält man die Induktionszeit. Die Keimbildungsrate zwischen den beiden Zeiten t_{nst} (Zeit, bevor eine meßbare Nukleation beobachtet wird) und t_{st} (Zeit, bei der die Nukleationsrate den steady-state Zustand erreicht) wird oft als transiente Nukleation, zeitabhängige Nukleation oder nichtstationäre Nukleation bezeichnet. Das Zeitintervall zwischen t_0 (Zeit, bei der das System gequenchet wird, d.h. der Potentialsprung ins Pitgebiet erfolgt) und t_{nst} ist die Induktionsperiode. Eine mathematische Beschreibung der zeitabhängigen Nukleation findet sich in [144, 145].

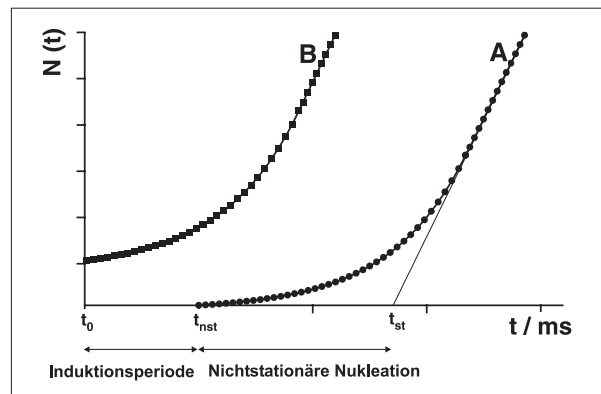


Abb. 5.1: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Nukleationsrate von den Anfangsbedingungen: Anzahl der Keime am Zeitpunkt t (A) ohne die vorherige Existenz subkritischer Cluster (B) mit vorher existierenden Clustern

Unter bestimmten experimentellen Bedingungen kann zum Zeitpunkt $t < t_0$ eine Verteilung subkritischer Cluster im System vorliegen. Subkritische Cluster sind kleiner als die kritische Größe, bei deren Überschreiten man von Keimen spricht. Einmal gebildete Keime sind dabei im Gegensatz zu den Clustern groß genug, um weiterzuwachsen. Das Vorliegen von subkritischen Clustern kann den Verlauf der gemessenen Kapazitäts- oder Stromtransienten stark beeinflussen. Wie aus Abb. 5.1-B hervorgeht, bleibt die steady-state Nukleationsrate in diesem Fall unverändert, jedoch die Zeit t_{st} , bei der sie erreicht wird, ist stark verkürzt.

Je mehr subkritische Cluster zum Zeitpunkt t_0 existieren, desto kürzer ist die Periode der transienten Nukleation, und desto geringer ist deren Bedeutung für die gesamte Nukleationsrate. Die Bestimmung der steady-state Nukleationsrate beziehungsweise der Induktionsperiode ist in der Praxis bisher nicht möglich, da die Anzahl der Keime pro Zeitpunkt nicht bestimmt werden kann, und auch das Keimwachstum von den Anfangsbedingungen beeinflusst wird.

Die Konzentration der nicht-kondensierten Moleküle an der Grenzfläche ist über den Adsorptionskoeffizienten abhängig vom angelegten Elektrodenpotential. Die Potentialabhängigkeit des Adsorptionskoeffizienten wird durch folgende Beziehung beschrieben:

$$\ln B = -\frac{\Delta C}{RT\Gamma_m}(E - E_{pzc})^2 \quad (5.1)$$

B : Adsorptionskoeffizient, ΔC : Unterschied der Kapazitäten der freien und der mit Adsorbat bedeckten Oberfläche, E_{pzc} : korrekt das Nullladungspotential, oft wird einfach die Pitmitte eingesetzt, Γ_m : maximale Grenzflächenkonzentration

Bei Untersuchungen der Kinetik der Phasenübergänge mittels Potentialsprungtechnik kann daher am Präpolarisationspotential durch die Konzentration gasförmig adsorbierter Moleküle eine unterschiedliche Verteilung subkritischer Cluster an der Grenzfläche bewirkt werden. Die Verteilung der Cluster im Gleichgewicht ist eine Funktion der Übersättigung:

$$n_j = c \exp\left(\frac{\Delta G_i}{kT}\right) \quad (5.2)$$

n_j : Anzahl der Cluster mit i enthaltenen Molekülen, c : Konzentration der nicht-kondensierten Moleküle an der Grenzfläche, ΔG_i : Differenz der freien Enthalpie zwischen den Molekülen im Cluster und i freien Molekülen

$$\Delta G_i = a(\sqrt{i} - 1) - (i - 1)kT \ln(S) \quad (5.3)$$

a : freie Enthalpie pro Molekül im Cluster, $S = c/c_{sat}$: Übersättigung

In der Nähe der Sättigungskonzentration existieren wesentlich größere Cluster als bei Konzentrationen, die weit darunter liegen.

Bei einem Sprung ins Pitgebiet steigt die Konzentration der adsorbierten Moleküle plötzlich über die Sättigungskonzentration. Wenn die Geschwindigkeit der

Adsorption verglichen mit anderen Prozessen sehr schnell ist (diese Bedingung ist im mittleren Bereich des Pitgebietes erfüllt), dann kann man in erster Näherung sagen, daß die neue Konzentration an der Elektrode sofort nach dem Potentialsprung vorliegt. In diesem Fall ändert sich die kritische Clustergröße von unendlich bei Untersättigung auf einen endlichen Wert bei Übersättigung.

$$i_{crit} = \left(\frac{a}{2kT \ln(S)} \right)^2 \quad (5.4)$$

i_{crit} : kritische Clustergröße mit i Molekülen

Sofern eine Verteilung subkritischer Cluster an der Grenzfläche bereits existiert, kann man nach einem Potentialsprung folgende Fälle unterscheiden:

A) Erreicht oder überschreitet die Größe einiger der vorliegenden subkritischen Cluster nach dem Potentialsprung den kritischen Wert, und ist außerdem die Adsorption sehr schnell, so fangen die nun überkritischen Keime sofort zu wachsen an. Durch das Auftreten dieser sogenannten athermischen Keime sofort nach dem Potentialsprung gibt es praktisch keine Induktionsperiode. Im Experiment würde die Keimbildungsrate als instantan erscheinen.

Verläuft die Adsorption an die Grenzfläche langsamer, ändert sich zum einen die Clusterverteilung entsprechend der Konzentration der adsorbierten Moleküle. Zum anderen sinkt aber die kritische Clustergröße. Diese beiden gegensätzlichen Prozesse führen zur Bildung quasi-thermischer Keime an der Grenzfläche. Die Periode der nicht-stationären Nukleation ist vorhanden, aber stark verkürzt.

B) Reicht die Größe der subkritischen Cluster nicht aus, um sofort nach dem Potentialsprung den kritischen Wert zu übersteigen, so wird der erste Keim erst nach einer Induktionsperiode gebildet. Ähnlich wie im vorherigen Fall bei langsamer Adsorption spricht man wieder von quasi-thermischen Keimen. Die Periode der transienten Nukleation ist vorhanden, aber verkürzt. Die kritische Keimbildungskonzentration wird wiederum von der Geschwindigkeit der Adsorption sowie von der Clusterverteilung an jedem Punkt der Konzentration bestimmt. Bei schneller Adsorption erscheint die kritische Keimbildungskonzentration niedriger als bei langsamer Adsorption.

Aber nicht nur die Nukleationsrate, sondern auch der Mechanismus der Konden-

sation hängt von den Präpolarisationsbedingungen ab, denn diese bestimmen die Anzahl der Keime, die im ersten Zeitabschnitt nach dem Startpunkt t_0 gebildet werden. Die Zahl der existierenden Keime beeinflusst durch deren Wachstum bekanntlich die aktuelle Konzentration der adsorbierten, nicht-kondensierten Moleküle an der Grenzfläche. Zusammenfassend kann man sagen, daß es im allgemeinen nicht ausreicht, die Nukleationsrate allein als eine Funktion des Potentials zu beschreiben, da die Präpolarisationsbedingungen eine solche bedeutende Rolle spielen.

5.1.2 Die Doppelschichtumladung bei verschiedenen Präpolarisationspotentialen

Verändert man die Anfangsbedingungen bei der Untersuchung der zweidimensionalen Kondensation, so müssen zwei Prozesse beachtet werden, die beide einen Einfluß auf die zu messenden Transienten haben: zum einen muß die Umladung der elektrochemischen Doppelschicht beachtet werden, zum anderen ist die Existenz athermischer Keime von Bedeutung für die Kinetik des Phasenübergangs.

Variiert man bei einem Sprung ins Pitgebiet die Anfangsbedingungen über einen bestimmten Potentialbereich, so ändert man die Konzentration Γ_0 der nicht-kondensierten organischen Moleküle an der Grenzfläche. Entsprechend der Abhängigkeit des Adsorptionskoeffizienten vom Potential (Gl. 5.1) ist die Anzahl der nicht-kondensierten Moleküle an der Elektrode umso größer, je kleiner die Potentialdifferenz zwischen dem Start- und Sprungpotential ist. Gleichzeitig verkleinert sich der Initialwert des Stroms, der durch die Doppelschichtumladung hervorgerufen wird (präexponentieller Faktor in Gl. 6.1). Die Zellkonstante RC bleibt hingegen unverändert.

In Simulationen, die Γ_0 und A bei Konstanz aller anderen Parameter variieren [146], konnte gezeigt werden, daß Minimum und Maximum in den Stromtransienten umso ausgeprägter sind, je kleiner der Unterschied zwischen dem Start- und Sprungpotential ist. Hier macht sich besonders die Umladung der Doppelschicht bemerkbar, während der Einfluß der Anfangskonzentration der

adsorbierten Moleküle vernachlässigbar ist. Je kleiner der Unterschied zwischen dem Start- und Sprungpotential und damit der Initialwert des Stroms ist, umso eher ist die Doppelschichtumladung abgeschlossen. Wenn sich die Anfangskonzentration der nicht-kondensierten Moleküle nicht stark von der Gleichgewichtskonzentration der gasähnlich adsorbierten Moleküle am Sprungpotential unterscheidet (wie es am Quecksilber oft der Fall ist), dann wird der Anteil der Doppelschichtumladung in der Stromantwort vernachlässigbar klein. Die Transienten zeigen dann den reinen Adsorptionszuwachs durch Keimbildung und Wachstum. Aufgrund der langsameren, homogenen Nukleation am Quecksilber ist die Doppelschichtumladung hier im allgemeinen abgeschlossen, bevor die Keimbildung beginnt. Durch die kürzere Induktionsperiode bei der heterogenen Nukleation an Festkörperelektroden ist die Auftrennung der gleichzeitig stattfindenden Prozesse Doppelschichtumladung, Adsorption und Kondensation dort sehr viel schwieriger.

5.1.3 Der Einfluß subkritischer Cluster auf die Transientenform

Wie oben beschrieben, kann sich bei Potentialen im metastabilen Gebiet oder in dessen Nähe eine Verteilung subkritischer Cluster ausbilden. Die Existenz dieser subkritischen Cluster wirkt sich stark auf die nichtstationäre Nukleation aus, wie in Abschnitt 5.1.1 erläutert wurde. Durch den Potentialsprung wird die Konzentration der nicht-kondensierten Moleküle an der Grenzfläche plötzlich erhöht, was eine Übersättigung und damit ein Absinken der kritischen Keimgröße zur Folge hat. Eine definierte Anzahl subkritischer Cluster wird dabei überkritisch, d. h. bildet athermische Keime, und beginnt zu wachsen. Damit existiert zum Zeitpunkt t_0 bereits eine bestimmte Anzahl kritischer oder überkritischer Keime an der Grenzfläche.

Es ist bereits bekannt, daß diese athermischen Keime die Kondensationskinetik am Quecksilber stark beeinflussen [146]. Im Falle der heterogenen Nukleation an Festkörperelektroden war das Auftreten athermischer Keime in Abhängigkeit

vom Präpolarisationspotential bisher nicht bekannt. Die Existenz subkritischer Cluster würde durch die verkürzte Induktionsperiode der Nukleation dazu führen, daß sich die Prozesse der Doppelschichtumladung, Adsorption und Kondensation noch stärker als üblich wechselseitig beeinflussen, was sich in einer veränderten Form der Stromtransienten bemerkbar machen sollte.

In [146] wurden Stromtransienten nach einem Potentialsprung simuliert. Hierfür wurden alle Parameter, auch der Doppelschichtladestrom, als konstant betrachtet, nur die Anfangskonzentration Γ_0 der nicht-kondensierten organischen Moleküle an der Grenzfläche und zusätzlich die Anzahl der kritischen Keime zum Zeitpunkt t_0 wurden kontinuierlich variiert. Der Einfluß der Umladung der Doppelschicht kann hierbei außer acht gelassen werden, da das metastabile Gebiet im Fall der heterogenen Keimbildung klein ist, wie auch die kritische Größe der Cluster. Folglich sollte man eine Verteilung subkritischer Cluster, die zu athermischen Keimen führen, nur in einem eng begrenzten Potentialbereich erhalten, und für diesen schmalen Potentialbereich kann die Änderung des Initialwertes des Stroms vernachlässigt werden.

Wird in den Simulationen der reine Adsorptionsanteil betrachtet, so liegen sowohl das Maximum als auch das Minimum des Stroms mit wachsender Anzahl der athermischen Keime bei größeren Werten. Die absolute Differenz zwischen den Werten für Minimum und Maximum sinkt jedoch gleichzeitig, außerdem sind die Extremwerte zu kürzeren Zeiten verschoben. Eine größere Anzahl kritischer Keime zum Zeitpunkt t_0 bewirkt eine scheinbare Erhöhung der stationären Nukleationsrate und eine beobachtete Erhöhung der mittleren Nukleationsrate. Daraus resultiert ein schnelleres Absinken der Oberflächenkonzentration der nicht-kondensierten Moleküle, verbunden mit einem Ansteigen des Adsorptionsstroms zu einem früheren Zeitpunkt. Der Kondensationsprozeß wird also schneller, und die vollständige Bedeckung ist nach kürzerer Zeit erreicht.

Fand die Nukleation vorher mit einer gewissen Verzögerung nach den sich überlagernden Prozessen von Doppelschichtumladung und Adsorption statt, so bewirkt das Vorhandensein athermischer Keime ein gleichzeitiges Ablaufen aller drei Prozesse. Wenn eine große Zahl athermischer Keime vorliegt, führt

dieser Effekt in den Simulationen (bei einer unabhängigen Betrachtung von Doppelschicht- und Adsorptionsanteil) zu einem völligen Verschwinden der Minimum-Maximum-Form der Transienten. Unter den angenommenen Voraussetzungen des Modells kann die Änderung der Transientenform in den Simulationen nur durch die Existenz athermischer Keime erklärt werden. Die Simulationen verdeutlichen ebenfalls, daß eine vollständige Auftrennung des Stroms in die drei Anteile Doppelschichtumladung, Adsorption und Kondensation weder experimentell noch mathematisch möglich ist, wenn die Prozesse im gleichen Zeitfenster ablaufen.

5.2 Athermische Keime an der Au(111)-Elektrode

Um den theoretisch vorhergesagten (und vom Quecksilber schon bekannten) Einfluß der athermischen Keime auf die Kinetik des zweidimensionalen Phasenübergangs auch an Festkörperelektroden nachzuweisen, wurden Messungen am System 12 mmol Thymin/0.1 M NaClO₄/D₂O an der Au(111)-Einkristallelektrode vorgenommen.

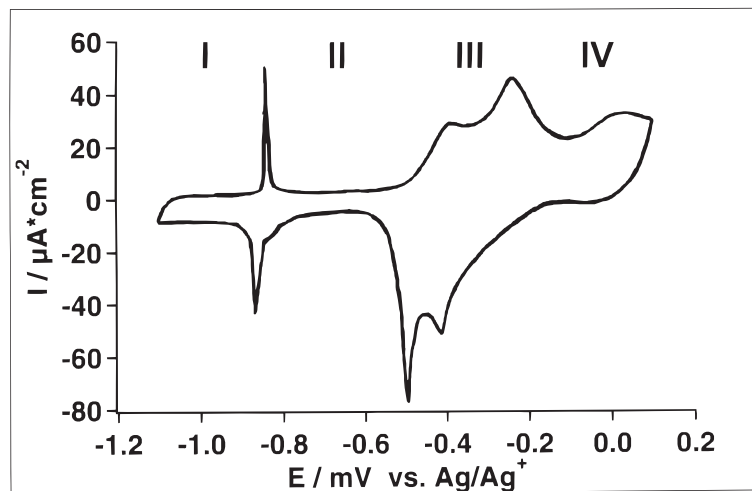


Abb. 5.2: Zyklovoltammogramm einer 12 mmol Thyminlösung in 0.1 M NaClO₄, D₂O, Au(111)-Elektrode, 20 °C, Potentialbereich -1.000 V bis +0.100 V, Vorschubgeschwindigkeit 50 mV/s, mit den verschiedenen Adsorptionszuständen.

Die Abbildung 5.2 zeigt ein Zyklovoltammogramm der Thymin-Adsorption auf Au(111). Wie aus der Literatur bekannt ist, unterscheidet man vier verschiedene Adsorptionszustände, die abhängig von der Temperatur, der Konzentration und dem Potential sind [20, 60, 61, 63]: Im Zustand I (im Beispiel der Abbildung 5.2 -1.00 V bis -0.83 V vs. Ag/Ag⁺) adsorbieren die Thymin-Moleküle ungeordnet an der Elektrode. Bei -0.83 V findet ein zweidimensionaler Phasenübergang statt, der durch einen Nadelpeak gekennzeichnet ist. Der kondensierte Film in der Region II (ca. -0.85 V bis -0.55 V) wird als „physisorbiert“ beschrieben. Das Potential, bei dem der Phasenübergang erfolgt, ist unabhängig vom pH-Wert [63], was darauf hinweist, daß Protonen am Adsorptionsgleichgewicht nicht beteiligt sind. Die Thymin-Moleküle liegen also in ihrer protonierten, ungeladenen Form an der Elektrode vor. In der physisorbierten Phase bestimmen die lateralen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen die Eigenschaften des Films, während die Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung nur von untergeordneter Bedeutung ist.

Im Potentialbereich von -0.55 V bis -0.13 V (Zustand III) erfolgt der Übergang in die „chemisorbierte“ Phase, der eine Umorientierung der Moleküle an der Elektrode einschließt. Das Potential, bei dem der Übergang in die chemisorbierte Phase erfolgt, ist stark abhängig vom pH-Wert. Dies deutet darauf hin, daß die Chemisorption mit einer Deprotonierung der Thymin-Moleküle verbunden ist. Im Zustand IV (-0.13 V bis mindestens +0.1 V) ist der chemisorbierte Film stabil.

Die Untersuchung der Kondensationskinetik erfolgte über die Aufnahme von Stromtransienten nach einem Potentialsprung. Hierbei wurden mit dem Präpolarisationspotential nur die Anfangsbedingungen variiert, während das Sprungpotential bei einem unveränderten Wert im Pitgebiet nahe der kathodischen Kante lag. Das Präpolarisationspotential wurde eine Sekunde lang angelegt (die Adsorption sollte nach dieser Zeit beendet sein), dann erfolgte der Sprung ins Pitgebiet.

In Abbildung 5.3 sind die gemessenen Stromtransienten für unterschiedliche Startpotentiale dargestellt. Genau wie in den Simulationen gefunden wurde

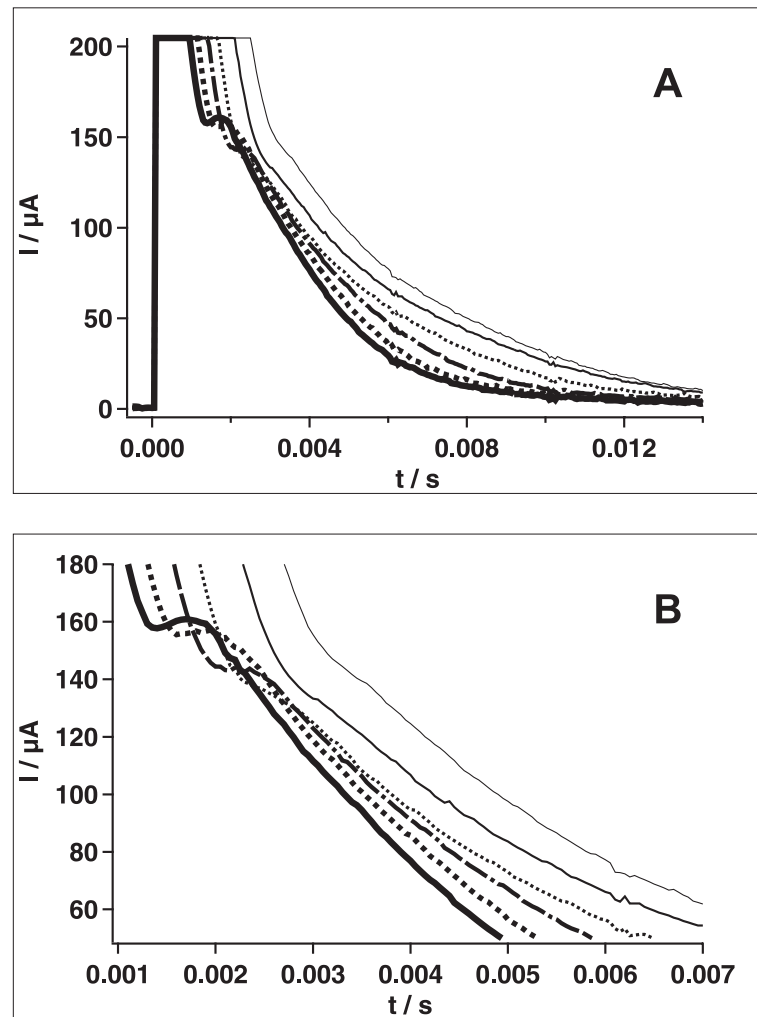


Abb. 5.3: Einfluß des Präpolarisationspotentials auf die Stromtransienten. 12 mmol Thymin, 0.1 M NaClO₄, D₂O, Au(111)-Elektrode, 20 °C, Sprungpotential -0.800 V, Haltezeit 1 s. Variation des Startpotentials mit abnehmender Linienbreite: -0.885 V, -0.910 V, -0.950 V, -1.000 V, -1.100 V, -1.200 V (A) Strom-Transienten (B) Ausschnitt aus Abb. A

[147], erscheinen Maximum und Minimum in den experimentellen Kurven ausgeprägter, wenn die Potentialdifferenz zwischen dem Start- und dem Sprungpotential klein ist. Die Minimum-Maximum-Form ist am deutlichsten ausgeprägt bei einer Potentialdifferenz von 85 mV. Außerdem werden die Transienten mit abnehmender Potentialdifferenz in Richtung kürzerer Zeiten verschoben. Dieser Effekt wird durch die Umladung der Doppelschicht hervorgerufen, die durch die

Variation der Potentialdifferenz zwischen Präpolarisations- und Sprungpotential von $\Delta E=400$ mV auf $\Delta E=85$ mV beeinflusst wird.

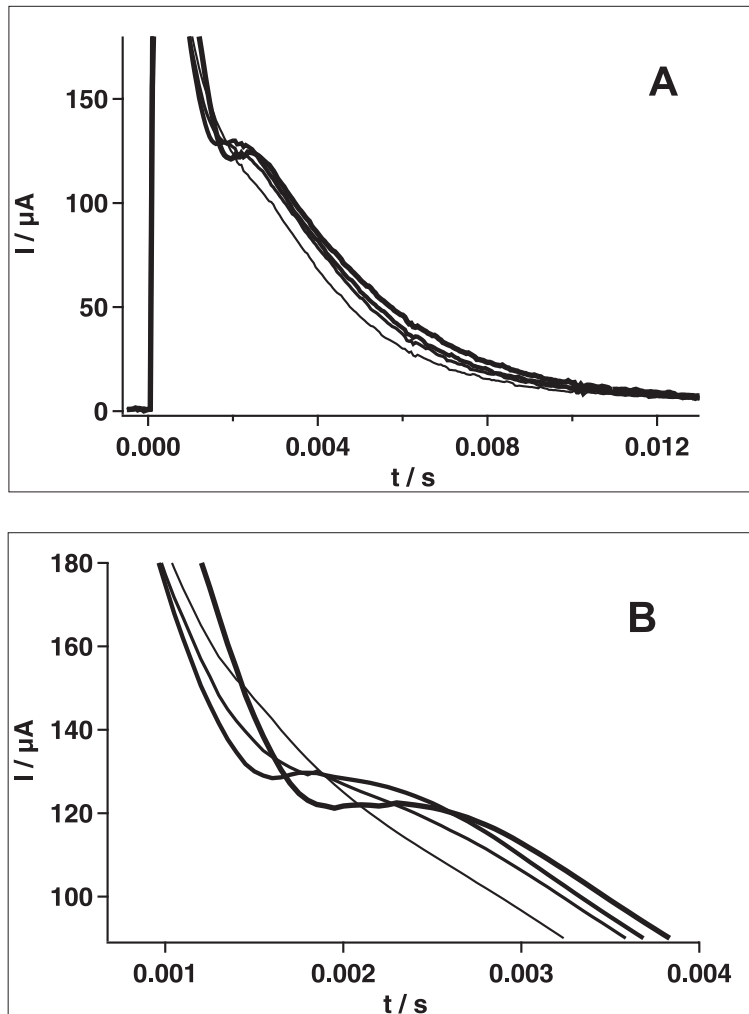


Abb. 5.4: Einfluß des Präpolarisationspotentials auf die Stromtransienten. 12 mmol Thymin, 0.1 M NaClO_4 , D_2O , Au(111)-Elektrode, 20°C , Sprungpotential -0.800 V, Haltezeit 1 s. Variation des Startpotentials mit abnehmender Linienbreite: -0.885 V, -0.868 V, -0.867 V, -0.865 V (A) Strom-Transienten (B) Ausschnitt aus Abb. A

Wird die Potentialdifferenz zwischen dem Start- und dem Sprungpotential weiter verkleinert, tritt jedoch ein gegenteiliges Verhalten auf! In Abbildung 5.4 sind Transienten gezeigt, die bei einer kleinen Potentialdifferenz zwischen Präpolarisations- und Sprungpotential gemessen wurden. Hier tritt nur eine unbedeutende Verschiebung zu kleineren Zeiten auf. Andererseits fällt auf, daß in Abhängigkeit vom Startpotential die ausgeprägte Minimum-Maximum-Form der Transienten

immer undeutlicher wird, bis sie völlig verschwindet und in eine exponentiell abfallende Kurve übergeht. Der Übergang zwischen den verschiedenen Formen der Transienten ist sehr empfindlich und auf einen Potentialbereich von wenigen mV beschränkt. Ein Potentialunterschied von nur 3 mV im Sprungpotential genügt, um die charakteristische Transientenform unkenntlich zu machen. Dieser Effekt wird durch die Bildung subkritischer Cluster bei Anlegen des Präpolarisationspotentials verursacht, wie in Abschnitt 5.1.3 beschrieben wurde. Die gemessenen Kurven stimmen sehr gut mit den in [147] simulierten Formen überein.

Aus diesem Ergebnis folgt, daß ein reiner heterogener Mechanismus der Keimbildung an der Goldeinkristall-Elektrode (wie er aufgrund der inhomogenen Oberfläche mit Stufen und Kanten angenommen wird) ausgeschlossen werden kann. Sonst würde die Bildung subkritischer Cluster die Form der Stromtransienten nicht in dem Maße beeinflussen, wie es im Experiment gefunden wurde.

In einem kleinen Bereich des Präpolarisationspotentials beeinflusst die Existenz subkritischer Cluster die Form der Stromtransienten. Es wurde damit erstmals experimentell gezeigt, daß athermische Keime nicht nur am Quecksilber, sondern auch an Festkörperelektroden die Nukleation bei zweidimensionalen Phasenübergängen beschleunigen. An Gold-, wie auch an Quecksilberelektroden, kann die Nukleationsrate daher nur bei streng konstanten Präpolarisationsbedingungen als eine Funktion des Sprungpotentials betrachtet werden.

5.3 Athermische Keime an der Quecksilber-Elektrode

Frühere Untersuchungen zeigten, daß die Nukleationsrate an der Quecksilber-elektrode nicht allein eine Funktion des Potentials ist, sondern auch von den Präpolarisationsbedingungen abhängt [146]. Außerdem wurde festgestellt, daß der Mechanismus der Filmbildung von 5-Bromcytosin von der Verteilung der subkritischen Cluster abhängt. Bei kathodischem Startpotential verschob sich die Pitkante mit wachsendem Einfluß der subkritischen Cluster in kathodische

Richtung, das heißt, auch die Breite der Hysterese ist auch eine Funktion des Startpotentials.

Die Keimbildungsrate an der homogenen Quecksilberelektrode ist kleiner als an einer Festkörperelektrode mit heterogener Nukleation. Der Einfluß athermischer Keime auf den Phasenübergang im System Thymin/Quecksilber sollte noch deutlicher sichtbar sein als an der Gold-Elektrode, weil die athermischen Cluster die Induktionsperiode bei kleiner Keimbildungsrate stärker verkürzen, und der Phasenübergang dann schneller abgeschlossen ist.

Im System 14 mmol Thymin/0.1 M NaClO₄/pH=7, welches auch am Goldeinkristall verwendet wurde, wurden Stromtransienten nach einem Potentialsprung gemessen. Es soll gezeigt werden, daß der Einfluß des Präpolarisationspotentials in einem System an unterschiedlichen Elektroden vorhanden ist, und sowohl an der Gold- als auch an der Quecksilberelektrode beachtet werden muß.

Gemessen wurde bei 20 °C, einer Temperatur, die hinreichend unterhalb der Kondensationstemperatur von 26 °C liegt. Dann ist die Kinetik des Phasenübergangs schnell genug, um experimentell verfolgt werden zu können. Das Startpotential wurde über einen Bereich von 450 mV, von -1.800 V bis -1.350 V variiert. Nach 1-5 s erfolgte der Sprung ins Pitgebiet hinein. Diese Zeit ist für die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts mehr als ausreichend. Das Sprungpotential von -1.270 V beziehungsweise -1.250 V nahe der kathodischen Kante blieb jeweils unverändert (siehe Abb. 5.5).

Stromtransienten, die für kathodische Startpotentiale gemessen wurden, sind in Abbildung 5.6 zu sehen. Der Potentialbereich für die Präpolarisation auf der anodischen Seite des Pitgebietes ist nur schmal und wird durch die Oxidation des Quecksilbers sowie die Adsorption von Anionen begrenzt.

Mit abnehmender Potentialdifferenz zwischen Start- und Sprungpotential von $\Delta E=550$ mV auf $\Delta E=100$ mV wird der initiale Strom der Doppelschichtumladung kleiner, der Prozeß der Umladung ist somit schneller abgeschlossen. Je kleiner der Potentialunterschied zwischen dem Start- und dem Sprungpotential ist, desto eher ist die Kondensation beendet und desto eher ist der Strom auf

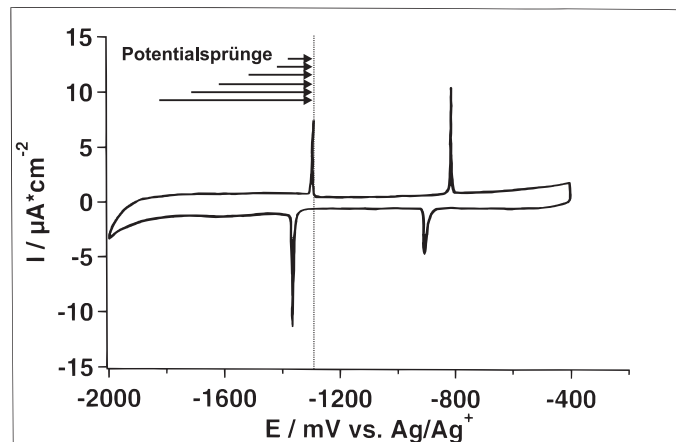


Abb. 5.5: *Zyklovoltammogramm einer 12 mmol Thyminlösung in 0.1 M NaClO₄, Hg-Elektrode, 20 °C, Potentialbereich -2.000 V bis -0.400 V, Vorschubgeschwindigkeit 50 mV/s. Eingezeichnet sind die unterschiedlichen Startpotentiale außerhalb sowie das Sprungpotential im Pitgebiet.*

Null abgefallen. Da sich die Zeitkonstanten von Doppelschichtumladung, Adsorption und Kondensation stärker unterscheiden als an der Goldelektrode, ist die Transientenform mit Minimum und Maximum auch bei einer großen Potentialdifferenz noch deutlich ausgeprägt.

Sofern das Startpotential weit entfernt vom Pitgebiet (bei -1.800 oder 1.700 V) liegt, ist der Einfluß subkritischer Cluster nicht mehr vorhanden. Die Stromtransienten unterscheiden sich weder in der Lage noch in der Höhe des Minimums und des Maximums. Der Potentialsprung erfolgt hier von einem stark negativen Startpotential, an dem keine organischen Moleküle an der Elektrode adsorbiert sind. Es adsorbieren immer mehr Moleküle an der Grenzfläche, je positiver das Startpotential ist.

Gleichzeitig ist deutlich zu erkennen, daß mit immer positiverem Präpolarisationspotential sowohl das Minimum als auch das Maximum der Transienten bei größeren Strömen liegen, während die Differenz zwischen den beiden Extremwerten gleichzeitig immer kleiner wird. Die Lage des Minimums und des Maximums verschiebt sich währenddessen zu immer kürzeren Zeiten. Dieser Effekt tritt auf,

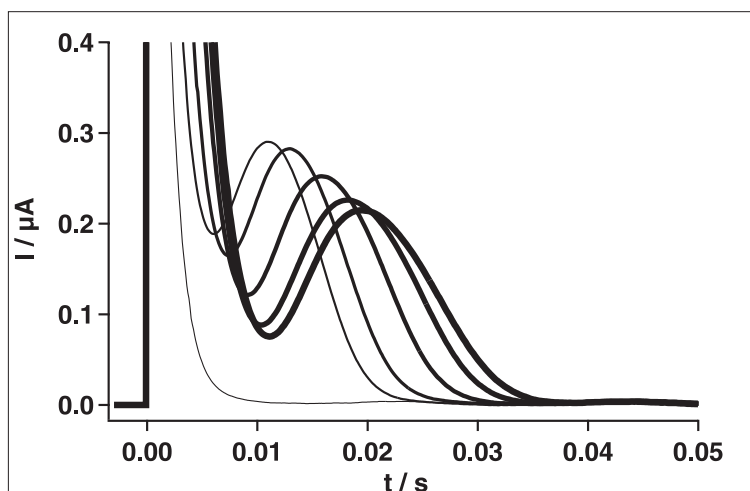


Abb. 5.6: Einfluß des Präpolarisationspotentials auf die Stromtransienten. 14 mmol Thymin, 0.1 M NaClO₄, Hg-Tropfen, 20 °C, Sprungpotential -1.27 V, Haltezeit 5 s. Variation des Startpotentials, mit abnehmender Linienbreite: -1.800 V = -1.700 V, -1.600 V, -1.500 V, -1.400 V, -1.353 V, -1.350 V

sobald das Startpotential positiver als -1.700 V ist, und ist umso ausgeprägter, je näher das Startpotential an der Pitkante liegt.

In Abbildung 5.7 ist dargestellt, wie in dem sehr engen Potentialbereich von 2 mV zwischen den Sprungpotentialen die Minimum-Maximum-Form der Transienten in eine exponentiell abfallende Kurve übergeht. Die experimentell festgestellten Veränderungen in der Form der Transienten stimmen mit den in Abschnitt 5.1.3 vorhergesagten Auswirkungen athermischer Keime auf die Transientenform genau überein. Die mit positiverem Präpolarisationspotential immer schneller ablaufende Kondensation kann nur durch die Existenz athermischer Keime erklärt werden. Das Vorhandensein subkritischer Cluster macht sich am Quecksilber über einen größeren Potentialbereich bemerkbar als an der Gold-elektrode.

Die Nukleationsrate wird sowohl durch die Adsorptionskinetik der nicht-kondensierten Moleküle als auch durch das Präpolarisationspotential bestimmt. Der in früheren Untersuchungen [146] beschriebene Einfluß athermischer Keime auf die zweidimensionale Kondensation organischer Moleküle an der Quecksilber-

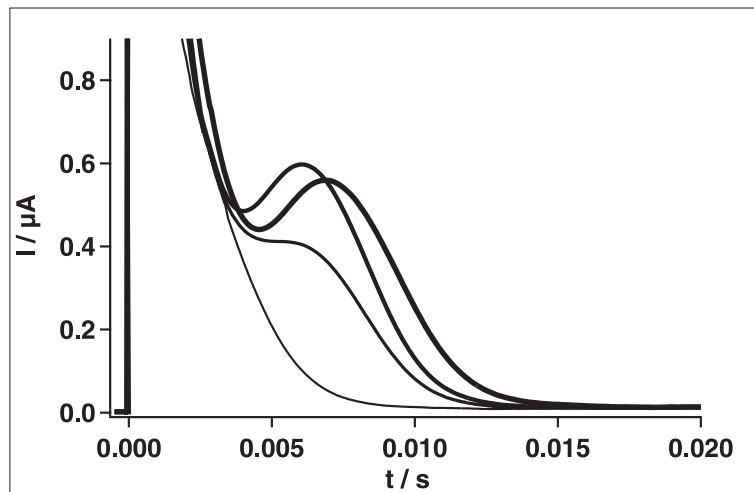


Abb. 5.7: Einfluß des Präpolarisationspotentials auf die Stromtransienten. 14 mmol Thymin, 0.1 M NaClO₄, Hg-Tropfen, 20 °C, Sprungpotential -1.25 V, Haltezeit 1 s. Variation des Startpotentials, mit abnehmender Linienbreite: -1.380 V, -1.352 V, -1.351 V, -1.350 V

elektrode konnte bestätigt werden. Eine alleinige Betrachtung der Potentialabhängigkeit der Nukleationsrate führt zu unvollständigen Ergebnissen, sowohl an der Gold-Einkristallelektrode als auch am Quecksilber.