

Kapitel 2

Methodische Grundlagen

There is plenty of room at the bottom. *Richard P. Feynmann*

2.1 Die elektrochemischen Phasengrenze

Taucht man eine Elektrode in eine Elektrolytlösung, so bildet sich zwischen Elektrode und Lösung eine Phasengrenzfläche aus. Im Innern der Elektrode und des Elektrolyten ist das elektrische Potential konstant. Die Überschussladungen an der Metallseite der Phasengrenzfläche werden durch Ladungen auf der Elektrolytseite der Phasengrenzfläche kompensiert. Die Ladungen auf der Elektrolytseite können polarisierten Molekülen oder Ionen, auf der Metallseite Elektronen oder fehlenden Elektronen, zugeordnet werden. Auf der Elektrolytseite fällt das Potential unmittelbar vor der Elektrode zwischen Metall und solvatisierten Ionen linear ab, dieser Bereich wird die Helmholtzsche Doppelschicht genannt [16, 17]. Dies entspricht dem Bild eines Plattenkondensators mit der Solvathülle der Ionen als Dielektrikum. Sowohl die positiv als auch die negativ geladene Schicht muß demnach einen bestimmten Abstand zueinander einnehmen. Diese elektrische Doppelschicht besitzt eine

meßbare Kapazität.

2.1.1 Struktur der elektrochemischen Doppelschicht

Die in dieser Arbeit vorgestellten elektrochemischen Untersuchungen fanden an Einkristalloberflächen statt. Die Metallatome des in Abb. 2.1 vereinfacht dargestellten Modells sind daher in einem regelmäßigen Gitter angeordnet.

In Abwesenheit von Elektrodenreaktionen kann die Phasengrenze in einem einfachen Modell als Plattenkondensator angesehen werden. Die Platten werden von der Metalloberfläche und den Ionen direkt vor der Oberfläche gebildet. Genauer wird die Phasengrenze in verdünnten Elektrolyten durch das Gouy-Chapman-Stern (GCS)-Modell beschrieben [18]. In diesem Modell wird die Änderung der Ionenkonzentrationen vor der Elektrode aufgrund der thermischen Bewegung der Ionen berücksichtigt. Der Abstand der Ionen zur Oberfläche ist, ohne spezifische Adsorption, durch die Hydrathülle begrenzt und bildet die sogenannte äußere Helmholtz-Schicht.

Man spricht von spezifischer Adsorption, wenn die experimentellen Ergebnisse nicht in Einklang mit der GCS-Theorie stehen. Dies ist der Fall, wenn eine Konzentrationsabhängigkeit der Kapazität am Ladungsnullpunkt (Potential of Zero Charge ϕ_{PZC}) (Definition auf Seite 2.1.2) beobachtet wird oder das Potential des Ladungsnullpunktes Konzentrationsabhängigkeit zeigt [16, 17]. Spezifisch adsorbierende Ionen streifen einen Teil ihrer Hydrathülle ab und gehen eine nicht zu vernachlässigende Wechselwirkung mit der Oberfläche ein. Daher ist ihre Bindung zur Oberfläche stärker als dies aufgrund reiner Coulombscher Wechselwirkungen der Fall wäre, sie bilden die sogenannte innere Helmholtz-Schicht.

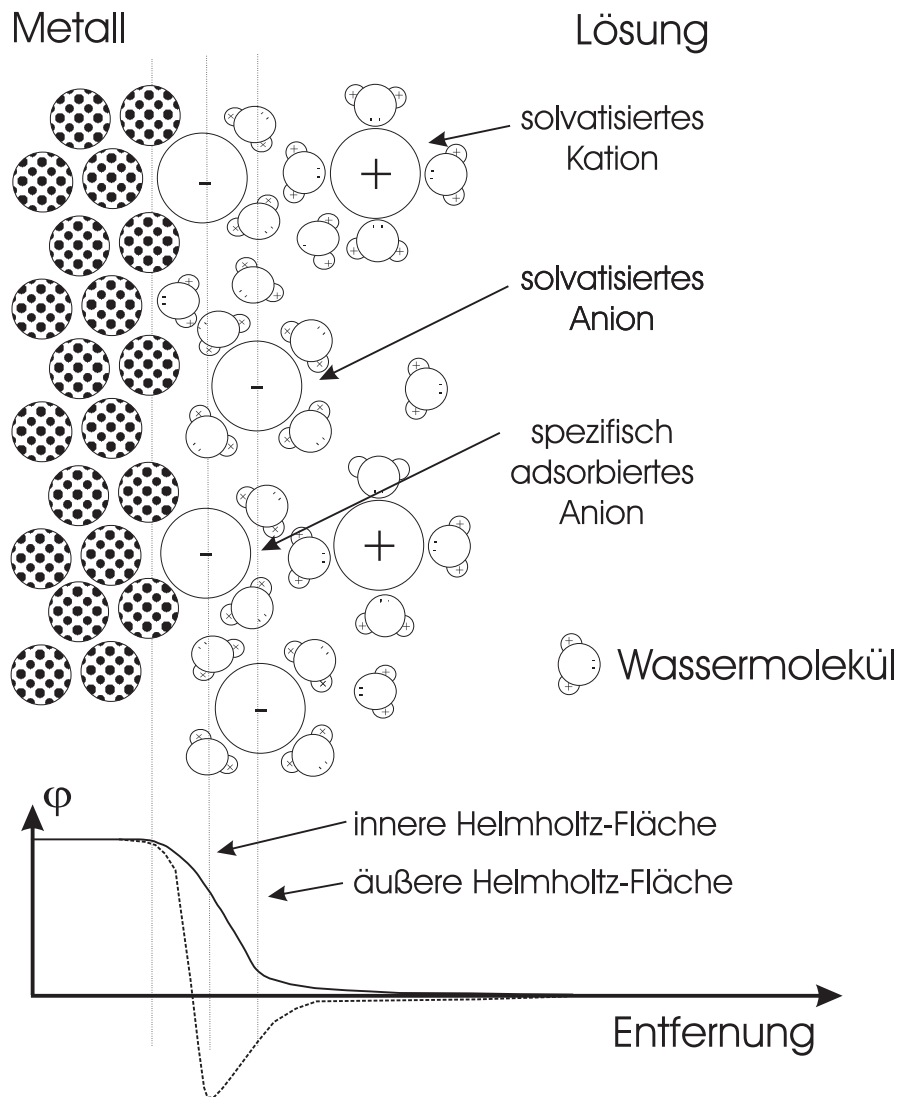


Abbildung 2.1: Modell der elektrochemischen Doppelschicht und Potentialverteilung im Doppelschichtbereich in Gegenwart (gestrichelte Linie) und in Abwesenheit (durchgezogene Linie) von spezifischer Adsorption von Anionen [18].

2.1.2 Elektrochemische Zugänge

Das Potential einer Elektrode kann nur relativ zu einem Bezugspunkt angegeben werden. Deswegen wird in der Elektrochemie das Potential einer Arbeitselektrode relativ zu einer Bezugs elektrode mit konstantem Potential gemessen, z.B. einer Ag/AgCl-Elektrode. Für elektrochemische Untersuchungen einer bestimmten Phasengrenze werden drei Elektroden benötigt. Die zu untersuchende Phasengrenze bildet dabei die Arbeitselektrode (‘working electrode’, WE). Bei dieser Messanordnung ist es wichtig, den Ohmschen Spannungsabfall zwischen Arbeits- und Bezugs elektrode möglichst gering zu halten. Befindet sich das System im Gleichgewicht, so sind die Fermi-Niveaus des Metalls und der Lösung gleich [18]. Dieses Gleichgewicht kann durch die Vorgabe eines Elektrodenpotentials, welches das Fermi-Niveau des Metalls verändert, von außen gestört werden. Um das Gleichgewicht wiederherzustellen, fließt Strom. Wenn dieser Strom nur die Umladung der Doppelschicht betrifft, spricht man von kapazitivem Strom, treten Ladungsträger durch die Phasengrenzfläche, z.B. bei einer Elektrolyse, spricht man von Faraday-Strom. Beide Stromarten können gleichzeitig auftreten, der kapazitive Strom ist jedoch um Größenordnungen kleiner als der Faraday-Strom.

Im einfachsten Fall wird an einer Phasengrenze in wässriger Lösung ein Potential vorgegeben, an dem keine Reaktion stattfindet. Dieser Bereich liegt in Anwesenheit inerter Ionen unterhalb der Sauerstoffentwicklung und oberhalb der Wasserstoffentwicklung. Solch eine Phasengrenze bezeichnet man auch als ideal polarisierbar, den Potentialbereich nennt man in diesem Fall Potentialfenster. Der Bereich, in dem nur Umladung stattfindet, wird häufig auch als Doppelschichtbereich bezeichnet. Die Polarisation innerhalb dieses Potentialfensters führt zu Veränderungen der elektrochemischen Doppelschicht.

Nach dem GCS-Modell wird die Metallelektrode als perfekter Leiter angesehen und die Verteilung der Ionen an der Phasengrenze mit Hilfe der Elektrostatik und der Statistischen Mechanik berechnet. Demnach fällt die Raumladung in der Lösung (siehe Abb. 2.1) erst linear, dann exponentiell ab. Der Bereich des exponentiellen Abfalls stellt die ‘Diffuse Doppelschicht‘ dar. Ihre Ausdehnung wird durch die Debye-Länge κ definiert. Mit bekanntem Potential ϕ und bei bekannter Oberflächenladungsdichte des Metalls σ und mit dem Plattenabstand d ergibt sich die Doppelschichtkapazität wie folgt:

$$C = \frac{U}{d} = \frac{\sigma}{\phi} = \epsilon\epsilon_0\kappa \quad (2.1)$$

Trägt die Elektrode keine Überschußladung an der Oberfläche, so wird dieses Potential als Ladungsnullpunkt ϕ_{PZC} bezeichnet. Für einen z-z Elektrolyten kann man über die lineare Näherung hinausgehen und einen Ausdruck für die experimentell zugängliche differentielle Kapazität für verdünnte Elektrolyten $C = \partial\sigma / \partial\phi$ aufstellen:

$$C = \epsilon\epsilon_0\kappa \cosh \frac{ze_0(\phi - \phi_{PZC})}{2kT} \quad (2.2)$$

Diese differentielle Kapazität ist unter dem Namen Gouy Chapman Kapazität bekannt. Sie hat ein Minimum am Ladungsnullpunkt und steigt mit der Wurzel der Elektrolytkonzentration an.

In der zyklischen Voltammetrie wird das Elektrodenpotential mit einer konstanten Geschwindigkeit zwischen zwei Umkehrpotentialen zyklisch verändert. Der Strom wird während dieser Änderung aufgezeichnet. Die Strom-Spannungs-Kurve, das zyklische Voltammogramm, ist charakteristisch für die im untersuchten Bereich ablaufenden Prozesse.

Im zyklischen Voltammogramm treten Stromspitzen auf, die verschiedenen Prozessen wie z.B. der Ad-/Desorption von Ionen oder Phasenumwand-

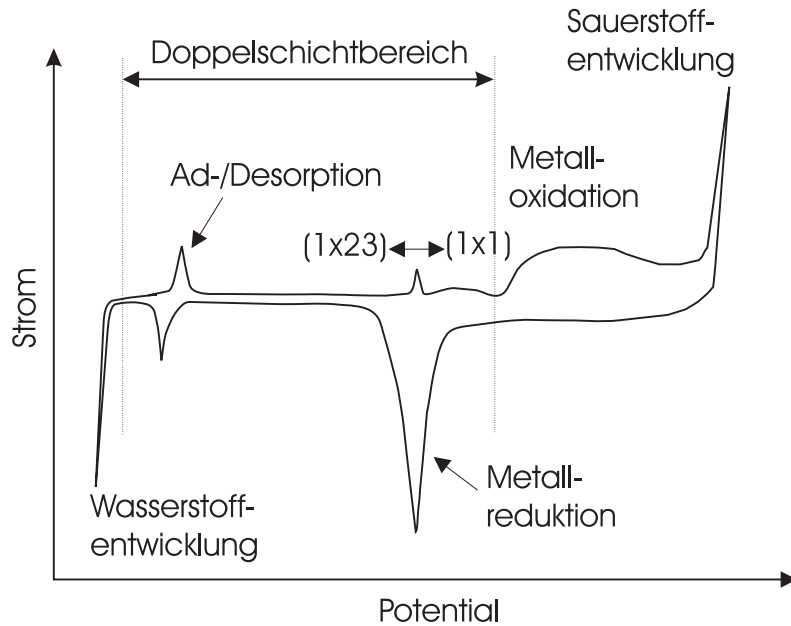


Abbildung 2.2: Prinzipdarstellung eines zyklischen Voltammogramms einer Goldoberfläche mit spezifischer Adsorption.

lungen [19] zugeordnet werden können. Unterschiede zwischen aufeinanderfolgenden Zyklen erlauben Rückschlüsse über den Ablauf der beobachteten Prozesse. Wie in Abb. 2.2 eingezeichnet, beobachtet man bei der Ad- oder Desorption unter Entladung des Adsorbates ein schmales (meist < 50 mV) Strom-Spannungs-Signal. Bei linearem Potentialvorschub kann die bei diesem Vorgang übergehende Ladungsmenge durch Bestimmung der Fläche des Peaks ($\int i dt$) bestimmt werden. Die Schärfe der Ad-/Desorptionspeaks hängt u.a. von der Güte der Oberfläche ab. Zyklische Voltammogramme werden überwiegend zur Untersuchung von Faraday-Prozessen eingesetzt. Sie eignen sich bei entsprechender Meßempfindlichkeit aber auch zur Untersuchung von kapazitiven Prozessen, d.h. von Veränderungen in der elektrolytischen Doppelschicht ohne Ladungsdurchtritt.

2.2 Die Au(111)-Oberfläche

Gold eignet sich sehr gut als Elektrodenmaterial, da es in seiner Handhabung viele Vorteile bietet. Gold ist chemisch sehr inert und wirkt kaum katalytisch. Es ist möglich, durch einfaches Tempern einer Einkristallobersfläche in einer Bunsenbrennerflamme und anschließendes Abkühlen an Luft, Elektroden mit großen Bereichen einer einheitlich geordneten rekonstruierten reproduzierbar herzustellen ('flame annealing' [20]).

2.2.1 Struktur

Die Nomenklatur der Oberflächengitter beruht auf den Miller-Indizes für Kristallflächen. Gold kristallisiert in der kubisch dichtesten Packung ('face centered cubic', fcc). Abb. 2.3 zeigt die (111)-Fläche des fcc-Gitters mit den eingezeichneten Abständen der Goldatome. Die dichtgepackten Richtungen sind mit den Gittergeraden $[hkl]$ bezeichnet, wobei der Vektor $[hkl]$ senkrecht auf der Ebene (hkl) steht.

Kristallflächen - selbst sehr gut präparierte - sind jedoch reale Oberflächen und zeigen noch eine Reihe von Defekten. Daher findet man auf diesen Kristallen Stufen zur nächsthöheren Atomlage, so daß sich Terrassen bilden. Diese schneiden sich bei fcc-Metallen unter einem Winkel von 60° in einer dreifachen Symmetrie. Fehlende oder zusätzliche Atome erzeugen sogenannte 'kink sites'. Häufig werden Schraubversetzungen beobachtet. Ein Teil dieser Defekte ist in Abb. 2.3 illustriert.

Speziell bei der Polarisierung von Einkristallelektroden oder bei der Belegung mit Adsorbaten beobachtet man häufig Rekonstruktion. Unter Rekonstruktion versteht man die Umordnung der Oberflächenatome bezüglich des darunterliegenden Grundgitters des Kristalls. Die Triebkraft ist die Minimie-

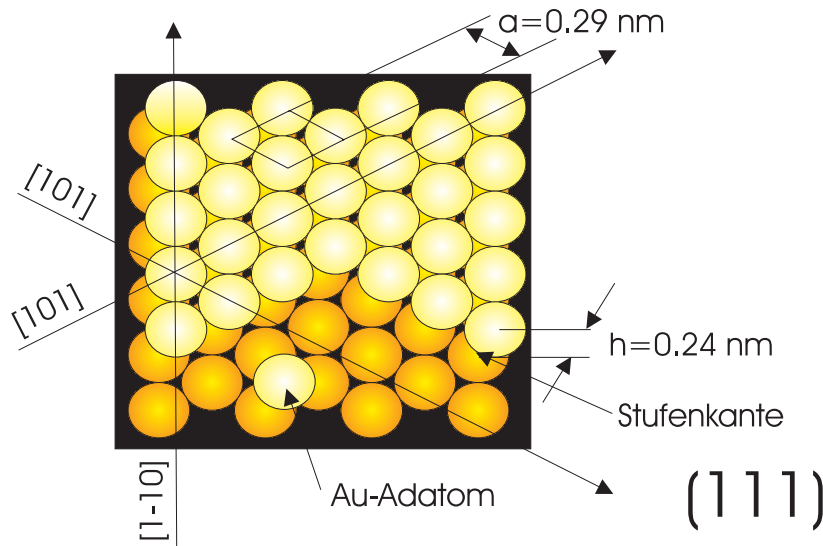


Abbildung 2.3: Das Grundgitter der Au(111) Oberfläche mit eingezeichneten Abständen. Das eingezeichnete Viereck repräsentiert die Einheitszelle. Die Atome der zweiten Lage sind dunkler gezeichnet.

rung der Oberflächenenergie. Selbst die dicht gepackte Au(111)-Kristallfläche weist nach dem Tempern eine um 4.3 % in der [110]-Richtung komprimierte Oberfläche auf [20]. Da jedes 23igste Atom wieder mit dem Grundgitter übereinstimmt, resultiert daraus eine (1×23) -Struktur der rekonstruierten Phase (siehe Kap. 2.2.3). Die Einheitszelle dieser Phase ist in Abb. 2.4 dargestellt. Spezifisch adsorbierte Anionen oder organische Moleküle können die Rekonstruktion auch wieder aufheben [21, 22].

2.2.2 Die polarisierte Oberfläche im Elektrolyten

Eine nach dem Flammentempnern unter Potentialkontrolle bei negativen Potentialen in Kontakt mit dem Elektrolyten gebrachte Goldoberfläche ist rekonstruiert [23]. Die rekonstruierte Fläche weist ein Fischgrätenmuster auf den Terrassen auf. Der potentialabhängige Übergang von der rekonstruier-

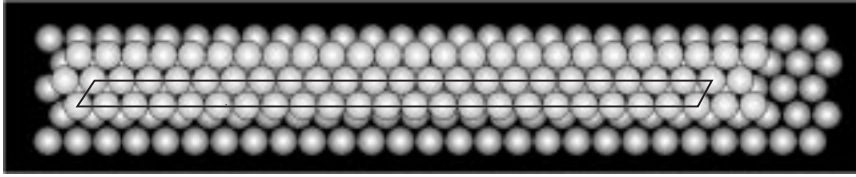


Abbildung 2.4: Die rekonstruierte Phase der Au(111)-Oberfläche mit eingezeichneter Einheitszelle. Die Atome der zweiten Lage sind dunkler gezeichnet.

ten (1×23)-Phase in die unrekonstruierte Phase wurde von Magnussen et al. ausführlich untersucht [23].

Die Aufhebung der Rekonstruktion geschieht über einen Phasenübergang erster Ordnung, d.h. die unrekonstruierte Phase entsteht durch heterogene Keimbildung an Oberflächendefekten und anschließendem Inselwachstum. Dies wurde durch STM-Messungen und zyklische Voltammetrie übereinstimmend beobachtet [23]. Durch diesen Prozeß werden Oberflächenatome auf der Oberfläche freigesetzt, die sich an Stufenkanten anlagern oder monoatomar hohe Inseln auf der Oberfläche bilden. Diese Inseln wandern durch die Diffusion einzelner Au-Atome innerhalb eines Gittergases von Ad-Atomen zu den Stufenkanten. Die Oberflächenmobilität hängt von der Art und Oberflächenkonzentration der im Elektrolyt befindlichen Ionen ab [23].

Bei Potentialen positiver als das Nullladungspotential (ϕ_{PZC}) findet die Adsorption von Anionen statt. Auch diese können im Fall spezifischer Adsorption einen Phasenübergang von einer ungeordneten Ad-Schicht in eine geordnete, mit dem Goldgitter kommensurable Überstruktur vollziehen.

Wenn die Goldelektrode stark anodisch polarisiert wird, wird die Oberfläche oxidiert und es bildet sich Goldoxid [24]. Das erste zyklische Voltammogramm der Goldoxidation wurde von Will und Knorr 1960 veröffentlicht [25]. Für den Mechanismus der Goldoxidation wurde von Schultze und Vetter [26] 1971 vorgeschlagen, daß zunächst auf der Oberfläche nach dem Verlust

zweier Protonen O^{2-} -Ionen adsorbieren, welche anschließend in das Goldgitter eingebaut werden. Dies entspricht einem Platzwechselfvorgang zwischen Gold und Sauerstoff. Dem Platzwechselfvorgang während der Oxidation wird die zentrale Rolle zugeschrieben. Von Conway und Hamelin [27, 28] stammt das derzeit anerkannte komplexe mechanistische Bild der Oxidation einkristalliner Goldoberflächen, auf das im folgenden eingegangen wird:

Als erster Schritt der anodischen Oxidation von Metallen wird die Adsorption von OH auf der Oberfläche angenommen. Der sich anschließende Restrukturierungsprozess auf der Oberfläche wird durch den sogenannten ‘Turnover’-Prozeß der AuOH-Dipole verursacht. Während dieses Platzwechselprozesses gehen weitere Elektronen vom Gold auf das OH über und das Gold-Oxid wird gebildet [28]. Beeinflußt wird dieser Prozeß durch spezifisch adsorbierende Anionen. Die Oxidation der Oberfläche beginnt bereits mit der Adsorption dieser Ionen.

Die Reduktion der Oxidschicht erfolgt im kathodischen Potentialdurchlauf in nur einem Schritt. Nach Durchlaufen eines Oxidations-Reduktions-Zyklus erscheint die Oberfläche aufgeraut. Dies wird als Resultat des Platzwechsel-Prozesses angesehen.

Wird die Au(111)-Elektrode bei genügend negativen Potentialen polarisiert, wird die Neubildung der rekonstruierten Phase beobachtet [23]. Diese führt zu einem Abbau der meisten Inseln auf der aufgerauten Oberfläche sowie zu einem Abbau von Stufenkanten. Die Rekonstruktion wird zu 90 % wiederhergestellt. Einziger Unterschied zu der flammengetemperten rekonstruierten Au(111)-Oberfläche ist der geringere Ordnungsgrad der Modulation (Fischgräte) [23].

2.2.3 Adsorption und Überstrukturen

Adsorption wird in den meisten Fällen durch chemische Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Elektrode hervorgerufen. Man bezeichnet sie dann als Chemisorption. Nur in selteneren Fällen der Physisorption wird die Adsorption durch schwächere van der Waals-Kräfte verursacht. Da an der Phasengrenze immer auch ein Lösungsmittel anwesend ist, muß die Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat und der Oberfläche größer sein als diejenige zwischen Lösungsmittel und der Elektrode. Die Anzahl der adsorbierten Teilchen wird durch den Bedeckungsgrad Θ (siehe Gl. 2.3) definiert, der angibt, welcher Bruchteil der Oberfläche mit Adsorbat bedeckt ist. Die thermodynamische Behandlung der Phasengrenze erlaubt die Angabe eines Oberflächenüberschuß ν_i einer Spezies i pro Fläche an der Phasengrenze. Dieser bezieht sich auf die Konzentration der Teilchen im Elektrolyten.

$$\Theta = \frac{\text{Thiolanzahl}}{\text{Goldatomanzahl}} \quad (2.3)$$

Vor allem gut polarisierbare Anionen adsorbieren sehr leicht bei positivem Elektrodenpotential. Wenn die Ionen noch eine Partialladung tragen, stoßen sie sich lateral gegenseitig ab. Manche Systeme bilden daher regelmäßige Überstrukturen in Abhängigkeit vom angelegten Potential [29]. Durch die Adsorption auf spezifischen Plätzen des Substratgitters werden ebenfalls Überstrukturen gebildet.

Überstrukturen werden nach einem Vorschlag von Wood nach den Regeln der Röntgen-Kristallographie bezeichnet. Der Zusammenhang zwischen Adsorbat-Gitter (Vektoren b_1 und b_2) und Substrat-Oberfläche (Vektoren a_1 und a_2) ist durch das Verhältnis der Längen der Vektoren der jeweiligen Einheitszelle gegeben. Ist die Substrat-Überstruktur gegenüber dem Substratgit-

ter gedreht, so wird der Drehwinkel α angegeben. Die Oberflächenstruktur einer adsorbierten Spezies auf einer [hkl]-Fläche wird daher folgendermaßen bezeichnet:

$$Mh, k, l - \left(\frac{|b_1|}{|a_1|} \times \frac{|b_2|}{|a_2|} \right) - R\alpha \quad (2.4)$$

2.3 Rastertunnelmikroskopie

‘Anfänglich fanden wir den Gedanken, ein Atom über eine Oberfläche zu führen, selbst ein bißchen verrückt. Wenn diese Spitze aber so fein kontrolliert werden kann, daß wir in ein paar Atomabständen darüberfahren und auf Zehntel oder Hundertstel Atomdurchmesser stabil halten können, dann können wir z.B. auch ganz gezielt mit einer groben Spitze in eine Oberfläche reinfahren, sie ganz zart berühren und vielleicht ein Atom herausziehen. Das kann man ja hundertmal versuchen, und irgendwann hat man Glück, und dann funktioniert das Ganze‘. *Gerd Binnig* [30]

Die Rastertunnelmikroskopie wurde 1981 von G. Binnig und H. Rohrer vom IBM-Forschungslabor Rüschlikon publiziert. Die Kombination der Rasterbewegung einer Tunnelsonde mit der gleichzeitigen Erfassung des lokalen Tunnelstroms der Sonde ermöglicht die zweidimensionale Darstellung der Tunnelwahrscheinlichkeit. Diese stimmt bei reinen Oberflächen ziemlich genau mit der Elektronendichte überein und hängt exponentiell vom Abstand zwischen der Oberfläche und der Probe ab, so daß diese Methode ein Bild der Elektronendichte an der Oberfläche der Probe liefert.

Nach einer kurzen Einführung in die theoretische Grundlage des Tunnelprozesses an reinen (Kap. 2.3.1) und an adsorbatbedeckten Oberflächen in Kapitel 2.3.2 soll anschließend auf die Methodik der Rastertunnelmikroskopie im Elektrolyten näher eingegangen werden (Kapitel 2.3.3). Dabei wird insbesondere die Geometrie am Tunnelkontakt, d.h. der Einfluß der Spitze als vierte Elektrode in Betracht gezogen (siehe z.B. die Übersichtsartikel [31, 32, 33]).

2.3.1 Der Tunnelprozess

Elektronen können eine Potentialbarriere zwischen zwei elektrisch leitenden Elektroden mit geringem Abstand zueinander durchtunneln. Diesen quantenmechanischen Effekt macht man sich bei der Rastertunnelmikroskopie zunutze. Durch das Anlegen eines Potentials zwischen den leitenden Elektroden (U_t) kann diesen Elektronen eine Vorzugsrichtung gegeben werden und es ist aufgrund des Tunneleffektes ein Stromfluß (I_t) möglich. In der Rastertunnelmikroskopie wird daher eine, im Idealfall atomar scharfe, metallische Spitze im Abstand von einigen Ångström zeilenförmig über eine leitende Oberfläche gerastert. Durch die Verwendung von Piezokeramik kann diese Spitze sehr exakt lateral und vertikal über der Oberfläche bewegt werden. Es kann entweder der Tunnelstrom direkt ('constant height mode') oder aber die an den Piezoaktuatoren angelegte Spannung ('constant current mode') ausgewertet werden. Durch die Messung der Fläche konstanter Tunnelwahrscheinlichkeit erhält man bei einheitlichem Probenmaterial ein exaktes Abbild der Oberflächentopografie, bis zur atomar lateralen Auflösung. Aufgrund der exponentiellen Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms ist es auch möglich, kleinste Höhenunterschiede der Oberfläche, bis hin zur atomaren Korrugation, zu detektieren.

Abb. 2.5 zeigt schematisch die energetischen Verhältnisse zwischen zwei metallischen Leitern im Tunnelkontakt. Durch Anlegen einer Spannung an beide Elektroden wird ihnen eine zusätzliche Potentialdifferenz aufgezwungen. Dabei verschieben sich die Energiebänder gegeneinander um den Betrag U_t . Der Tunnelstrom fließt immer von der negativ polarisierten in die positiv polarisierte Elektrode. Die Intensität der Tunnelstromdichte I_t hängt, neben U_t , von der Barrierenhöhe ϕ_i , also dem Energieunterschied der beiden Fermi-Niveaus von Probe und Spitze, sowie vom Abstand d_t der beiden zueinander, ab. Dies entspricht dem von Simmons aus der zeitunabhängigen Schrödingergleichung abgeleiteten Ansatz [34]. Die Annahme einer trapezoidalen Potentialbarriere mit der Barrierenhöhe ϕ_i sowie die Annahme planparalleler Elektroden vereinfacht die Beschreibung der Verhältnisse am Tunnelkontakt stark. Für den Fall kleiner Tunnelspannungen gibt der von Simmons abgeleitete Ausdruck (Gl. 2.5) die charakteristische - und für die praktische Anwendung enorm wichtige - exponentielle Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms wieder (e_0 : Elementarladung; m_e : Masse des Elektrons; κ : inverse Abklinglänge der Wellenfunktion; h : Planksches Wirkungsquantum):

$$I_t = \frac{e_0^2 \kappa}{2\pi h d_t} e^{-\kappa d_t} \quad (2.5)$$

mit

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m_e}}{\frac{h}{2\pi}} \sqrt{\phi_i} \quad (2.6)$$

Die von Bardeen [35] entwickelte störungstheoretische Behandlung für planare Elektrodenkontakte wurde von Tersoff und Hamann [36] auf die unterschiedlichen Geometrien von Spitze und Probe erweitert. Es wurde gezeigt, daß der Tunnelstrom der lokalen Oberflächenzustandsdichte ('local density of states', LDOS) an der Position der Spitze proportional ist. Das abgerasterte

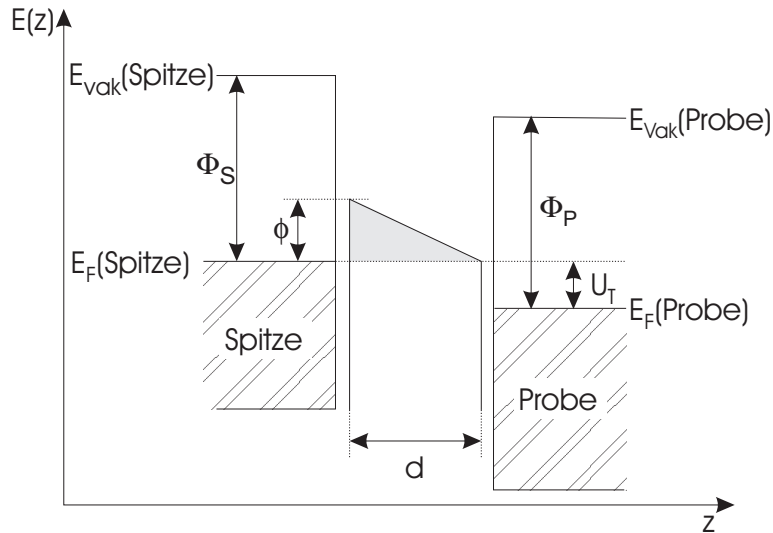


Abbildung 2.5: Energetische Verhältnisse zwischen Spitze und Probe (ϕ : Barrierenhöhe; Φ : Austrittsarbeit; E_F : Fermienergie; U_t : Tunnelspannung).

Bild stellt also die Fläche konstanter Tunnelwahrscheinlichkeit dar, die bei reinen Oberflächen mit der Topographie der Elektrode übereinstimmt.

2.3.2 Die Abbildung von Adsorbatschichten

Die Abbildung organischer und biologischer Moleküle auf einer leitenden Oberfläche wurde an vielfältigen Beispielen gezeigt (siehe auch Kap. 2.4.2). Bei diesen Molekülen handelt es sich um Isolatoren. Sie stellen also einen Teil der Tunnelbarriere dar und werden im STM z.T. molekular abgebildet. Trotz einer ganzen Reihe von Modellen [37, 38, 39, 40] ist noch nicht geklärt, welche elektronische Information zur Abbildung von Adsorbatschichten im STM führt.

Die STM-Abbildung wird sowohl durch die Natur des Adsorbates, den Adsorptionsplatz und auch durch Adsorbat induzierte Rekonstruktion beeinflusst. Für den Fall, daß die Moleküle laterale Wechselwirkungen aufwei-

sen, spielt ebenfalls der Bedeckungsgrad eine Rolle. Darüber hinaus wird der Kontrast durch die Spitze beeinflusst. So kann eine von der Spitze ausgehende Kraft die Moleküle deformieren und dadurch die Eigenenergieniveaus verschieben.

Reproduzierbar lassen sich jedoch eine ganze Reihe von Molekülen mit dem STM abbilden und einzelne funktionelle Gruppen voneinander unterscheiden. Adsorbierte Kohlenwasserstoffketten erscheinen auf hochorientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG) ‘dunkler‘ (weniger Tunnelstrom), als funktionelle Gruppen (SH oder Cl). In manchen Fällen ist die Form der Grenzorbitale im STM-Bild erkennbar. Energetisch betrachtet liegen (siehe Abb. 2.6) HOMO (‘highest occupied molecular orbital‘, HOMO) und LUMO (‘lowest molecular orbital‘, LUMO) adsorbierter organischer Moleküle mehrere Elektronenvolt entfernt vom Fermi-Niveau des Substrats und der Spitze [41]. Zwischen HOMO und LUMO besteht bei diesen Molekülen eine Energiedifferenz von einigen eV.

Es wurden mehrere theoretische Ansätze zur Abbildung organischer Moleküle im Tunnelspalt erarbeitet. Spong et al. [42] schlagen vor, daß das adsorbierte Molekül eine lokale Verzerrung der Barriere hervorruft und dadurch abgebildet wird. Durch den kleinen Abstand zwischen Spitze und Probe ist die effektive Barrierenhöhe ϕ viel niedriger als die Elektronenaustrittsarbeit Φ des Substrates. Letztere wird durch das Dipolmoment bzw. die Polarisierbarkeit der Adsorbatmoleküle stark beeinflusst. Lang und Mitarbeiter schlagen vor, daß der Tunnelkontrast durch die Teilnahme des Adsorbates an der LDOS (‘local density of state‘, LDOS) am Fermi-Niveau resultiert [43]. Da der Anteil des Adsorbates an der LDOS normalerweise sehr klein ist (ca. 1%), wird der Großteil der elektronischen Wellenfunktion des Adsorbates aus der Oberfläche herausgedrückt und erscheint in starkem Kontrast bezüglich der

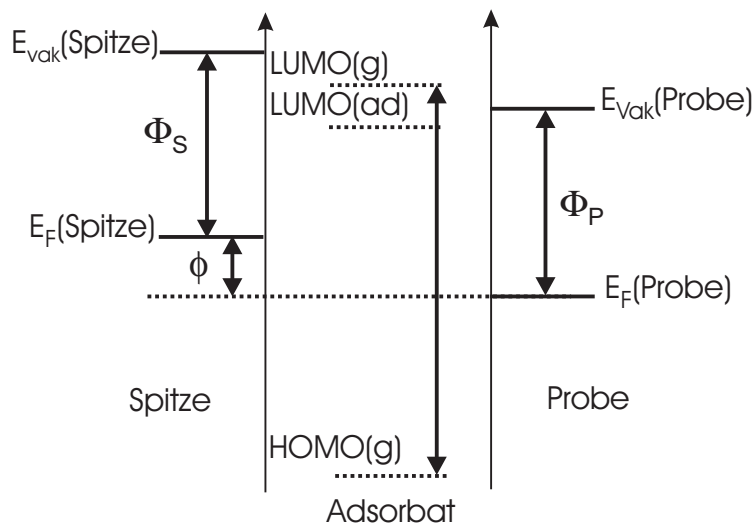


Abbildung 2.6: Energetische Verhältnisse zwischen Spitze und Probe in Anwesenheit organischer Moleküle im Tunnelspalt. (ϕ : Barrierenhöhe; Φ : Austrittsarbeit; E_F : Fermienergie; U_T : Tunnelspannung)

Oberfläche.

Trotz der Unsicherheiten bezüglich des Tunnelprozesses, wurden eine Vielzahl STM-Bilder simuliert (siehe Übersichtsartikel [43]). Die Berechnungen erfordern einen hohen Arbeitsaufwand, so daß eine ab initio Hartree-Fock Berechnung von HOPG STM-Bildern erst kürzlich vorgestellt werden konnte [38]. Auf diesen Modellen aufbauend wird versucht, Wechselwirkungen und chemische Reaktivität von Adsorbaten anhand von Rastertunnelbildern aufzuklären. Ein großes Ziel hierbei ist die Identifikation funktioneller Gruppen anhand ihres Tunnelkontrastes. Ein erster empirisch systematischer Ansatz wurde von Cyr et al. [44] vorgestellt. Demnach zeigt die Schwefelgruppe eines auf HOPG adsorbierten Thiols an Luft eine etwa dreifache Tunnelwahrscheinlichkeit als die Kohlenwasserstoffketten. Einen Zusammenhang zwischen dem Tunnelkontrast von Wasserstoffbrückenbindungen und der Scanrichtung fanden Sowerby und Mitarbeiter [45] in physisorbierten Systemen.

2.3.3 Rastertunnelmikroskopie an der elektrochemischen Phasengrenze

Die Untersuchung von elektrochemischen Vorgängen an Elektrodenoberflächen mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie erfordert die Verwendung speziell konstruierter Zellen sowie eine Anpassung der Apparatur an die besonderen Bedingungen.

Zusätzlich zu den in einer klassischen elektrochemischen Zelle (siehe Kap. 2.1.2) verwendeten Dreielektrodenteknik, stellt die, beim in situ Betrieb eines Rastertunnelmikroskops in einer elektrochemischen Zelle, eingesetzte Spitze eine vierte Elektrode dar, an der elektrochemische Prozesse ablaufen können.

Diese Vier-Elektroden-Anordnung wird über einen Bipotentiostaten gesteuert, wobei das Potential der Arbeitselektrode und der Spitze gegen die Referenzelektrode unabhängig voneinander kontrolliert werden kann. Dadurch wird automatisch die Tunnelspannung ($E_{Spitze} - E_{Probe}$) festgelegt. Der während elektrochemischer Reaktionen fließende Faradaysche Strom überlagert den Tunnelstrom. Da diese Ströme nicht voneinander getrennt werden können, muß, um ein optimales Messergebnis zu erhalten, der Faradaysche Strom so gering wie möglich gehalten werden. Zum einen geschieht dies durch die Auswahl eines geeigneten Spitzenmaterials, das in den beobachteten Potentialbereichen eine ideal polarisierbare Elektrode darstellt. Zum anderen werden noch auftretende Faradaysche Ströme weitgehend minimiert, wenn die Spitze bis auf das vorderste Ende (Fläche = 10^{-4} cm²) mit einer Isolationschicht überzogen wird. Isolierte Tunnelspitzen weisen bei einem Potential im idealen polarisierbaren Potentialbereich noch einen Stromrauschen von 1-3 % des Tunnelstroms auf.

Durch das an der Spitze anliegende Potential wird ein elektrostatisches

Feld erzeugt. Dies kann zu einer lokalen Verarmung oder Anhäufung von Ionen oder Dipolen an der Grenzfläche unter der Spitze führen. Daher muß mit einer möglichst geringen Spannung U_t gemessen werden.

Untersuchungen verschiedener Modell-Systeme durch ‘distance tunneling spectroscopy‘ (DTS) und ‘voltage tunneling spectroscopy‘ (VTS) führen zu dem Schluß, daß der Tunnelmechanismus elektrochemischer STM-Untersuchungen über mehrere Zwischenzustände verläuft. Diese hängen mit der Ausbildung geordneter Strukturen von Wasserdipolen in der elektrochemischen Doppelschicht zwischen Spitze und Probe zusammen. Marcus vergleicht den Zusammenhang zwischen Tunnelstrom und Tunnelspannung im Rahmen seiner Theorie mit einer Elektronentransferreaktion und dem entsprechenden Überpotential [46]. Die inverse Region einer Elektronentransferreaktion wurde von Schmickler und Tao mit Hilfe des STM gemessen [47].

Durch die geringe Größe der Zelle sind präzise konzentrationsabhängige Messungen in einem elektrochemischen STM schwierig. Um ein Verdunsten des Elektrolyten zu minimieren, wird die Zelle mit Wasserdampf gesättigtem Argon gespült. Dadurch kann es allerdings zu Verwirbelungen des Elektrolyten und damit zu einer Beeinflussung der Messung kommen. Ferner überlagern sich durch den geringen Abstand von Spitze und Probe die elektrochemischen Doppelschichten.

Eine unzureichende Unterdrückung aller angeführten Prozesse führt dazu, daß rastertunnelmikroskopische Messungen in Lösungen gegenüber Messungen im UHV (‘ultra high vacuum‘, UHV) oder an Luft eine geringere Auflösung, geringere Reproduzierbarkeit und größere Driftprobleme aufweisen. Bei der Abbildung von geordneten Strukturen sind daher Beugungsmethoden wie z. B. LEED (‘low energy electron diffraction‘, LEED) den in situ STM-Messungen an Genauigkeit überlegen, jedoch wird durch die

Überführung in das UHV die elektrochemische Doppelschicht beeinflusst. Die STM-Abbildung im realen Raum läßt aber Defekte wie Stufen oder Schraubversetzungen erkennen. Sowohl dies als auch die extreme Höhenempfindlichkeit, die Höhenunterschiede von einigen Zehntel Ångström sichtbar werden läßt, ist die Stärke der in situ Rastertunnelmikroskopie.

2.4 Schwefelhaltige organische Moleküle auf Au(111)

Mit dem STM lassen sich einzelne Moleküle abbilden. Eine grundsätzliche Voraussetzung für die Abbildung ist, daß die Moleküle immobilisiert auf einer Oberfläche angeordnet sein müssen. Weiterhin darf die Spitze nicht in die Adsorbatschicht eindringen. Dies wird durch einen hohen Tunnelwiderstand (ca. $10^7 \Omega$)- dieser entspricht einem großen Spitze/Probe-Abstand - erreicht. Kleine schwefelhaltige organische Moleküle, die über eine Thiolgruppe eine feste Bindung zu einer Metalloberfläche eingehen können, erfüllen diese Voraussetzung.

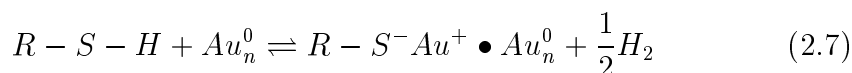
In diesem Abschnitt wird in Kapitel 2.4.1 auf die Bildung von Monoschichten schwefelhaltiger organischer Moleküle, sowie auf deren Eigenschaften und Struktur (siehe Kap. 2.4.2, Kap. 2.4.3) eingegangen. In Kapitel 2.4.4 werden die elektrochemischen Besonderheiten der modifizierten Elektrode erörtert.

2.4.1 Bildung der Schichten

Spontante Bildung der Schichten

Alkanthiole bilden spontan Monoschichten aus, wenn das Substrat für eine gewisse Zeit in eine Lösung der entsprechenden Moleküle getaucht wird [48]. Ebenso können solche Schichten durch Aufdampfen der Moleküle im UHV hergestellt werden [49]. Diese Schichten sind, innerhalb von Domänen, molekular geordnet und werden daher als selbstorganisierte Monoschichten (‘self assembled monolayer’, SAM) bezeichnet. Durch den Einbau unterschiedlicher Substituenten an das Grundgerüst wird die Bildung dieser Schichten gezielt beeinflusst.

Wahrscheinlich bildet sich während der Chemisorption eines Thiols auf Gold das Au(I)-Thiolat. Bei dieser Reaktion handelt es sich um die oxidative Addition der SH-Bindung an die Goldoberfläche und die reduktive Eliminierung des Wasserstoffs [1]:



Die Rekombination der Wasserstoffatome zu H₂-Molekülen an der Metalloberfläche ist ein exothermer Schritt. XPS-Untersuchungen (‘x-ray photoelektron spectroscopy’, XPS) [48] zeigten, daß die Adsorption von Thiolen auf Gold zur Bildung von Thiolaten (R-S⁻) führt. In IR- oder Raman-Spektren adsorbierter Thiole konnte keine S-H-Streckschwingung beobachtet werden [50].

Energetische Betrachtung der Adsorption von Thiolen

Die Grundlage der Bildung von Thiol-Filmen ist in der hohen Affinität der Schwefel-Gruppe zur Goldoberfläche zu sehen.

Sellers et al. [51] haben sowohl die Goldoberfläche als auch Gold-Thiol-Bindungen, sowie die Adsorption ab initio gerechnet und energetisch dargestellt. Im folgenden werden ihre Ergebnisse zusammengefasst. Die Goldoberfläche bietet periodisch energetisch unterschiedliche Adsorptionsplätze. Die dreifach koordinierten Muldenplätze ('threefold hollow sites', fcc) entsprechen in dieser Darstellung 25.2 kJ mol⁻¹ tiefen Senken. Die Maxima entsprechen den energetisch ungünstigeren 'on-top'-Adsorptionsplätzen. Molekulardynamische Simulationen deuten darauf hin, daß Thiole zunächst auf den energetisch ungünstigeren 'on-top'-Plätzen adsorbieren, um anschließend in die günstigeren Muldenplätze überzugehen. Der Wechsel zwischen einem 'on-top' und einem Muldenplatz ist mit einer Änderung des ionischen Charakters des Schwefels in der Au-S-(CH₂)_n-Bindung von -0.7 e⁻ Überschlußladung auf dem Hügel zu einer Überschlußladung von -0.4 e⁻ in der Mulde verbunden. Die Bindung wird kovalenter. Das Schwefelatom im Muldenplatz ist darüber hinaus in der Lage, seine Hybridisierung von sp zu sp³ mit einem Energieunterschied von nur 1.8 kJ mol⁻¹ zu wechseln. Dies ist die Voraussetzung für weitere Platzwechselforgänge, die zu einer Kondensation der aliphatischen Reste führen können. Durch die π-Rückbindung im Muldenplatz kontrahiert die Au-S-(CH₂)_n-Bindung um ca. 0.4 Å.

In der Energiebilanz der Adsorption von Alkylthiolaten auf Gold nach dem oben beschriebenen Mechanismus (siehe Gl. 2.7) aus den folgenden Bindungsenergien ein:

$$\text{RS-H: } 364 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{H}_2: 435 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{RS-Au: } 167 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Nach Gl. 2.7 ist die Reaktion exotherm und mit einem Energiegewinn von 21 kJ mol⁻¹ verbunden. Neuere Messungen [52], die den Physisorptionseinfluß der Alkankette bei der Gesamtadsorption berücksichtigen, ergeben eine

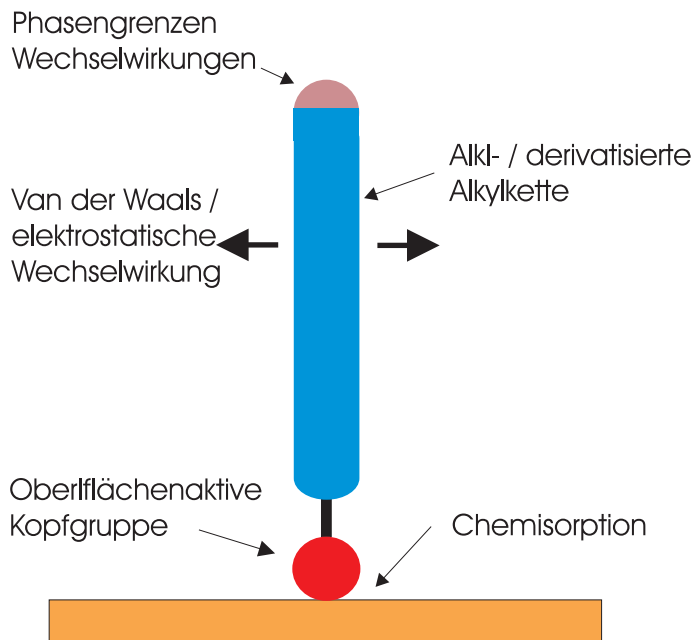


Abbildung 2.7: Die für die Ausbildung einer Thiol-Monolage wesentlichen Wechselwirkungen.

kettenlängenunabhängige Aktivierungsenergie der Chemisorption von 28.8 kJ mol^{-1} .

Kinetik der Schichtbildung

Die Bildung der Schichten wird prinzipiell in zwei Schritte unterteilt. Im ersten Schritt erfolgt die ungeordnete Adsorption der Thiole an die Oberfläche und im zweiten, langsameren Schritt ordnen sich die Moleküle innerhalb von Stunden auf der Oberfläche [53].

Abb. 2.7 gibt einen Überblick über die bei der Ausbildung einer geordneten Thiolmonolage eine Rolle spielenden Kräfte und Wechselwirkungen.

Die Kinetik der Adsorption von Thiolen wurde mit einer Reihe von Methoden untersucht [5]. Diese kamen zu dem Ergebnis, daß die Adsorption aus der Gasphase durch eine Langmuir-Adsorptionskinetik gekennzeichnet

ist. Die Geschwindigkeit der Adsorption ist abhängig von der Kettenlänge, jedoch innerhalb einer Minute abgeschlossen [53, 8, 54]. Blanchard et al. berechneten aus ihren QCM-Messungen (‘quarz crystal microbalance‘, QCM) an Entropieänderung bei der Adsorption ($\Delta S_{ads} = -201.6 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$). Dieser spielt in der Betrachtung der freien Adsorptionsenthalpie eine entscheidende Rolle. Die Wirkung des Lösungsmittels und die Solvatation des Thiols haben daher ebenfalls einen großen Einfluß auf die spontante Adsorption der Thiole [8].

Auf die Ausbildung der Ordnung spielt der Einfluß des Lösungsmittels ebenfalls eine große Rolle. Triebkraft für die Kristallisation der Kohlenwasserstoffketten ist neben den schwachen van der Waals-Wechselwirkungen die stark hydrophobe Wechselwirkung. Porter et al. [55] stellten schon 1987 IR-Studien und ellipsometrische Messungen der Adsorption von Thiolen unterschiedlicher Kettenlänge an Gold vor, die darauf hinweisen.

Die Kinetik, mit der sich die Ordnung der Monolage einstellt, wird durch verschiedene funktionelle Gruppen [1] sowie unterschiedliche Isomerisierung [56] der Thiole aufgrund zusätzlicher intramolekularer Wechselwirkungen beeinflusst.

Während der Adsorption von Butanthiol wird von Poirier et al. [57] bei niedrigen Bedeckungsgraden die Ausbildung einer zweidimensionalen ‘flüssigen‘ Phase im UHV mit dem STM beobachtet. Ebenfalls werden ‘pits‘, also Fehlstellen in der Adsorbatschicht beobachtet, die mit der Zeit einen Oswald-Reifungs-Prozeß durchlaufen und schließlich koaleszieren. Durch Molekulardynamiksimulationen gelangen Bhatia et al. [49] zu dem Schluß, daß bei Raumtemperatur ein Phasenübergang durch eine Wanderung der Thiole (C_8) zwischen einem Nächsten-Nachbarn-Platz (‘next neighbour‘, NN) zu einem NNN-Platz (‘next nearest neighbour‘, NNN) möglich ist, und daß diese Mo-

bilität die Einstellung der Ordnung erst ermöglicht.

Resultierend aus der Aufhebung der Rekonstruktion durch die Adsorption der Thiole werden überschüssige Goldatome aus der Oberfläche herausgedrückt [57, 58]. Diese Adatome auf der Oberfläche wandern zu den Kanten der Stufen. Da die Adsorption im UHV ebenfalls bevorzugt an den Doppelreihen der rekonstruierten Phase abläuft, hat die Struktur der Fischgrätenrekonstruktion einen Einfluß auf die endgültige mesoskopische Struktur der Monolage [57, 58, 3].

Yamada et al. beobachteten in situ mit dem STM die Bildung einer Ordnung einer Monoschicht aus Decanthiol auf Au(111) in Hexan [59]. Auch hier wird derselbe Mechanismus wie in den vorhergehenden UHV-Experimenten beobachtet.

Die Adsorption von Thiolen unterschiedlicher Kettenlänge ($n_c=2-8$) aus wässriger alkalischer Lösung an Quecksilber wurden von White et al. [60] elektrochemisch untersucht. Dabei beobachtete er zwei Wellen im zyklischen Voltammogramm. Dies deutet darauf hin, daß die Bildung einer Monoschicht zwei energetisch getrennte chemische Schwellen durchläuft.

Die freie Bildungsenthalpie der Adsorption aus wässriger Lösung wird mit ca. -42 kJ mol^{-1} angegeben. Hierbei liefert die hydrophobe Wechselwirkung der Kohlenwasserstoffkette einen großen Beitrag zur Stabilität der Monoschicht.

2.4.2 Struktur der modifizierten Goldoberfläche

2D Struktur der Monoschicht

Kräfte, die zur Struktur der Monoschichten führen, können in drei Klassen eingeteilt werden: Die Wechselwirkung zwischen den Schwefel-Gruppen und

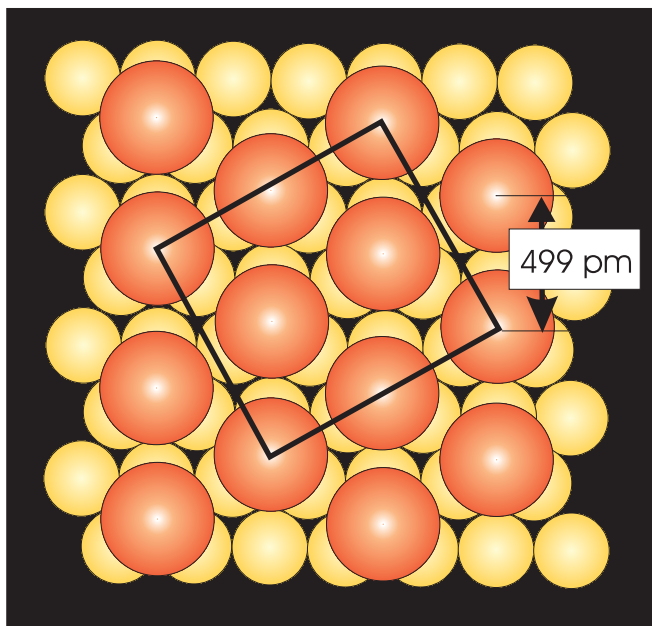


Abbildung 2.8: $c(4 \times 2)$ -Übergitter einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur.

den bevorzugten Adsorptionsplätzen der Goldoberfläche, Kräfte zwischen den Ketten und den funktionellen Gruppen der solvatisierten Moleküle. Wechselwirkungen der Alkanketten oder funktionellen Gruppen an der Phasengrenze. Das Gleichgewicht zwischen diesen Kräften bestimmt das molekulare Packungsverhalten (siehe Abb. 2.7).

Porter et al. [9] waren die ersten, die durch STM-Untersuchungen einen Strukturvorschlag für eine Monoschicht $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{-S}$ auf $\text{Au}(111)$ erbrachten. Die molekular aufgelösten Aufnahmen lassen den Schluß zu, daß die Thiomoleküle sich in einer hexagonalen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur anordnen. Spätere Untersuchungen [61, 62, 63] zeigen ebenfalls die von einer $c(4 \times 2)$ -Überstruktur überlagerte hexagonale $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur. Die in Abb. 2.8 dargestellte $c(4 \times 2)$ -Struktur hat eine dreifache Orientierungssymmetrie gegenüber dem Substrat-Gitter. Daher kommt es zur Ausbildung von Domänen, die eine Größe von 50 bis 150 Å aufweisen [3, 64]. Für die

Adsorption von Thiolen auf Ag(111) wurde die $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R10.9^\circ$ -Überstruktur gefunden [65]. Substituenten in den Alkanketten können eine Störung der Struktur bewirken [66]. Für die Adsorption von Dithiolen z.B. auf einer Au(111) Fläche wurden Honigwabenstrukturen beobachtet [67]. Systematische Studien des Zusammenhanges zwischen der Struktur der Thiole und der zweidimensionalen Struktur der Adsorbatschicht wurden von Butt et al. [63] vorgestellt.

Häufig wird die Ausbildung einer gestreiften Struktur der Adsorbatschichten beobachtet. Diese sogenannte ‘pin striped’ $p \times \sqrt{3}$ -Struktur weist eine geringere Dichte als die $c(4 \times 2)$ -Struktur auf. Es ist daher wahrscheinlich, daß diese ‘Nadelstreifen’-Struktur durch Desorption [68] während des Temperprozesses [69] verursacht wird. Es fanden sich ebenfalls Strukturabhängigkeiten der $p \times \sqrt{3}$ -Struktur von der Kettenlänge der Thiole [70]. ‘Nadelstreifen’-Strukturen konnte von Kang und Rowntree molekular mit dem STM aufgelöst werden [71].

Durch einen Druck von 80 nN mit einer AFM-Spitze (‘atomic force microscopy’, AFM) konnte ein Übergang des hexagonalen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Gitters in das $c(4 \times 2)$ -Übergitter induziert werden [72]. Diese molekular aufgelösten Platzwechselforgänge lassen den Schluß zu, daß die van der Waals-Wechselwirkungen der Alkanketten die Ordnung der Monolagen und damit die Platzwechselforgänge auslösen können.

3D Aufbau der modifizierten Grenzfläche

Die Struktur und die Bildung von selbstorganisierenden Monoschichten wurde von Ulmann [1] in einem Übersichtsartikel zusammengefasst. Abb. 2.9 zeigt eine Darstellung der Kristallstruktur von Alkanthiolen [51]. Für Decanthiol wurde mit quantenmechanischen Methoden die Einheitszelle sowie die

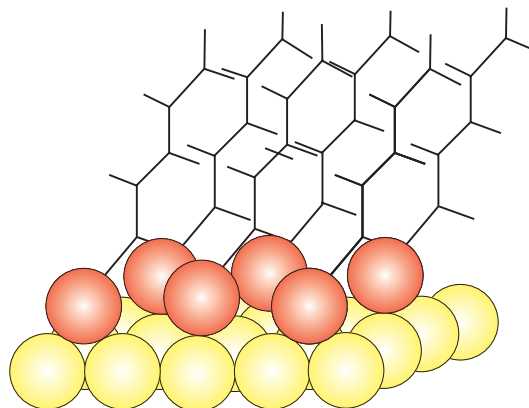


Abbildung 2.9: Ansicht der Anordnung der Alkylketten adsorbierter Thiole einer MM2-Kraftfeld-Minimierung aus [51].

‘Kristallstruktur‘ der Kohlenwasserstoffketten berechnet [73]. Mit Hilfe von FT-IR-Messungen (‘fourier transformed infrared spectroscopy‘, FT-IR) wurde die Kettenorientierung bei verzweigten Thiolen [74] und bei gemischten Monoschichten [75] gemessen. Diese Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß die Verwendung verzweigter Thiole eine Erniedrigung des ‘tilt angles‘ der Alkanketten in Bezug zur Oberflächennormalen zur Folge hat.

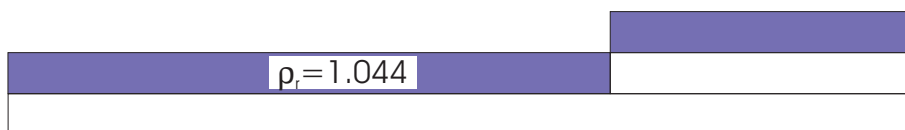
2.4.3 Eigenschaften der neuartigen Phasengrenze

Die Bildung und Dynamik von ‘Löchern‘

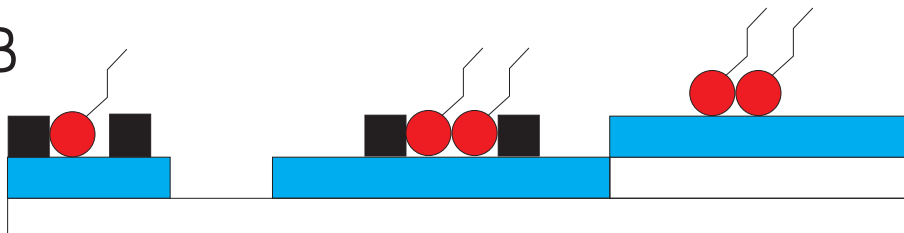
Die Adsorption von Thiolen verursacht Löcher im Substrat, die verschiedenste Arbeitsgruppen beobachteteten [76, 77, 78, 79, 80]. Der Ursprung dieser Löcher war lange Zeit unklar. Als eine mögliche Erklärung wurden ‘pinholes‘, also Defekte in der Adsorbatschicht [76], ungeordnete Domänen der Schicht [79] oder aber Vertiefungen in der obersten Goldatomlage [77, 78] angegeben.

Edinger et al. [78] fanden gelöstes Gold in der Lösung mit AAS (‘atom adsorptions spectroscopy‘, AAS) und Schönberger et al. untersuchten die

A



B



C

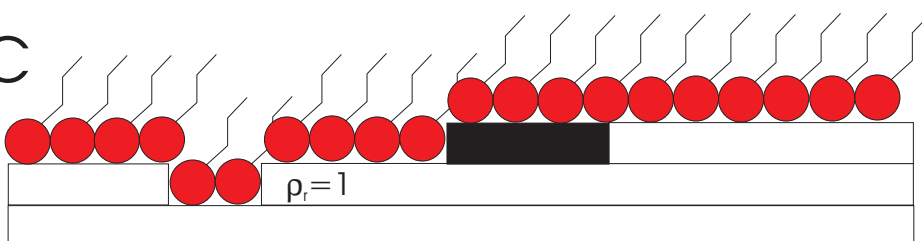


Abbildung 2.10: Modellvorstellung der Bildung von Löchern und Wanderung von Inseln nach der Adsorption von Thiolen nach [57].

Menge von gelöstem Gold systematisch [77]. Die Menge von gelöstem Gold steht in Zusammenhang mit der Anzahl der Löcher. Es werden mehr Löcher beobachtet, wenn sich kurzkettige Thiole hoher Konzentration in der Lösung befinden.

Abb. 2.10 illustriert ein Modell von Poirier [57]. Die Bildung und Wanderung von Löchern erfolgt aufgrund der adsorbatinduzierten Aufhebung der Rekonstruktion.

Die Löcher zeigen während der Beobachtung im STM eine hohe Mobilität [81]. Wird die Temperatur erhöht, heilen die Defekte innerhalb von Stunden aus und man erhält defektfreie Oberflächen der Terrassen [69]. Diese hohe Be-

weglichkeit der Goldatome kommt durch eine Lockerung der Au-AuS(CH₂)-Bindung zustande. Durch die Thiolatbindung wird die Bindung des Goldes zum darunterliegenden Gitter geschwächt. Erhöhte Oberflächenmobilität wird ebenfalls bei der spezifischen Adsorption von Chloridionen beobachtet [23].

2.4.4 Elektrochemie der modifizierten Grenzfläche

Durch die Verankerung von organischen Molekülen auf der Goldoberfläche wird eine modifizierte Elektrode geschaffen. Die Wahl geeigneter Substituenten bietet die Möglichkeit, Eigenschaften der Elektrode maßzuschneidern. Sind die funktionellen Gruppen der derivatisierten Alkanketten in der Lage, Moleküle aufzunehmen, so läßt sich dies mit Hilfe von elektrochemischen Methoden nachweisen [82]. So gelang die Detektion von Nucleinsäuren mit zyklischen Voltammogrammen an einer mit Carboxylat modifizierten Oberfläche [4].

Der Film verhält sich hierbei wie ein zusätzlich in die Phasengrenzfläche eingebrachter Kondensator. Der Potentialabfall sowie die geometrischen Verhältnisse an dieser Phasengrenze werden in Abb. 2.11 illustriert. Die Gesamtkapazität setzt sich aus der Kapazität des Films C_{Film} und der Gouy-Chapmann Kapazität C_{GC} zusammen [83]:

$$\frac{1}{C_{total}} = \frac{1}{C_{Film}} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (2.8)$$

Man beobachtet daher, durch den Austausch des Dielektrikums, bei einer mit Thiol bedeckten Oberfläche eine Erniedrigung der differentiellen Kapazität [84]. Weiterhin können Reaktionen an den terminalen, dem Elektrolyten zugewandten Gruppen [85] durch die Messung der differentiellen Kapazität

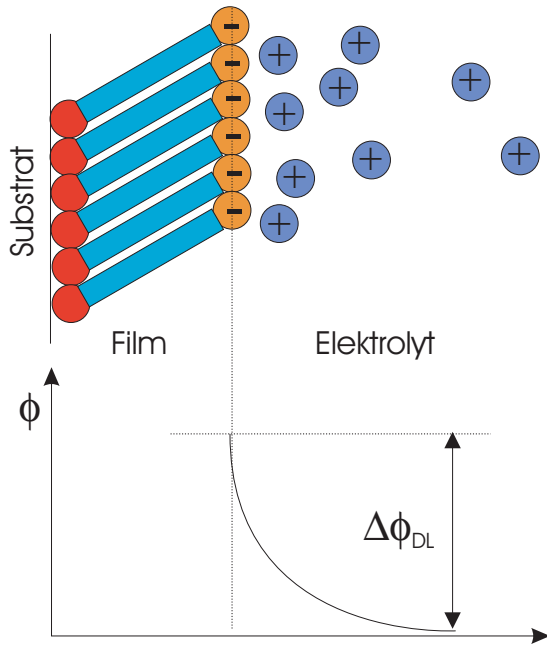


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung des Potentialabfalls $\Delta\phi_{DL}$ an einer mit Thiol bedeckten Elektrode.

oder der Impedanz der Phasengrenze nachgewiesen werden [86, 87, 88, 89, 90, 91]. Kane et al. zeigten durch Messungen der differentiellen Kapazität den Effekt der Komplexbildung einer Ω -Mercaptoundecano-Sulfonat-Monolage mit Pb(II)-Ionen [92].

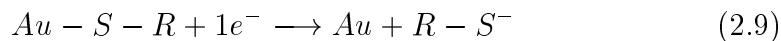
Der Ladungstransfer durch die Schicht

Die mit organischen Molekülen bedeckte Oberfläche zeigt gegenüber der freien Oberfläche eine Inhibierung des Elektronentransfers [93, 94, 7, 95, 96, 97, 98, 99] und unterdrückt daher die Korrosion des Substrates. Ein theoretischer Ansatz für den Ladungstransfer an einer teilweise blockierten Oberfläche wurde von Tessier et al. [100] vorgestellt. Enthält eine Schicht ionische Substituenten so kann der Ionentransfer für eine Sorte begünstigt und somit eine Selektivität für eine bestimmte Ionensorte hergestellt werden [87, 101, 91].

Der elektrochemische Stabilitätsbereich

Der elektrochemische Stabilitätsbereich einer Thiolemonolage wird begrenzt durch die oxidative Desorption ('oxidative desorption', OD) sowie die reduktive Desorption ('reduktive desorption', RD) der Monolage.

Porter et al. stellten eine systematische Untersuchung der elektrochemischen Desorption von Alkanmonolagen an polykristallinen Gold Oberflächen vor [102]. Aus ihnen geht hervor, daß die reduktive Desorption abhängig von der Kettenlänge der Alkane ist. Aus der Untersuchung der Ladung und des Bedeckungsgrades geht hervor, daß pro adsorbiertes Thiol während der reduktiven Desorption ein Elektron durch die Phasengrenzfläche tritt (siehe Gl. 2.9).



Mit SERS ('surface enhanced Raman spectroscopy', SERS) wurde die Auswirkung der Desorption auf die räumliche Anordnung aromatischer Thiole untersucht [103]. Während der Desorption wird beobachtet, daß sich die aromatischen Moleküle flach auf die Elektrodenoberfläche legen. Mithilfe von in situ STM-Messungen [104] wurde gezeigt, daß durch die Desorption der Thiole die Morphologie der Goldoberfläche drastisch verändert wird.

Fawcett et al. [10] untersuchten die Desorption sowie die Readsorption von Mercaptoethansulfonat. Spontan adsorbiertes Thiol desorbiert nach diesen Untersuchungen bei negativeren Potentialen als unter elektrochemischer Kontrolle readsorbiertes Thiol. Dabei wird ebenfalls eine irreversible Veränderung der Goldoberfläche nach der Desorption der Monolage beobachtet.

In den Untersuchungen zur oxidativen Desorption einer Thiolmonolage

wird beobachtet, daß die Desorption mit der Oxidation der Goldmonolage einhergeht [103, 102, 10]. Bei der oxidativen Desorption wird eine Ladung gemessen, der 12 übergehende Elektronen pro adsorbiertem Thiol entsprechen. Diese hohe Anzahl von Elektronen läßt auf einen noch nicht vollständig geklärten komplexen Desorptions-Mechanismus schließen, der mit der weitgehenden Oxidation der Thiolgruppen verbunden ist.

