

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Die spontane Adsorption von DMPS auf Au(111)

4.1.1 Die Komplexierung von Gold(III) mit DMPS in Abhängigkeit vom pH-Wert

Durch quantenmechanische Berechnungen wurde die optimale Geometrie des DMPS-Moleküls bestimmt. Diese Berechnungen wurden mit Gaussian 94 und einem 6-31 G** Basissatz durchgeführt. Abb. 4.1 zeigt die Struktur eines neutralen DMPS-Moleküls. Um die relative Energie dieser Konformation zu bestimmen, wurden mit dieser optimierten Geometrie und Hyperchem 5 MM2-Berechnungen durchgeführt. Durch sukzessive Drehung der C-C Bindung zwischen den vicinalen Thiolen und anschließender Berechnung der Energie kann das Konformationsenergie/Winkel-Diagramm für die Drehung aufgezeichnet werden. Daraus folgt, daß für die Rotation dieser C-C Bindung eine Energiebarriere von 11 kJ/mol überwunden werden muß. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß diese Bindung bei Raumtemperatur frei

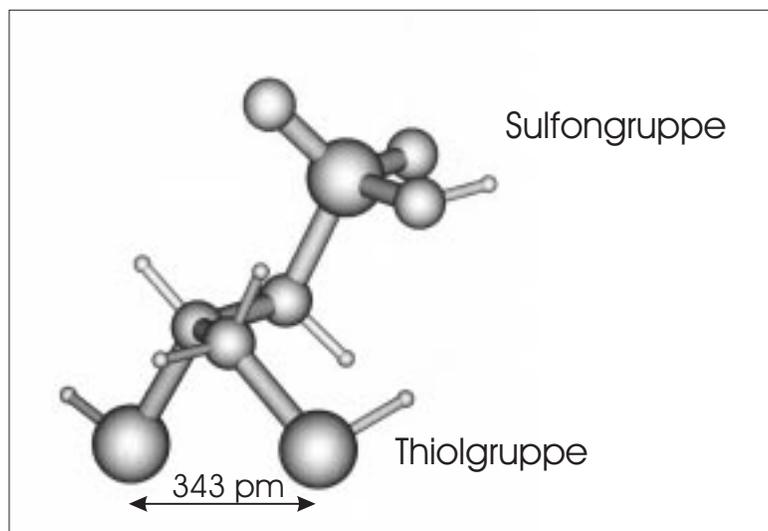
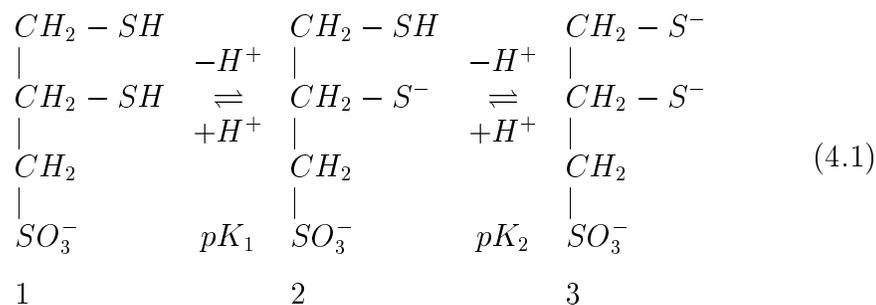


Abbildung 4.1: Neutrales DMPS-Molekül geometrieoptimiert mit Gaussian 94 Basissatz: 6-31 G**.

drehbar ist. Dies wird auch durch die Beobachtung der Bildung von stabilen Chelaten mit Schwermetallen in wässrigen Lösungen bestätigt [106]. Diese ist nur durch die ekliptische Stellung der beiden Thiolgruppen zueinander möglich. Im energetischen Minimum beträgt der Abstand zwischen den beiden Thiolgruppen eines DMPS-Moleküls 3.47 \AA .

Bei steigendem pH-Wert gibt DMPS sukzessive die aziden Protonen der Thiolgruppen, wie aus Gl. 4.1 ersichtlich wird, ab [107]:



Durch potentiometrische und H^1 -NMR-Messungen bestimmten A. P. Arnold et al. [106] die Säurekonstanten $pK_1=8.69 \pm 0.01$ und $pK_2=11,4 \pm$

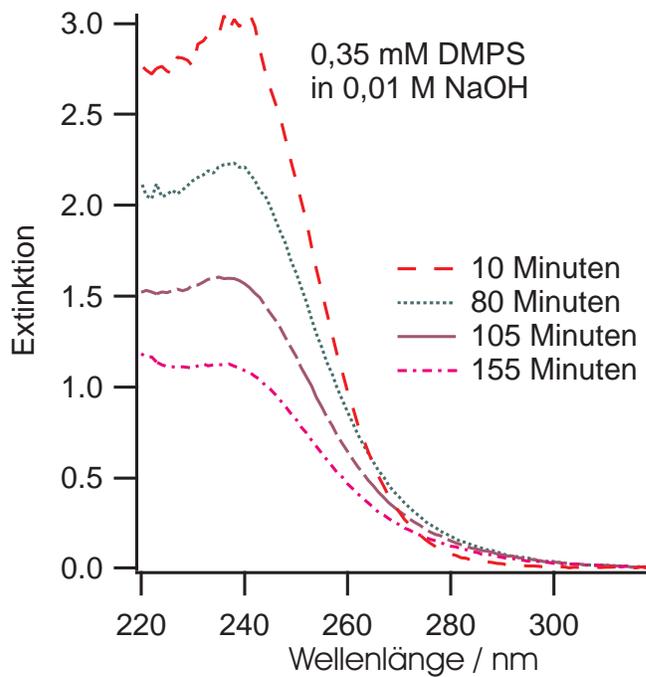


Abbildung 4.2: Zeitliche Abnahme der Extinktion einer DMPS-Lösung (pH=12) an Luft.

0.02. Mit diesen Werten wurde berechnet, daß DMPS bei $\text{pH} > 9$ vollständig dissoziiert vorliegt. In wässriger Lösung ist DMPS, wie alle Thiole, oxidationsempfindlich. Durch die Bildung der Anionen 2 und 3 wird die Oxidation in Luftsauerstoff beschleunigt. Während sich bei einem pH-Wert von 7 bei 20°C die Konzentration der SH-Gruppen innerhalb von 3 Tagen halbiert [108], konnte UV-spektroskopisch die Halbierung der charakteristischen Absorption von DMPS in 0.01 M NaOH (pH=12) in Kontakt mit Luft innerhalb von 2 Stunden beobachtet werden (siehe Abb. 4.2).

DMPS besitzt eine hohe Affinität zu vielen Schwermetallen und bildet mit diesen stabile wasserlösliche Komplexe [14, 13]. Als weiche Lewisbase bevor-

zugt es weiche Lewissäuren bzw. die Metallionen, die unlösliche Sulfide bilden, als Zentralatome. Überwiegend handelt es sich hierbei um Chelate, d.h. um Komplexe, bei denen die Schwermetalle in einer Ringstruktur gebunden sind. Bei der Komplexbildung spielen verschiedene Gleichgewichtsreaktionen eine Rolle, deren Modellierung jedoch nur mit speziellen Algorithmen möglich ist [109]. Diese sich teilweise erst nach 20 Minuten einstellenden Gleichgewichte bedingen u.a. eine starke pH-Abhängigkeit der Chelatbildung. Da die Protonen der Sulfhydrylgruppen nicht mit den Schwermetallionen konkurrieren können [106], werden die Gleichgewichte zur Komplexbildung (Gl 4.2 und Gl 4.3) sehr gut wiedergegeben:



Abb. 4.3 zeigt repräsentativ eine potentiometrische Titration von Tetrachlorgoldsäure mit DMPS. Bei einem pH-Wert von 3.4 sind die beiden Thiolgruppen des DMPS protoniert. Durch die Komplexierung von Goldionen werden die Protonen aus den Sulfhydrylgruppen vollständig verdrängt. Aus Abb. 4.3 A geht hervor, daß DMPS pro komplexiertem Goldion zwei Protonen abgibt. Die Auswertung der Titrations in einem pH-Bereich von 3 bis 5 ergab für die Stöchiometrie der Komplexbildung einen 1:1 Komplex von Gold(III) mit Na-DMPS Gl. 4.4:



Wegen seiner Fähigkeit zur Chelatisierung von Goldionen hat DMPS eine höhere Affinität zu Goldionen als Monothiole. So ist DMPS in der Lage, aus

Aurothiomalaten Gold zu lösen, und die Mercaptobernsteinsäure freizusetzen [15]. Mit Gl. 4.7 läßt sich die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion Gl. 4.2 bestimmen:

$$K = \frac{c(AuDMPS)}{c(Au^{3+}) \times c(DMPS^{3-})} \quad (4.5)$$

Die Konzentration $C(Au^{3+})$ entspricht der in der Lösung vorgelegten Goldionenkonzentration, $c(Au^{3+})$ der Konzentration im Gleichgewicht. Mit der Annahme folgender Näherungen $c(AuDMPS) = C(Au^{3+}) - c(Au^{3+})$; $c(DMPS^{3-}) = C(DMPS^{3-}) - c(AuDMPS)$; vereinfacht sich Gl. 4.5 zu Gl. 4.7:

$$\begin{aligned} K &= \frac{C(Au^{3+}) - c(Au^{3+})}{c(Au^{3+}) \times (C(DMPS^{3-}) - (C(Au^{3+}) - c(Au^{3+})))} \\ &= \frac{C(Au^{3+})}{c(Au^{3+})^2 \underbrace{-c(Au^{3+})C(DMPS^{3-}) - c(Au^{3+})C(Au^{3+})}} \end{aligned} \quad (4.6)$$

$$\approx \frac{C(Au^{3+})}{c(Au^{3+})^2} \quad (4.7)$$

Mit Hilfe Gl. 4.7 konnte die lokale Komplexbildungskonstante für das System $Au^{3+}/DMPS$ bei verschiedenen pH-Werten bestimmt werden.

Tab. 4.1 zeigt die pH-Abhängigkeit der Komplexbildung von Au(III) mit Na-DMPS. Auffällig ist die Abnahme von K mit Erhöhung des pH-Wertes. Eine Möglichkeit zur Erklärung dieses Verhaltens ist die Tendenz zur Bildung mehrkerniger Komplexe bei höheren pH-Werten [15].

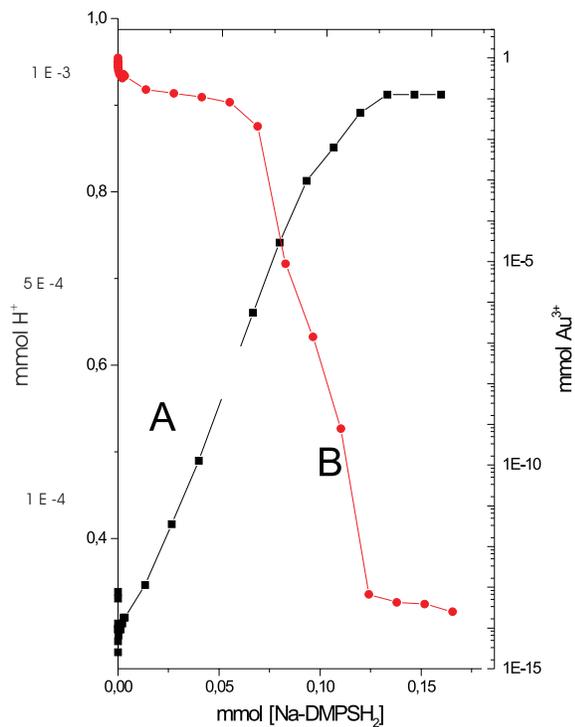


Abbildung 4.3: Potentiometrische Titrationskurven (Konzentrationen aus der Nernstschen Gleichung) (B) und parallele pH-Titration (A) des Systems Au(III)-DMPS: $0.95 \times 10^{-3} \text{ M Au}(\text{ClO}_4)_3$, $0.338 \times 10^{-3} \text{ M NaClO}_4$.

pH	pK	$-\Delta G$
1.2	34.2 ± 0.4	275 ± 3
3.6	30.8 ± 0.3	233 ± 3
13.1	15.5 ± 0.2	117 ± 1.5

Tabelle 4.1: Logarithmen der Komplexbildungskonstanten von Au(III) mit Na-DMPS bei verschiedenen pH-Werten und die zugehörigen freien Bildungsenthalpien.

4.1.2 Die spontane Adsorption von DMPS auf Au(111)

An Einkristallflächen wurde die Adsorption von neutralen Thiolen aus nicht-wässrigen Lösungsmitteln eingehend untersucht [1, 57]. Bisher liegen jedoch noch keine systematischen Untersuchungen zur Adsorption ionischer Thiole aus wässriger Lösung an Gold-Einkristall-Oberflächen vor. DMPS besitzt für solche Untersuchungen besonders gute Eigenschaften. Es ist in Wasser sehr gut löslich und chelatisiert mit seinen vicinalen Thiolgruppen Übergangsmetalle, dabei werden überwiegend gut wasserlösliche Komplexe gebildet. Es ist daher zu erwarten, daß DMPS ebenfalls an den Oberflächen dieser Metalle aus wässriger Lösung chemisorbiert und eventuell Metall in Form von Komplexen löst.

Um die Au(111)-Oberfläche zu charakterisieren, wurden zunächst an gut präparierten, flammengetemperten und elektrochemisch polierten Au(111)-Einkristallen STM-Untersuchungen durchgeführt. Abb. 4.4 zeigt einen typischen 500 nm Ausschnitt der reinen Goldoberfläche an Luft. Man erhält große inselartige (111)-Terrassen. Die Terrassen werden durch monoatomar hohe Stufenkanten begrenzt. Der Höhenunterschied zwischen den einzelnen Stufen beträgt 2.4 Å. Die Stufen sind als Defekte auf der glatten Oberfläche anzusehen und stellen Orte erhöhter Reaktivität dar. Neben mehreren Stufenkanten, die sich in für fcc-Metalle typischen $n \times 60^\circ$ -Winkeln schneiden, ist auf der obersten Terrasse der Durchstoßpunkt einer Schraubversetzung zu sehen. Weiterhin ist in diesem Probenbereich ein Zug von ‘step bunching’, in dem viele Stufen auftreten, zu erkennen (Pfeil).

Der so charakterisierte Einkristall wurde mit einer DMPS-haltigen Lösung in Kontakt gebracht (‘open circuit adsorption’, OCP) und, nach ausgiebigem Spülen mit dreifach destilliertem Wasser, an Luft untersucht. Mit dem Rastertunnelmikroskop wurden zum Teil drastische Veränderungen der

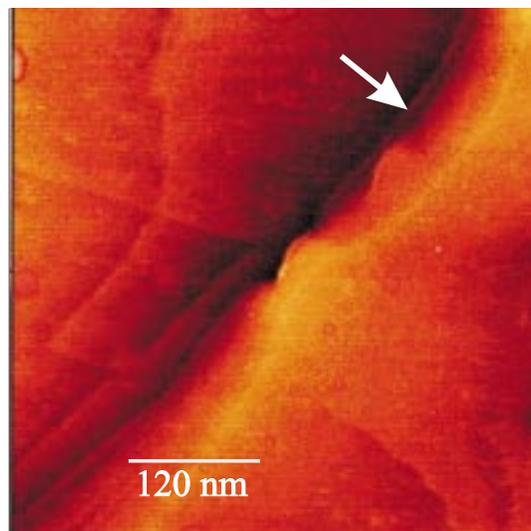


Abbildung 4.4: STM-Bild der reinen Goldoberfläche an Luft. Tunnelparameter: Constant Current mode, $I_t=1.2$ nA, $V_{bias}=-180$ mV.

Morphologie beobachtet. Durch die Variation des pH-Wertes der Adsorptionslösung und der Immersionszeit konnte die Ausbildung verschiedener mesoskopischer Strukturen (50-500 nm Bildausschnitt) der Goldoberfläche beobachtet werden, die im Folgenden näher beschrieben werden.

Spontane Adsorption aus saurer Lösung

Nach Adsorption aus saurer Lösung ($\text{pH} < 2$) konnte keine Stufentopologie der Oberfläche abgebildet werden. Dies bedeutet, daß die Bilder nach bis zu 48 h Adsorptionszeit aus bis zu 3 mM DMPS-Lösung keine reproduzierbare Morphologie zeigen. Die elektronische Korrugation der mit Adsorbat bedeckten Oberfläche erscheint jedoch um ein fünffaches höher als der Höhenunterschied zwischen den einzelnen Stufen der Gold-Monolagen. Möglicherweise bildet sich während der Adsorption von DMPS aus saurer Lösung ein hochmobiles protoniertes Gold/DMPS-Thiolat, wodurch die Abbildung einer ge-

ordneten Schicht im STM verhindert wird.

Poirier et al. beschreiben die Bildung eines ‘gasförmigen‘ Adsorbates von Butanthiol auf Gold im Vakuum [61]. Diese Phase zeigt jedoch keine derart hohe elektronische Korrugation. Möglicherweise werden bei der Adsorption aus saurer Lösung DMPS-Multilagen abgeschieden und diese verhindern eine Abbildung der Stufenkanten im STM. Schneeweiss et al. entdeckten bei der Adsorption von Amino thiophenol aus wässriger, schwefelsaurer Lösung auf Au(111) die Ausbildung eines 2D-Inselwachstums [66]. Dies wird als ein 2D-Inselwachstum von Thiol-Multilagen auf dem Substrat interpretiert [66]. Zur Erklärung dieses Phänomens wurde die Ausbildung von Amino thiophenol-Kation/Sulfat-Anion-Wechselwirkungen angenommen.

Spontane Adsorption bei pH=5.8

Demgegenüber konnten unter weniger sauren Bedingungen (pH =5.8) bereits nach 5 min Immersionszeit des Kristalls in einer 0.95 mM DMPS-Lösung Stufenkanten mit dem STM abgebildet werden (Abb. 4.5). Die Terrassen weisen eine Ausdehnung von mehreren tausend Ångström auf und schneiden sich in den typischen $n \times 60^\circ$ -Winkeln. Die Stufenkanten verlaufen gerade. Auf den Terrassen ist keine Struktur zu erkennen. Auch die Bildung von Defekten in der Adsorbatschicht wurde nicht beobachtet.

Messungen der differentiellen Kapazität bestätigen jedoch, daß die Goldoberfläche nach spontaner Adsorption mit Adsorbat bedeckt ist (siehe Kap. 4.2.3). Sichtbar sind dagegen zahlreiche Gold-Inseln, die sich auf den Terrassen gebildet haben. Im mittleren, vorderen Bildbereich ist deutlich zu erkennen, daß sich die einzelnen Goldinseln zu größeren Verbänden zusammengeballt haben.

Poirier et al. [57] untersuchten die Adsorption von Thiolen auf Au(111)

aus dem Vakuum. Sie beobachteten ebenfalls die Bildung von ‘Goldinseln’. Ihrer Ansicht nach entstehen sie durch die Aufhebung der rekonstruierten Au(111)-Phase, welche durch die Adsorption von Thiolen verursacht wird. Da die rekonstruierte gegenüber der unrekonstruierten Goldoberfläche um 4.3 % komprimiert ist, werden durch ihre Aufhebung Goldatome aus der Oberfläche herausgedrückt. Diese bilden Goldinseln.

Anhand der STM-Untersuchungen und der Messung der differentiellen Kapazität (siehe Kap. 4.2.3) gehen wir davon aus, daß sich bei der spontanen Adsorption von DMPS aus leicht saurer wässriger Lösung (pH=5.8) innerhalb von 5 Minuten eine defektfreie DMPS-Monolage ausbildet.

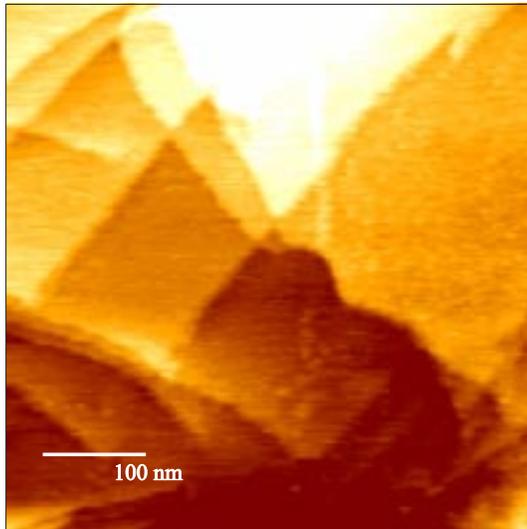


Abbildung 4.5: STM-Bild der Oberfläche nach spontaner Adsorption von 0.95×10^{-3} M DMPS bei pH=5.8 nach 5 min Immersionszeit, Tunnelparameter: Constant current mode, $I_t=1$ nA, $E_{tip}=250$ mV.

Spontane Adsorption aus alkalischer Lösung

Eine weitere Erhöhung des pH-Wertes der Adsorptionslösung ergibt wiederum ein anderes Bild der Oberfläche. Bei der Adsorption aus alkalischer Lösung läßt sich die Oberfläche erst nach mehr als 30 Minuten Immersionszeit reproduzierbar mit dem STM abbilden (Abb. 4.6). Es ist deutlich zu erkennen, wie sich die Stufentopologie gegenüber der einer reinen Goldoberfläche drastisch verändert hat. Die Stufenkanten sind ausgefranst und schneiden sich nicht in $n \times 60^\circ$ -Winkeln. Auf den Terrassen sind zahlreiche Löcher mit einer Tiefe von 2.4 \AA und einem Durchmesser von bis zu 15 nm zu sehen. Diese Defekte werden an reinen Goldoberflächen nicht beobachtet und müssen daher durch die Adsorption von DMPS hervorgerufen worden sein. Da ihre Tiefe genau der Stufenhöhe einer Goldmonolage entspricht, gehen wir davon aus, daß es sich hierbei nicht um Fehlstellen in der Adsorbatschicht selbst, sondern um Löcher auf den Terrassen der Goldoberfläche handelt.

Unter den gegebenen Bedingungen werden offenbar nicht nur die bei der Rekonstruktion gebildeten Goldinseln aufgelöst, sondern zusätzlich durch das DMPS Goldatome aus den Flächen gelöst. Dies läßt den Schluß zu, daß DMPS während der Adsorption aus alkalischer Lösung einzelne Goldatome an der Oberfläche komplexiert und diese dann als DMPS-Gold-Komplexe in die Lösung diffundieren. Die Stabilität des Gold-DMPS-Komplexes wurde bereits in Kapitel 4.1.1 beschreiben. Die Oxidation von Gold durch sulfidhaltige Lösung wurde im Zusammenhang mit dem Abbau von Golderz bereits 1880 in der geologischen Literatur erwähnt. Krauskopf konnte 1951 in einer quantitativen Studie die direkte Oxidation von Gold durch Hydrogensulfid nachweisen [110].

Diese Ergebnisse wurden durch die hohe thermodynamische Stabilität des Reaktionsproduktes AuS^- erklärt [111, 112, 113]. Die Bildung dieser

Löcher an der Goldoberfläche nach der Adsorption von Thiolen wurde bei zahlreichen vorhergehenden Untersuchungen mit neutralen Thiolen unterschiedlicher Kettenlänge beobachtet [79, 77]. Bunge et al. [114] wiesen in einer in-situ STM-Studie anisotropes Ätzen der Goldoberfläche durch Tetramethylthioharnstoff nach. Durch AAS (‘atomic absorption spectroscopy, AAS’) und (‘inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy’, ICP-OES) wurde Gold im Elektrolyten nach der elektrochemischen Desorption nachgewiesen. Ebenfalls fanden Edinger et al. in einer systematischen quantitativen AAS-Studie der Adsorption von Thiolen verschiedener Kettenlänge auf Au(111) einen Zusammenhang zwischen Thiolkonzentration, Immersionszeit und der nachgewiesenen Menge Gold in der Lösung [78].

Die durch die Adsorption von DMPS hervorgerufenen Defekte sind an Luft zeitlich nicht stabil und verschwinden innerhalb weniger Minuten. Dies ist offenbar auf die hohe Mobilität der Goldatome zurückzuführen. Eine erhöhte Mobilität von Goldatomen wurde auch nach der Adsorption von Chloridionen an Goldoberflächen beobachtet [115]. Die STM-Aufnahme Abb. 4.6 B wurde 16 min nach Abb. 4.6 A aufgenommen und zeigt an einzelnen charakteristischen Stufenkanten die beschriebenen Veränderungen (Pfeile). Die Defekte wandern innerhalb der Beobachtungszeit zu den Kanten der Stufen (siehe Kap. 2.4.3). Ihre Diffusionsrichtung ist unabhängig von der Scanrichtung. Die Goldatome zeigen also unter der Thiolatschicht eine hohe Mobilität, und die Löcher schrumpfen innerhalb von 1000 s um durchschnittlich 15 nm. Mit diesen Werten konnte die mittlere Geschwindigkeit der Au-DMPS-Ad-Atome mit $1.8 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden.

Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem in STM-Untersuchung von R. J. Willcut et al. an einer mit Dodecanthiol bedeckten Au(111)-Oberfläche [81] ermittelten. Außerdem konnten Trevor et al. durch elektrochemi-

sche STM-Messungen zeigen, daß die Aktivierungsenergie für ein Wandern von Fehlstellen auf einer unmodifizierten Au(111)- Oberfläche mit zunehmender Gold-Adsorbat-Wechselwirkung abnimmt [116]. Poirier et al. [2] beobachteten für diese Defekte im Vakuum einen Oswald-Reifungs-Prozeß, wonach sich kleine Defekte bei Raumtemperatur zu größeren zusammenballen. Erklärt wird die Wanderung der Defekte durch einen Platzwechsel einzelner Goldatome. R. J. Willcut et al. fanden diese Veränderungen nur im beobachteten Ausschnitt der Oberfläche und machten daher die Reibungskräfte zwischen der Spitze und den Kohlenwasserstoffketten der Thiole für die Platzwechselforgänge verantwortlich [81]. Unterstützt wird diese Annahme durch neuere Untersuchungen von Touzov et al., die ab dem Auflegen einer Kraft von ca. 40 nN auf die Spitze eines AFM (‘atomic force microscopy’, AFM) durch das Rastern der Oberfläche eine Erniedrigung der Symmetrie einer Decanthiol-Adsorbatüberstruktur beobachten konnten [72]. Bei all diesen Untersuchungen wurden jedoch Thiole mit langen Kohlenwasserstoffketten untersucht. Da bei STM-Untersuchungen an langkettigen Thiolschichten selbst bei milden Tunnelbedingungen die Tunnelspitze in die Adsorbatschicht eindringt [81], ist dieses Modell nur bedingt auf kurz-kettige Thiole übertragbar. Durch das Erwärmen der Oberfläche wird die Mobilität beschleunigt und die Defekte heilen schneller aus [69].

Spitzeninduzierte Veränderungen im Elektrolyten

Durch das Anlegen einer Potentialdifferenz (1 V) zwischen der Spitze des STM und der Oberfläche im alkalischen Elektrolyten wurde während des Rasterns der Oberfläche ein Fingerwachstum an den Stufenkanten induziert.

Bei dieser 2-Elektroden-Technik liegt an der Probe kein definiertes Potential an. Die STM-Bilder in Abb 4.7 A bis D zeigen ein und denselben

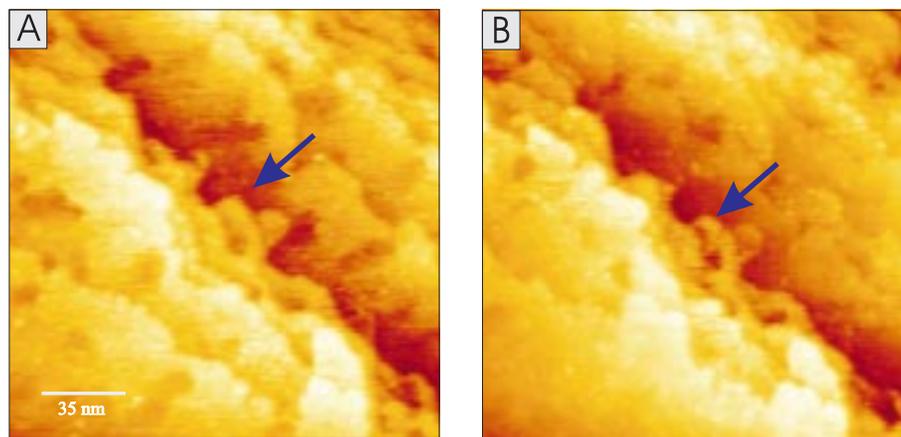


Abbildung 4.6: A STM-Bilder der Oberfläche nach spontaner Adsorption von 0.95×10^{-3} M DMPS und 0.01 M NaOH für 40 min B wie A nach 960 s. Tunnelparameter: Constant current mode, $I_{tunnel}=0.8$ nA, $E_{tip}=400$ mV

Ausschnitt einer ex situ mit einer für 10 min. in 1.2 mM DMPS-Lösung (pH = 5.8) modifizierten Au(111)-Elektrode. Nach der Präparation wurde die Probe mit dem STM in 0.01 M NaOH untersucht. Nach dem Anlegen einer Potentialdifferenz von 1 V zwischen der isolierten Spitze und der Probe wird innerhalb von 10 Minuten das fingerförmige Wachsen der Stufenkanten beobachtet.

Dieses Phänomen kann durch die in Abb. 4.8 dargestellte Modellvorstellung erklärt werden: Da zwischen Spitze und Probe 1 V Potentialdifferenz anliegt, ist die Goldoberfläche im Bereich des betrachteten Ausschnitts negativ polarisiert. Die Spannungsdifferenz wirkt jedoch nur lokal, d.h. zwischen dem unisolierten Teil der Tunnelspitze (ca. 25×10^{-12} cm²) und dem darunterliegenden Ausschnitt der Au-Oberfläche. Der beobachtete Ausschnitt stellt daher eine Senke des Potentials dar. Diffundieren an anderen Stellen der Goldoberfläche Goldkomplexe in die Lösung, so werden diese im Bereich der Spitze abgeschieden. Die Au-DMPS-Komplexe liegen in sehr geringer Kon-

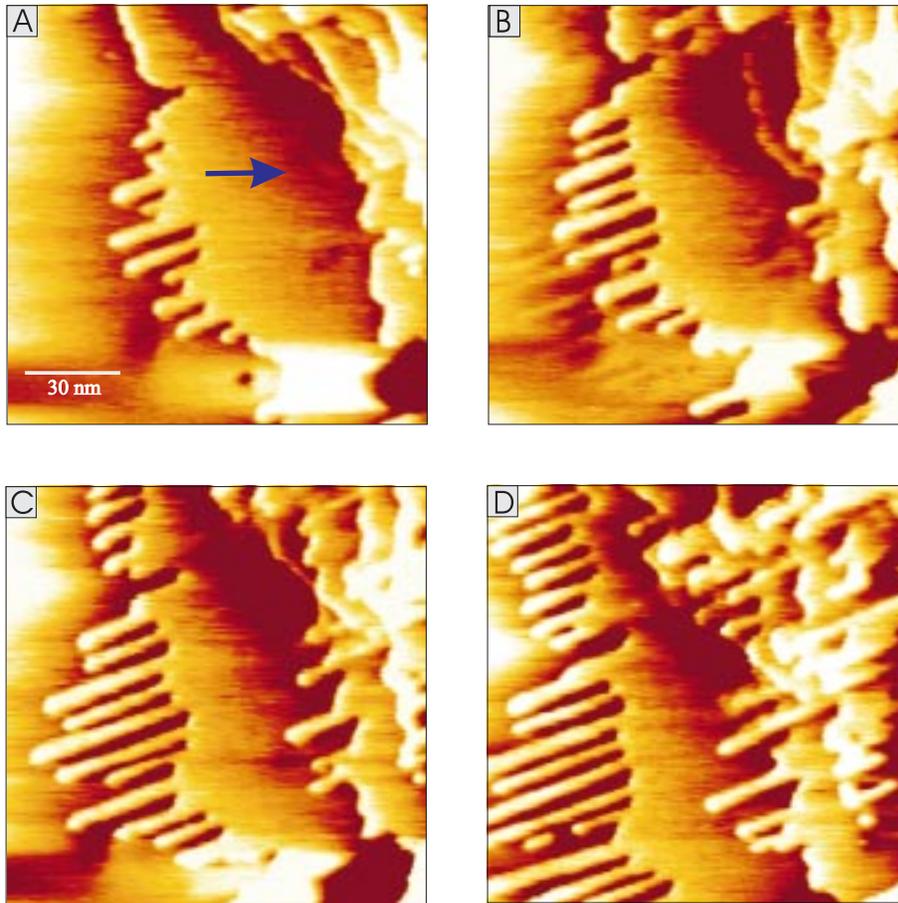


Abbildung 4.7: Innerhalb von 10 min erhaltene STM-Bilder einer ex situ präparierten Au(111)/DMPS-Schicht. Die Au(111)-Oberfläche wurde durch die Adsorption für 10 min aus einer 1.2 mM DMPS-Lösung bei pH 5.8 modifiziert. Die STM-Messung fand in 0.01 M NaOH statt. Tunnelparameter: Constant current mode, $I_{tunnel}=1$ nA, $E_{tip}=1$ V.

zentration vor und die Diffusion aus der Lösung wird durch die Krümmung der Spitze behindert. Dadurch kommt es zur Ausbildung eines Fingerwachstums in Richtung der Diffusionsfront.

Wir werten dies als einen weiteren Hinweis auf die Bildung eines löslichen Gold-DMPS-Komplexes durch die Adsorption von DMPS. Ein Finger-

wachstum der modifizierten Goldoberfläche wurde niemals an Luft bzw. unter Potentialkontrolle auf der Goldoberfläche selbst beobachtet. Hinweise auf spitzeninduzierte Effekte zur Abscheidung von thiolbedeckten Silberpartikeln wurden von Penner et al. [117] gemacht.

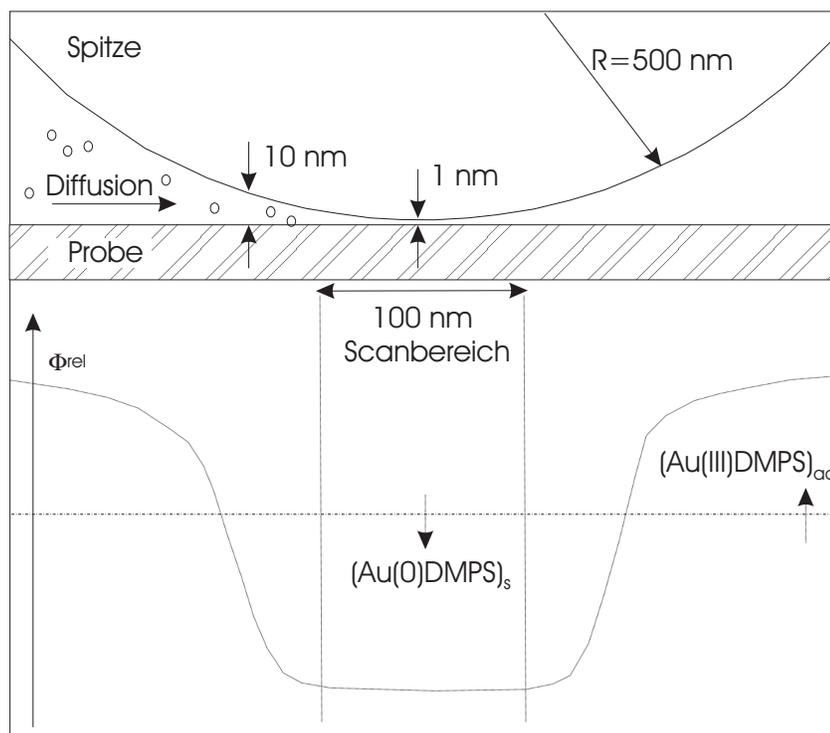


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung der geometrischen Verhältnisse und der Potentiale am Tunnelspalt bei der 2-Elektroden-Technik.

4.1.3 Die molekulare 2D-Struktur der DMPS Schicht auf Au(111) an Luft

Abb. 4.9 A zeigt nochmals ein hochaufgelöstes STM-Bild einer Terrasse der flammengetemperten Au(111)-Oberfläche. Man erkennt die hexagonal dichtest gepackte atomare Struktur der einzelnen Goldatome mit einem Abstand

von (2.9 ± 0.2) Å. Dieser Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen von X. Gao et al. [118] und entspricht dem ‘Durchmesser’ eines Goldatoms von 2.89 Å.

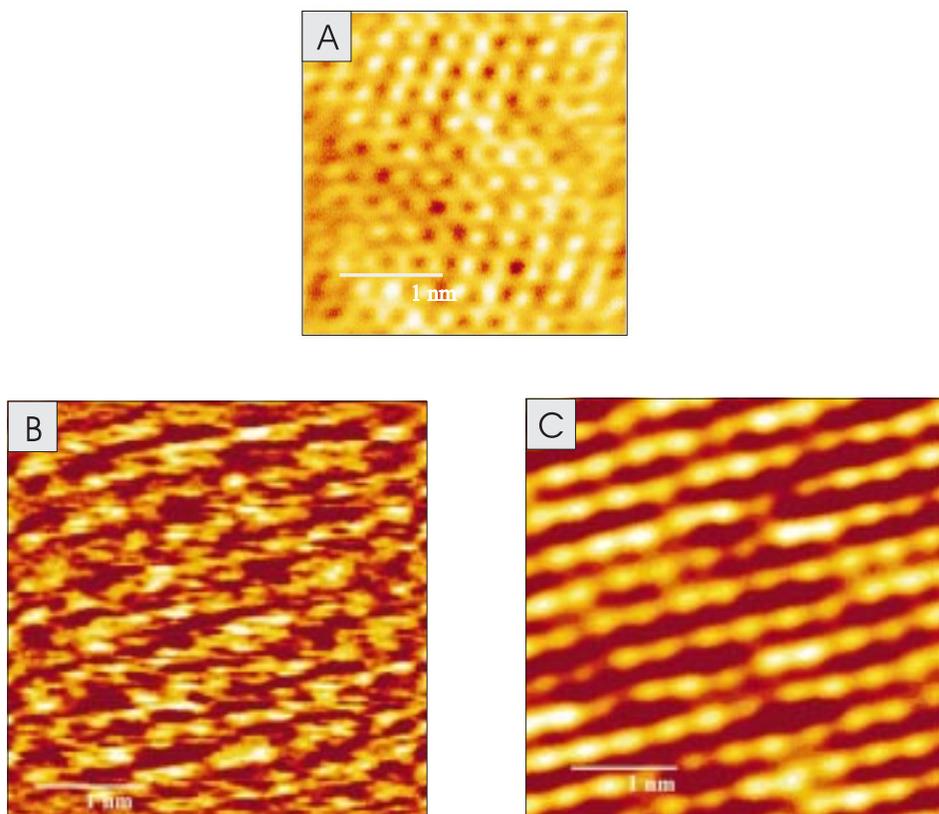


Abbildung 4.9: Hochaufgelöste STM-Bilder. A: atomare Auflösung einer Au(111)-Elektrode (gefiltert). Tunnelparameter: Constant height mode, $I_t=1.4$ nA, $V_{bias}=-100$ mV; B: molekulare Auflösung einer mit DMPS modifizierten Au(111)-Elektrode; C: gleicher Ausschnitt wie B (gefiltert). Tunnelparameter: Constant height mode; $I_t=1.8$ nA, $V_{bias}=-374$ mV.

An Luft konnte die molekulare Struktur des DMPS-Films abgebildet werden. Die Adsorbatschicht wurde durch die Immersion eines frisch präparierten Au(111)-Kristalls für 5 Minuten in eine 0.8 mM DMPS-Lösung (pH=2)

hergestellt. Hochaufgelöste STM-Bilder auf einer Terrasse der (111)-Goldoberfläche zeigen periodische Strukturen, die sich von der reinen Au(111)-Oberfläche völlig unterscheiden (siehe Abb. 4.9 A (ungefiltert) und Abb. 4.9 B). Man erkennt in dieser Aufnahme helle, hexagonal angeordnete Spots. Keiner der Spots zeigt den Gold-Abstand von 2.9 Å zum nächsten Nachbarn. Die Modulation des Substrates ist daher vollständig von der des Adsorbates überdeckt.

Abb. 4.10 zeigt Schnitte durch das gefilterte STM-Bild (siehe Abb. 4.9 A). Die Maxima in Schnitt A Abb. 4.10 zeigen den für eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur typischen mittleren Abstand von 5 Å. Dieser Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit vorhergehenden Untersuchungen an Monothiolen, die einen Abstand der Thiolgruppen von 4.99 Å ergaben [57]. Der Schnitt B zeigt Maxima mit alternierenden Abständen von 3.4 Å und 4.3 Å. Im Tunnelbild zeigen Schwefelatome einen geringeren Tunnelwiderstand [44], daher werden die hellen Spots der elektronischen Korrrugation der Thiolgruppen des adsorbierten organischen Moleküls zugeordnet. Monothiole besetzen ausnahmslos die Lücken der dreizähligen Symmetrie des Gold-Substrates [62, 73, 61, 71]. Diese Beobachtungen werden ebenfalls durch ab initio-Berechnungen von Sellers et al. unterstützt [51]. Man kann daher davon ausgehen, daß DMPS mit beiden Schwefelatomen jeweils die nächste/übernächste Lücke dreizähliger Symmetrie besetzt. Die Einheitszelle des Adsorbates ist daher gegenüber der des Substrates um 30° gedreht und hat eine Länge des $n \times \sqrt{3}$ -fachen der atomaren Abstände des darunterliegenden Gold-Gitters. Abb 4.10 C zeigt das zweidimensionale Modell der Anordnung der DMPS-Thiolgruppen auf Au(111) in einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur. Quantenmechanische Berechnungen (HF 6-31G**) ergeben für das neutrale DMPS-Molekül einen Gleichgewichtsabstand der beiden Schwefelatome von 3.437 Å (siehe Abb.

4.1). Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem beobachteten intramolekularen Gleichgewichtsabstand der beiden S-Atome im adsorbierten DMPS-Molekül überein (3.4 \AA). Auf Au(111) adsorbiertes DMPS zeigt zusätzlich einen deutlich größeren Abstand (4.3 \AA) der Maxima der elektronischen Korrrugation. Dieser wurde dem intermolekularen Abstand der DMPS-Moleküle zugeordnet.

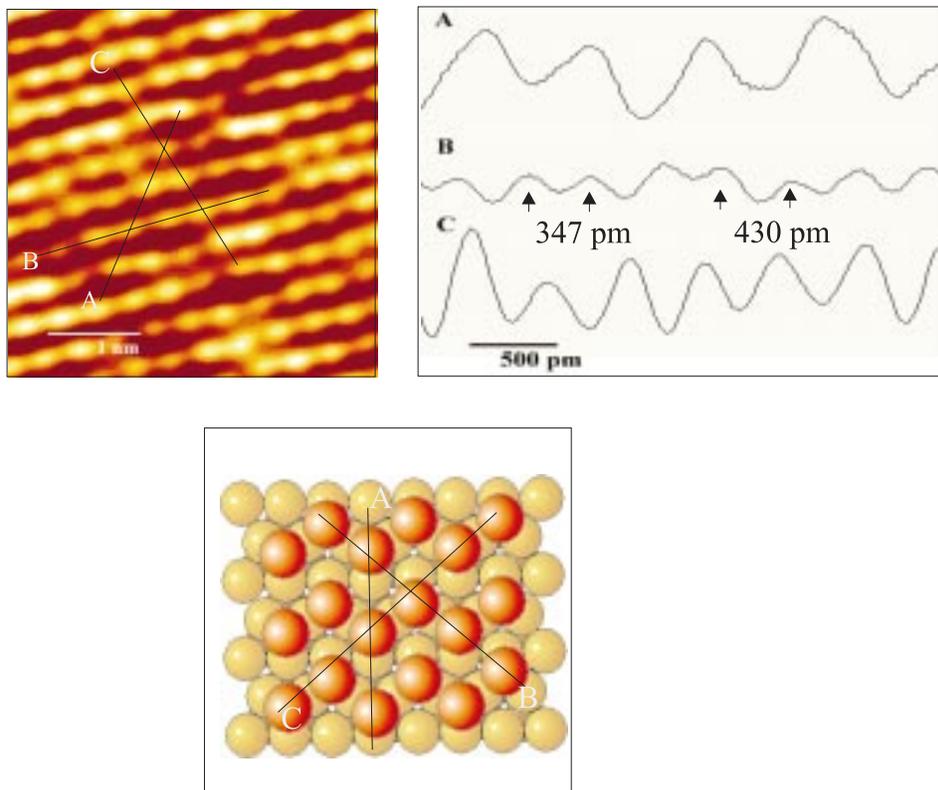


Abbildung 4.10: Schnitte durch das STM-Bild aus Abb. 4.9 C. Die Schnitte sind in einer Modellvorstellung der mit DMPS modifizierten Au(111)-Oberfläche eingezeichnet. Das hexagonale Au(111)-Gitter wird durch helle Kugeln, die S-Atome der DMPS-Thiolgruppen werden durch dunkle Kugeln dargestellt.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich folgendes Bild: DMPS besetzt mit

beiden Thiolgruppen dreizählige Lücken des Au(111)-Substrates. Die Tunnelmaxima entsprechen den Schwefelatomen, die Sulfongruppen liefern im Tunnelbild offenbar keinen Kontrast. Die Schwefelatome von DMPS nehmen einen intramolekularen Abstand von 3.4 Å sowie einen intermolekularen Abstand von 4.3 Å ein. Demnach beträgt die Bedeckung der Oberfläche durch die Ad-Schicht 0.5 Monolagen. Dieser Bedeckungsgrad wird durch Messungen des Ladungsübertrages der reduktiven Desorption von DMPS gestützt (Siehe 4.2.2).

Um weitere Informationen über die dreidimensionale Struktur der mit DMPS modifizierten Phasengrenze zu erhalten, wurden mit diesem Modell und den aus ab initio-Berechnungen erhaltenen Gleichgewichtsstrukturen Kraftfeldsimulationen durchgeführt. Abb. 4.11 zeigt das Ergebnis einer MM2-Kraftfeldsimulation mit 12 DMPS-Molekülen in einer periodischen Box. Nach der Konvergenz der Simulation nehmen die Sulfongruppen den größtmöglichen Abstand zueinander ein und zeigen einen mittleren Abstand von 5.5 Å. Dies ist unmittelbar einleuchtend, da sich die gleichgeladenen Sulfongruppen gegenseitig elektrostatisch abstoßen.

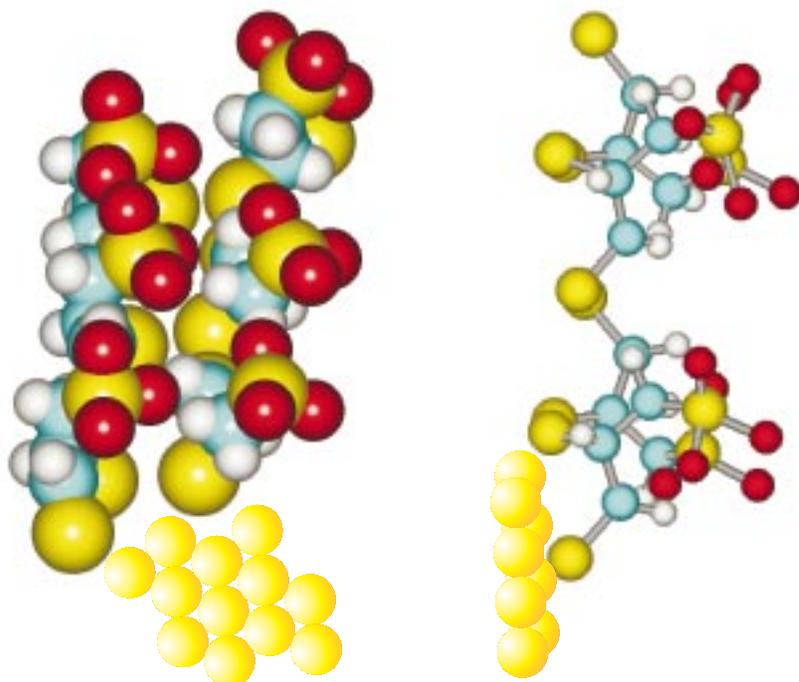


Abbildung 4.11: Ansichten einer MM2-Kraftfeldsimulation von DMPS auf Au(111) zeigen den Platzbedarf und die günstigsten Orientierungen der Sulfongruppen zueinander. Substrat-Goldatome sind hellgelb, die Thiolgruppen dunkelgelb und die Sauerstoffatome der Sulfongruppen rot dargestellt.

4.2 Elektrochemische Untersuchungen

Den Ergebnissen der elektrochemischen Untersuchung DMPS an Au(111) sei eine kurze elektrochemische Charakterisierung der Au(111)-Elektrodenoberfläche vorangestellt. Im Anschluß daran werden die besonderen elektrochemischen Eigenschaften der DMPS-Monoschicht auf Au(111) vorgestellt.

4.2.1 Elektrochemische Charakterisierung der Au(111)

Um den jeweiligen elektronischen Zustand des Kristalls in Abhängigkeit des Elektrodenpotentials und des pH-Wertes zu kennen, wurden zunächst zyklische Voltammogramme in saurem (0.1 M Perchlorsäure) und in alkalischen (0.01 M Natronlauge) Leitelektrolyten aufgenommen. Alle Potentialangaben beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf die gesättigte Kalomelektrode ('saturated calomel electrode', SCE).

Abb. 4.12 zeigt ein zyklisches Voltammogramm der Elektrode nach potentialkontrolliertem Eintauchen in 0.1 M HClO_4 bei -150 mV im Potentialbereich von -150 bis 1300 mV. Neben einem breiten Bereich, in dem nur kleine, mit der Umladung der Doppelschicht verbundene Ströme auftreten, sind mehrere Peaks erkennbar. Die anodischen Strommaxima O1 bei 1030 mV und O2 bei 1222 mV zeigen, daß die Oxidation der ersten Goldlage in zwei Schritten verläuft. Der Vorgang ist quasireversibel, da der Peak bei 880 mV der in nur einem Schritt verlaufenden Reduktion zuzuordnen ist [119] und die reine Goldoberfläche erneut gebildet wird.

Der Oxidations-Reduktions-Zyklus in alkalischer Lösung zeigt ein ähnliches Strom-Spannungsverhalten. Abb. 4.13 zeigt das zyklische Voltammogramm der Elektrode nach potentialkontrolliertem Eintauchen in 0.01 M NaOH bei -200 mV. Aufgrund der höheren Hydroxidionenkonzentration ist

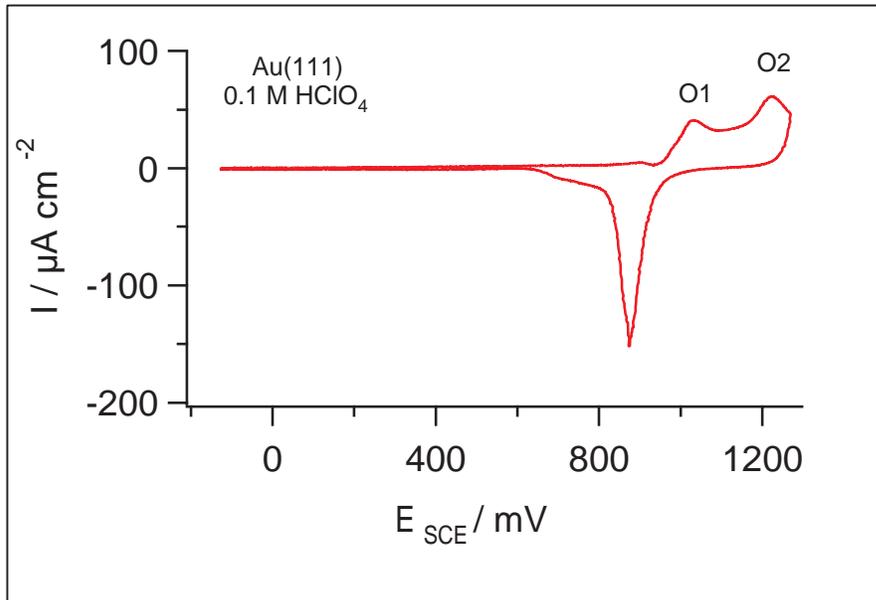


Abbildung 4.12: Zyklisches Voltammogramm einer gut präparierten Au(111)-Einkristallelektrode in 0.1 M HClO₄ (20mV/s).

die Goldoxidation/-reduktion um 630 mV (59mV /pH-Wert) kathodisch verschoben. Deutlich sichtbar ist das Strommaximum O1/2 bei 273 mV. Dieser Peak wird von Hamelin et al. der spezifischen Adsorption von OH⁻ zugeordnet [120].

Die übertragene Ladung unter den anodischen Peaks beträgt 698 μCcm^{-2} und die Differenz zu der bei der Reduktion der Oxidschicht übergehenden Ladung (660 μCcm^{-2}) entspricht in etwa der Ladung unter dem Peak O1/2 von 56 μCcm^{-2} .

Der theoretische Wert für die Oxidation der Au(111)-Monolage kann wie folgt bestimmt werden: Die Goldatome nehmen in der (111)-Fläche einen Abstand von 2.89 Å ein [118]. Daraus folgt, daß die Anzahl Atome pro cm² auf der Oberfläche 1.39×10^{15} beträgt. Für die Bildung von Au₂O₃ treten pro Au-Atom drei Elektronen durch die Phasengrenze. Mit diesen Annahmen ergibt

sich die für die Bildung einer Monolage Au_2O_3 benötigte Ladungsmenge zu $666 \mu C cm^{-2}$. Die für die Oxidation-Reduktions-Zyklen ermittelte Ladungsmenge ist, innerhalb der Fehlergenauigkeit des Experimentes, in sehr guter Übereinstimmung mit diesem theoretischen Ansatz. Daraus ergibt sich für den Kristall ein Rauigkeitsfaktor von 1.01.

Der Au(111)-Kristall zeigt im sauren und alkalischen Elektrolyten bis auf die unterschiedlichen Peakpotentiale sehr ähnliche Charakteristika. Ein wesentlicher Unterschied ist jedoch der in alkalischer Lösung ausgeprägtere Peak O1/2, der durch höhere Hydroxidionenkonzentrationen ansteigt.

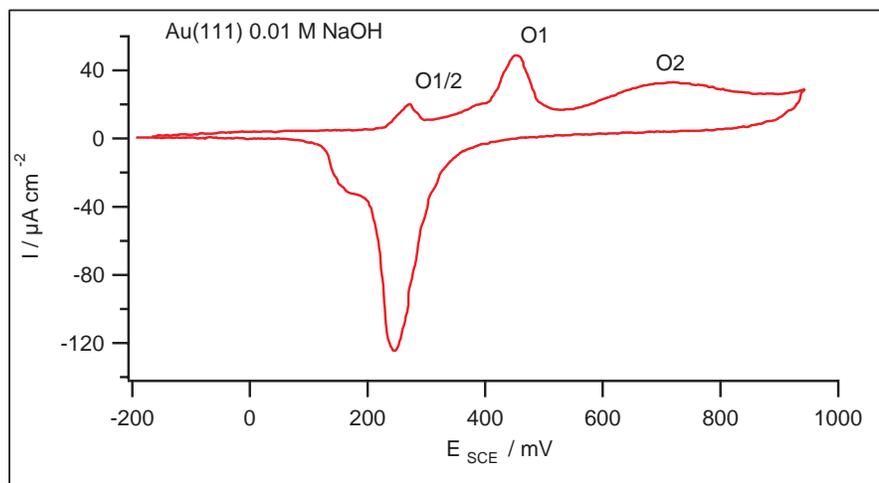


Abbildung 4.13: Zyklisches Voltammogramm einer gut präparierten Au(111)-Einkristallelektrode in 0.01 M NaOH (20mV/s).

Die frisch präparierte und negativ von ϕ_{PZC} mit der mit Lösung in Kontakt gebrachten Elektrode weist die bekannte thermisch induzierte (1×23)-Rekonstruktion auf, die beim Übergang zu höheren Potentialen aufgehoben wird [120]. Abb. 4.14 zeigt auf der Fläche einer Terrasse die für die rekonstruierte Au(111)-Oberfläche charakteristischen Doppelreihen der Modulation in alkalischer Lösung. Der Abstand zwischen benachbarten Paaren beträgt 6.3

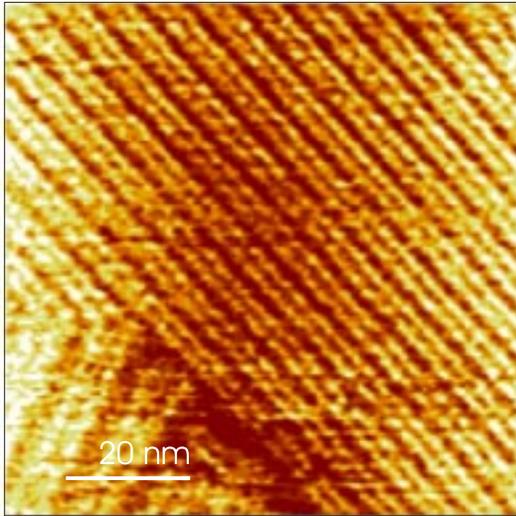


Abbildung 4.14: Thermisch-induzierte (1×23) -Rekonstruktion bei -50 mV; Tunnelparameter: Constant Current mode, $I_{tunnel} = 1.2$ nA, $V_{bias} = -180$ mV.

nm, die Amplitude der Modulation beträgt 0.5 \AA . Es sind zwei der drei möglichen Orientierungen der Modulationsreihen zu sehen. An den Domänengrenzen werden die Doppelreihen durch U-Abschlüsse beendet.

Messungen der differentiellen Kapazität lassen Rückschlüsse auf die elektrochemische Doppelschicht zu. Abb. 4.15 zeigt den Potentialverlauf der differentiellen Kapazität der Au(111)-Elektrode in 0.01 M NaOH. Die Adsorption von Hydroxidionen führt zu einem starken Ansteigen der Kapazität bei 180 mV, noch bevor der Peak O1/2 im CV (Abb. 4.13) sichtbar wird. Das Maximum in der differentiellen Kapazität liegt genau über dem Strommaximum O1/2. Diese Ergebnisse sind ebenfalls in sehr guter Übereinstimmung mit Untersuchungen von A. Hamelin et al. [120].

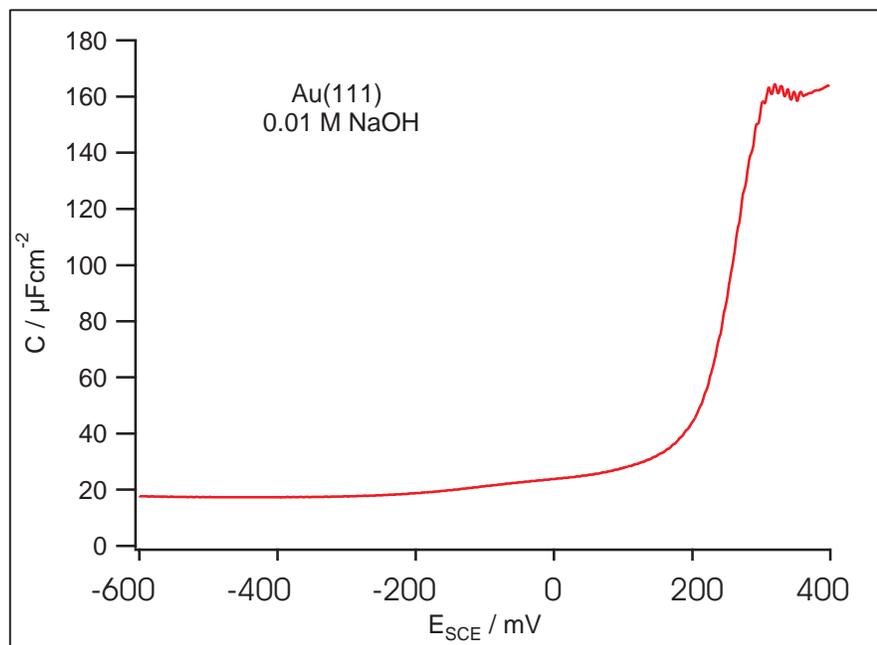


Abbildung 4.15: C(E)-Kurve einer Au(111)-Elektrode in 0.01 M NaOH.

4.2.2 Stabilitätsbereich von DMPS/Au(111)

Es wurden die elektrochemischen Eigenschaften einer ohne Potentialkontrolle adsorbierten DMPS/Au(111)-Monolage untersucht. Hierbei wurden die Schichten ex situ präpariert und anschließend in eine elektrochemische Zelle überführt. Während der Durchführung der Messung befinden sich daher keine Thiolmoleküle im Elektrolyten. In diesem Fall ist also nur die organische Schicht für die beobachteten Charakteristika des Zyklovoltammogramms verantwortlich. Es wurden Stromspannungskurven bis in den Goldoxidationsbereich aufgenommen, um so festzustellen, ob ein Einfluß der organischen Moleküle auf die Goldoxidation vorhanden ist.

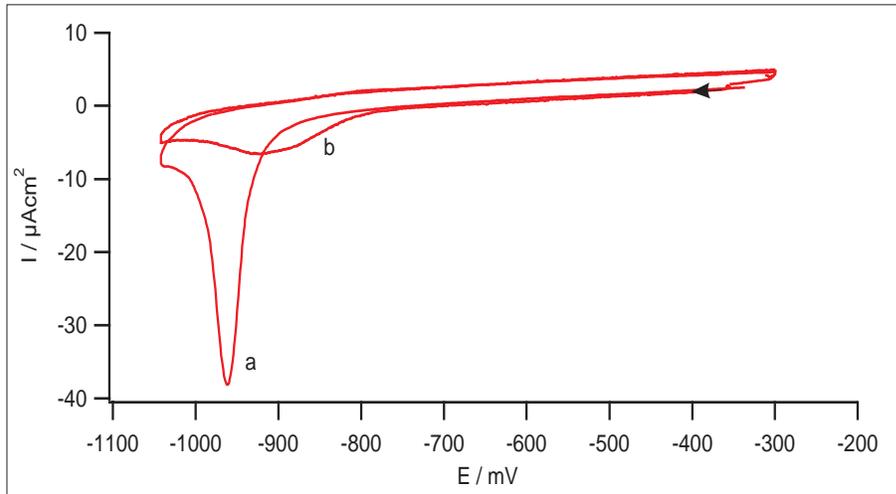
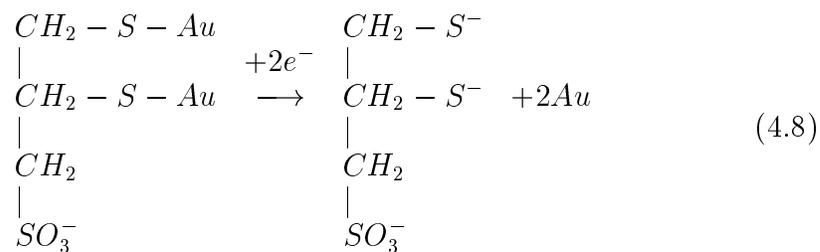


Abbildung 4.16: Zyklische Voltammogramme für eine mit DMPS bedeckte Au(111)-Elektrode in 0.01 M NaOH mit der Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s. Peak a markiert den ersten Zyklus, die Welle b gehört zum zweiten Zyklus.

Zyklische Voltammetrie

Der kathodische Desorptionsprozeß von DMPS auf Au(111) wurde mit zyklischer Voltammetrie untersucht. Abb. 4.16 zeigt die ersten beiden Zyklen nach Eintauchen der Elektrode. Peak a zeigt die reduktive Desorption (RD) von spontan adsorbiertem DMPS bei einem Potential von 970 mV. Für den Desorptionsvorgang wird folgende Gleichung angenommen:



Durch Integration des Desorptionspeaks a wurde der Bedeckungsgrad der Elektrode mit DMPS-Molekülen bestimmt. Die bei der Desorption übergehende Ladung beträgt $108 \mu\text{Ccm}^{-2}$. Ausgehend von Gl. 4.8 berücksichtigt man die kapazitive Korrektur von $12 \mu\text{Ccm}^{-2}$, so ergibt sich damit ein Bedeckungsgrad von 0.5 ML DMPS. Dieser stimmt sehr gut mit dem aus STM-Untersuchungen (siehe Kap. 4.1.3) erhaltenen Modell einer DMPS-Monolage auf Au(111) überein.

Da sich DMPS sehr gut in Wasser löst, ist nach der Desorption eine rasche Diffusion des Produktes in den Elektrolyten zu erwarten. Es wird daher, im Gegensatz zu Untersuchungen an unterschiedlichen n-Alkan-Thiolen [11], im anodischen Potentialsweep kein Readsorptionspeak beobachtet. Sichtbar ist jedoch im kathodischen Rücksweep eine Welle (Abb. 4.16 b), deren Maximum gegenüber dem Desorptionspeak im ersten kathodischen sweep um 75 mV zu positiveren Potentialen hin verschoben ist. Diese Welle wird von uns der reduktiven Desorption von im Rücksweep readsorbierten DMPS-Anionen zugeordnet.

Aufgrund der Verschiebung im Desorptionspotential ist davon auszugehen, daß eine Schicht aus readsorbiertem DMPS ein anderes elektrochemisches Potential aufweist als eine spontan adsorbierte Schicht. Die readsorbierte Schicht hat weniger Zeit, sich auf der Oberfläche zu organisieren. Dies läßt den indirekten Schluß zu, daß während der Bildung der Schicht in Thiollösung ein Organisationsprozess einsetzt, der die Adsorptionsschicht stabilisiert.

Dieses Ergebnis war für uns ein Anstoß für die im folgenden Kapitel beschriebenen STM-Messung der potentialkontrollierten Adsorption. Aus der Integration der Welle b geht hervor, daß die im 2. Zyklus übergehende Ladung der Desorption etwa 0.23 ML DMPS entspricht. Selbst im dritten RD-Zyklus ist noch eine kleine Desorptionswelle zu sehen. Weitere Zyklen führten

zum völligen Verschwinden der Desorptionswellen, der Kristall zeigt jedoch in keinem Fall dieselbe Charakteristik im Zyklovoltammogramm wie ein direkt nach dem Flammentempnen in den Elektrolyten gebrachter Kristall. Die Ad-/Desorption führt demnach zu einer irreversiblen Veränderung der Elektrodenoberfläche.

Um den Einfluß der Löslichkeit von DMPS zu untersuchen, wurde die mit DMPS modifizierte Gold-Elektrode *ex situ* mit einer Barium-Fluorid-Lösung in Kontakt gebracht. Durch Barium-Ionen wird die für die hohe Löslichkeit von DMPS in Wasser verantwortliche Sulfonat-Gruppe stark komplexiert. Damit verschiebt sich die Lage des Minimums der Gouy Chapmann Kapazität einer mit Adsorbat modifizierten Elektrode um -86 mV. Gleichzeitig wird ebenfalls der Spannungsabfall an der Phasengrenzfläche beeinflusst (siehe Kap. 4.2.3). Die Folge ist eine Verschiebung des Desorptionspeaks um +15 mV gegenüber der frisch adsorbierten DMPS-Schicht.

Während beim ersten Zyklus unter dem Desorptionspeak dieselbe Ladung wie im Fall der frischen DMPS-Schicht übergeht, ist die Ladung unter der Welle des zweiten Zyklus (920 mV) um 18% höher (0.27 ML) als bei einer Schicht, bei der Natriumionen die Gegenionen der Sulfonate darstellen. Dies könnte mit der verringerten Löslichkeit des Ba-DMPS-Komplexes gegenüber der von DMPS zusammenhängen. Die Natur des Gegenions scheint daher ebenfalls einen Einfluß auf die Stabilität der readsorbierten DMPS-Schicht zu haben. Es wird jedoch kein Readsorptionspeak beobachtet. Bei Monoschichten aus Octadecanthiolen wurde von Yang et al. nach 100 RD-Zyklen der Erhalt von bis zu 90% der gesamten Monoschicht beobachtet. Dies wird darauf zurückgeführt, daß diese Thiole eine hydrophobe Schicht bilden und die Diffusion in den wässrigen Elektrolyten stark erschwert ist [121]. Da DMPS selbst nach der Komplexierung der Sulfonat-Gruppe mit

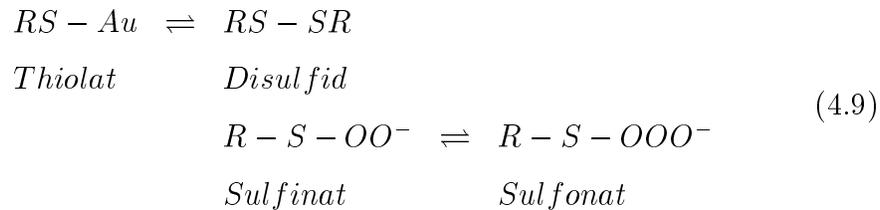
Barium-Ionen noch immer ein zweifach negativ geladenes Ion ohne hydrophobe Wechselwirkung darstellt, gehen wir davon aus, daß der größte Teil DMPS trotz Komplexierung in die Lösung diffundiert.

Während langkettige Thiol-Schichten eine ausgezeichnete Stabilität gegenüber Luftsauerstoff aufweisen, sind Thiol-Monoschichten mit kürzeren Kohlenwasserstoffketten anfälliger gegenüber Oxidation [122]. Um das Verhalten von DMPS-Monoschichten auf Au(111) gegenüber Luftsauerstoff aufzuklären, wurden mit DMPS modifizierte Au(111)-Elektroden über Nacht (24 h) der Luft ausgesetzt (siehe auch STM-Untersuchungen in Kap. 4.4). Die Desorption erfolgte bei einem Potential von 965 mV, also 10 mV positiver als die frisch hergestellte DMPS-Schicht. Die Integration des Desorptionspeaks lieferte eine übergehende Ladung von $333 \mu\text{Ccm}^{-2}$. Diese ist - verglichen mit der Desorption einer frisch präparierten Au-/DMPS-Schicht - die dreifache Ladungsmenge. Ausgehend von einem gleichbleibenden Bedeckungsgrad, treten an einer derart modifizierten Schicht während der reduktiven Desorption pro adsorbierter Thiolgruppe drei Elektronen durch die Phasengrenze. Die Adsorbatschicht wurde also durch die Lagerung an Luft oxidiert.

Aus einer Reihe Untersuchungen geht hervor, daß Thiole an Luft zu Sulfonaten und Sulfinaten oxidiert werden [123, 124, 122, 125, 126]. Sulfinat adsorbieren weniger stark an der Goldoberfläche als die Thiole, und Sulfonate desorbieren in Kontakt mit dem Elektrolyten [6]. Daher erfolgt die Desorption der oxidierten bei weniger kathodischen Potentialen als die frisch hergestellte DMPS-Schicht. Sulfinat und Disulfide können elektrochemisch reduziert werden [127].

Mit der Annahme, daß DMPS auf Gold an Luft innerhalb von Stunden ebenfalls zu Disulfiden sowie Sulfinen oxidiert wird, und daß diese während der reduktiven Desorption reduziert werden, ist die Ladungsbilanz des RD-

Prozesses der an Luft gelagerten Proben sowie die Stabilität der oxidierten Schicht gegenüber dem Elektrolyten zu erklären. Gleichung 4.9 zeigt die Gleichgewichtsreaktionen möglicher Oxidations- und Reduktionsprodukte auf Gold adsorbierter Thiole:



4.2.3 Oxidative Desorption

Um das Verhalten der Goldoberfläche vor und nach der oxidativen Desorption aufzuklären, wurde die 'fingerprint'-Region von Au(111) eingehend untersucht (0 bis + 950 mV). In diesem Potentialfenster findet die oxidative Desorption (OD) von DMPS sowie die Oxidation von Gold statt. Abb. 4.17 zeigt eine Serie zyklischer Voltammogramme: Ein zyklisches Voltammogramm der mit DMPS bedeckten Elektrode (Kurve a), nach der oxidativen Desorption (Kurve b) und das Zyklovoltammogramm einer flammengetemperten Au(111)-Elektrode (Kurve c). Alle Voltammogramme wurden in 0.01 M NaOH mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mV/s aufgezeichnet.

Die bei der Oxidation der adsorbierten Moleküle übergehende Ladung wird durch die folgenden Gleichungen wiedergegeben:

$$Q_{ox} = Q_{ox,DMPS} + Q_{ox,Au} + Q_C \tag{4.10}$$

$$Q_{ox,Au} = Q_{red,Au_2O_3} \tag{4.11}$$

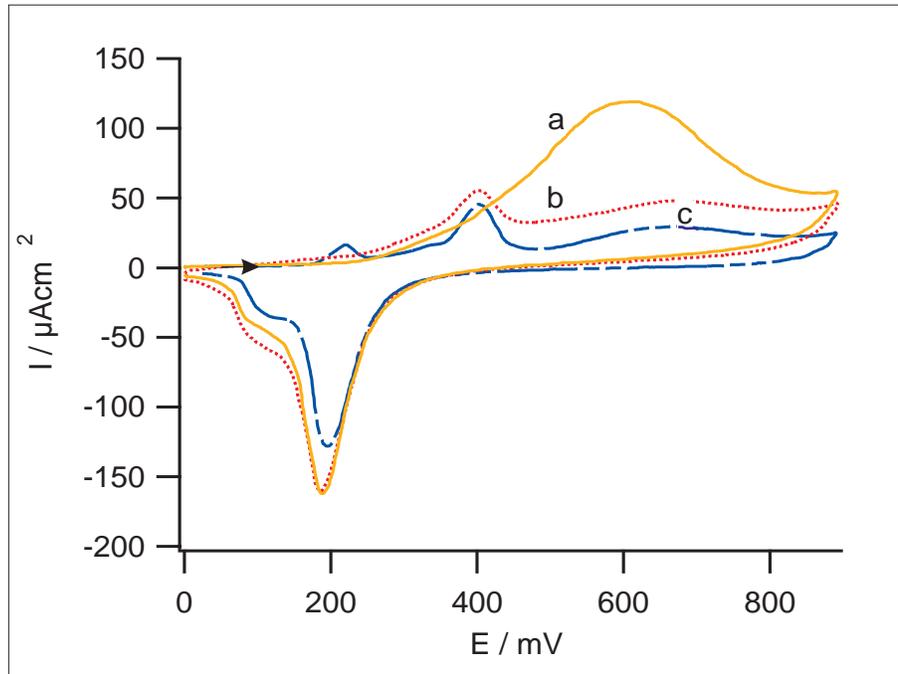


Abbildung 4.17: Zyklische Voltammogramme einer Au(111)-Elektrode in 0.01 M NaOH nach dem Start bei 0 V (20 Peak a markiert den ersten Zyklus nach spontaner Adsorption von DMPS, die Welle b gehört zum zweiten Zyklus und c zeigt ein Zyklovoltammogramm der reinen Au(111)-Oberfläche.

wobei Q_{ox} die Gesamtladung des positiven Scans darstellt, $Q_{ox,DMPS}$ ist die für die Oxidation von DMPS benötigte Ladung und $Q_{ox,Au}$ ist die bei der Oxidation des Goldes übergehende Ladung. $Q_{ox,Au}$ entspricht der Ladung, die für die Reduktion einer Monolage Au_2O_3 benötigt wird. Gegenüber der freien Elektrode ist bei diesem Potential die Kapazität der Elektrode um ca. $200 \mu F cm^{-2}$ verringert (siehe Kap. 4.2.3). Dies entspricht bei diesem Potential einer Ladungsdifferenz Q_C von ca. $160 \mu C cm^{-2}$. Mit diesen Annahmen wurde ein Wert von $Q_{ox,DMPS} = 1297 \mu C cm^{-2}$ für die Oxidation von DMPS bestimmt (Abb. 4.17 a). Mit dieser Ladung und dem Bedeckungsgrad von 0.5 ML müssen bei der oxidativen Desorption von DMPS ca. 11.7 Elektronen

pro Thiolgruppe durch die Phasengrenze treten.

Diese große Anzahl Elektronen ist nicht durch die einfache Oxidation von DMPS zum Disulfonat, für die 6 Elektronen benötigt werden, zu erklären. Dies könnte durch einen komplexen Oxidationsmechanismus oder durch die teilweise Auflösung von Gold während der Desorption erklärt werden. Nimmt man eine vollständige Oxidation des Dithiols zum Trisulfonpropan an, so kann dieses Molekül an der Goldoberfläche weiter zu Kohlendioxid und Sulfat oxidiert werden. Für diesen Prozeß ist der Übergang von 12 Elektronen denkbar.

Im Anschluss an die OD tritt im kathodischen Potentialsweep (Abb. 4.17 c), eine Ladungsmenge von $474 \mu\text{Ccm}^{-2}$ mehr als bei der Reduktion der frisch flammengetemperten Au(111)-Oberfläche durch die Phasengrenze. Geht man davon aus, daß DMPS im vorhergehenden Scan vollständig desorbiert wurde, bestätigt dieser Wert ebenfalls die Vergrößerung der Goldoberfläche um ca. 30%. Diese Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß mit der oxidativen Desorption von DMPS eine teilweise Korrosion der Goldoberfläche verbunden ist.

Kapazitätsmessungen

Um die elektrochemischen Eigenschaften der modifizierten Au-DMPS-Phasengrenzen innerhalb ihres elektrochemischen Stabilitätsbereiches zu charakterisieren, wurden Messungen der differentiellen Kapazität durchgeführt. Abb. 4.19 A-D zeigt eine Reihe von Messungen der differentiellen Kapazität. Die Gouy-Chapman-Kapazität hat ein Minimum am Ladungsnullpunkt der Phasengrenzfläche. Abb. 4.18 A zeigt die differentielle Kapazität einer frisch mit DMPS adsorbierten Au(111)-Oberfläche. Diese ist gegenüber der differentiellen Kapazität der freien Au(111)-Elektrode stark erniedrigt (siehe 4.2.1) und hat ihr Minimum bei -124 mV. Diese Verschiebung des Minimums deutet

auf eine Verschiebung des Ladungsnullpunktes ϕ_{PZC} zu -124 mV durch die Adsorption von DMPS hin. Diese ist nicht so drastisch wie die durch die Adsorption von neutralen Alkanthiolen hervorgerufene Verschiebung des ϕ_{PZC} um -450 mV [77]. Dies macht deutlich, daß DMPS eine anionische Schicht bildet und damit durchlässig für Kationen ist und wahrscheinlich Natriumionen als schwach gebundenes Gegenion in die Schicht einlagert.

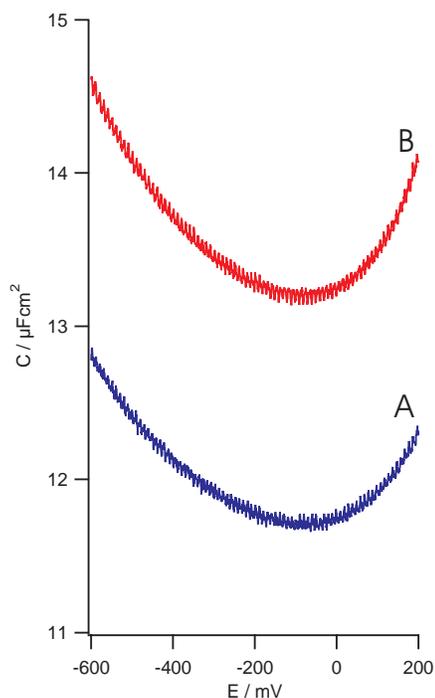


Abbildung 4.18: C(E)-Kurven des Systems Au(111)/0.01 M NaOH und durch Adsorption am OCP hergestellte DMPS-Schichten. A: 0.25 mM DMPS 5 min, B: wie A + 0.1 mM Ba^{2+} für 1 min am OCP.

Durch die Zugabe von Bariumionen zu dieser Schicht wird $BaSO_3$ gebildet. Durch die Komplexierung der Sulfonatgruppe des adsorbierten DMPS-Moleküls mit Bariumionen wird die Kapazität um $1.5 \mu Fcm^{-2}$ (Abb. 4.18 B) erhöht. Das Minimum in der Gouy-Chapman-Kapazität einer so präpa-

rierten DMPS-Schicht verschiebt sich auf -210 mV. Gegenüber der unbehandelten DMPS-Schicht findet demnach durch die Komplexierung der negativen Ladung der DMPS-Sulfonationen eine Verschiebung des Kapazitätsminimums um -85 mV statt. Dies kann durch die Kompensation der negativen Ladung der Sulfonatgruppe durch die Bildung einer stabilen Barium/Sulfonat-Verbindung erklärt werden.

Nach 24 h an Luft erhöht sich die differentielle Kapazität um $20 \mu\text{Fcm}^{-2}$ gegenüber einer frisch adsorbierten DMPS-Monoschicht. Dies ist ein weiterer Hinweis auf den stärker ionischen Charakter der oxidierten DMPS/Au(111)-Oberfläche. Wie schon in Kap. 4.2.2 diskutiert, wird DMPS durch Sauerstoff möglicherweise zu Sulfinen und Sulfonen oxidiert. Diese sind auf der Oberfläche adsorbiert und erhöhen daher die Kapazität der Schicht gegenüber der differentiellen Kapazität der reinen Au(111)-Oberfläche. Das Minimum in der Gouy-Chapmann-Kapazität dieser Schicht liegt bei -104 mV. Abb. 4.19 A zeigt nochmals die $C(E)$ -Kurve der reinen Au(111)-Oberfläche im alkalischen Elektrolyten.

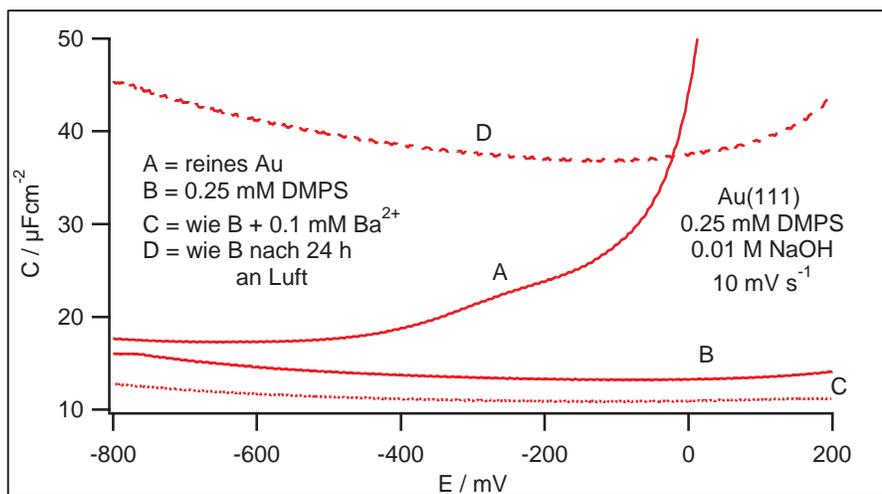


Abbildung 4.19: $C(E)$ -Kurven des Systems Au(111)/0.01 M NaOH und durch Adsorption am OCP hergestellte DMPS-Schichten. A: reines Au(111), B: 0.25 mM DMPS 5 min OCP, C: wie B + 0.1 mM Ba^{2+} für 1 min am OCP und D: hergestellt wie B, nach 24 h an Luft.

4.3 Potentialkontrollierte Adsorption

Da die Elektrosorption potentialabhängig ist, wurde die Adsorption von DMPS auf Au(111) bei definierten Potentialen im Leitelektrolyten untersucht. Hierzu wurden Stromtransienten bei verschiedenen Potentialen mit einer Zeitauflösung von 1 ms gemessen. Die Goldoberfläche wurde im Leitelektrolyten gezielt vorpolarisiert, anschließend wurde DMPS in die Zelle zugegeben. Dieses Vorgehen liefert reproduzierbare Ergebnisse, insbesondere bei der Abbildung der mesoskopischen Struktur des Systems Au/DMPS mit dem STM (siehe Kap. 4.3.3).

Allerdings ist das zeitliche Auflösungsvermögen des STM zu beschränkt, um während der Adsorption laufend Bilder abzubilden. Die ersten STM-Abbildungen können nach ca. 4-5 Minuten erhalten werden, sie zeigen jedoch noch nicht den Gleichgewichtszustand des Adsorbatsystems, dieser wird erst nach sehr viel längerer Zeit (ca. 3 Stunden) sichtbar. Die im folgenden beschriebenen elektrochemischen Untersuchungen in Verbindung mit STM-Messungen erlauben weitergehende Aussagen zur Bildung der DMPS-Schicht [128, 129, 130].

4.3.1 Strom-Zeit-Transienten

Um elektrochemische Vorgänge der Adsorption zu untersuchen und um definierte elektronische Bedingungen an der Phasengrenze für die Adsorption zu schaffen, wurde der Kristall - wie in Kap. 3.6 ausführlich beschrieben - unter Potentialkontrolle mit dem Elektrolyten in Kontakt gebracht. Nach der Einstellung des elektrochemischen Gleichgewichtes wurde eine DMPS-Lösung in die Zelle zugegeben. Die Messungen fanden in einem Potentialbereich statt, in dem die Au(111)-Oberfläche rekonstruiert vorliegt. Die Messungen wurden

unter Schutzgasatmosphäre in der, für die folgende STM-Untersuchung speziell konstruierten, Mikrozelle durchgeführt. Das hatte den Vorteil, daß die Diffusion bei dieser Messanordnung nicht berücksichtigt werden muß, weil das Probevolumen in der Mikrozelle mit $100 \mu\text{l}$ so gering ist, daß sich die Lösung nach dem Einspritzen von $50 \mu\text{l}$ DMPS-Lösung sofort durchmischt. Die Stromantwort wurde mit einem Speicheroszilloskop aufgezeichnet. Dadurch ist es möglich, die ersten Bruchteile von Sekunden der Adsorption in situ zu verfolgen. Die so erhaltenen Transienten können mit einem von C. Donner et al. entwickelten Modell [128, 129] interpretiert werden. Daraus kann eine Vorstellung über die Änderungen der Phasengrenze vor, während und nach der Adsorption von DMPS entwickelt werden.

Abb. 4.20 zeigt Strom-Zeit-Transienten aufgenommen nach DMPS Injektionen, bei verschiedenen Potentialen. Abhängig vom jeweiligen elektrochemischen Zustand der Phasengrenze zeigen die Transienten unterschiedliche Formen.

Bei der Injektion von 0.5 mM DMPS an einem Potential von -300 mV vs. SCE (Abb. 4.20 a) zeigt sich ein Abfall des Stromes auf ein Minimum von $-23 \mu\text{A}$ und ein anschließendes exponentielles Abklingen. Der Strom fällt innerhalb von 30 s auf seinen ursprünglichen Wert zurück.

Abb. 4.20 b zeigt den Strom-Zeit-Transienten einer negativer polarisierten Elektrode (-400mV). Man beobachtet nach der Zugabe von DMPS einen raschen Abfall des Stromes, gefolgt von einem schnellen Anstieg bis zu einem Maximum und die anschließende Relaxation.

Ein qualitativ ähnliches Bild zeigt Abb. 4.20 c. Es wurde bei einem Potential von -600 mV DMPS zugegeben. Der Antwortstrom fällt zu einem tieferen Minimum ab und steigt nach einer Richtungsumkehr etwas langsamer als bei der Injektion bei positiveren Potentialen zu einem breiten Maximum an. Die

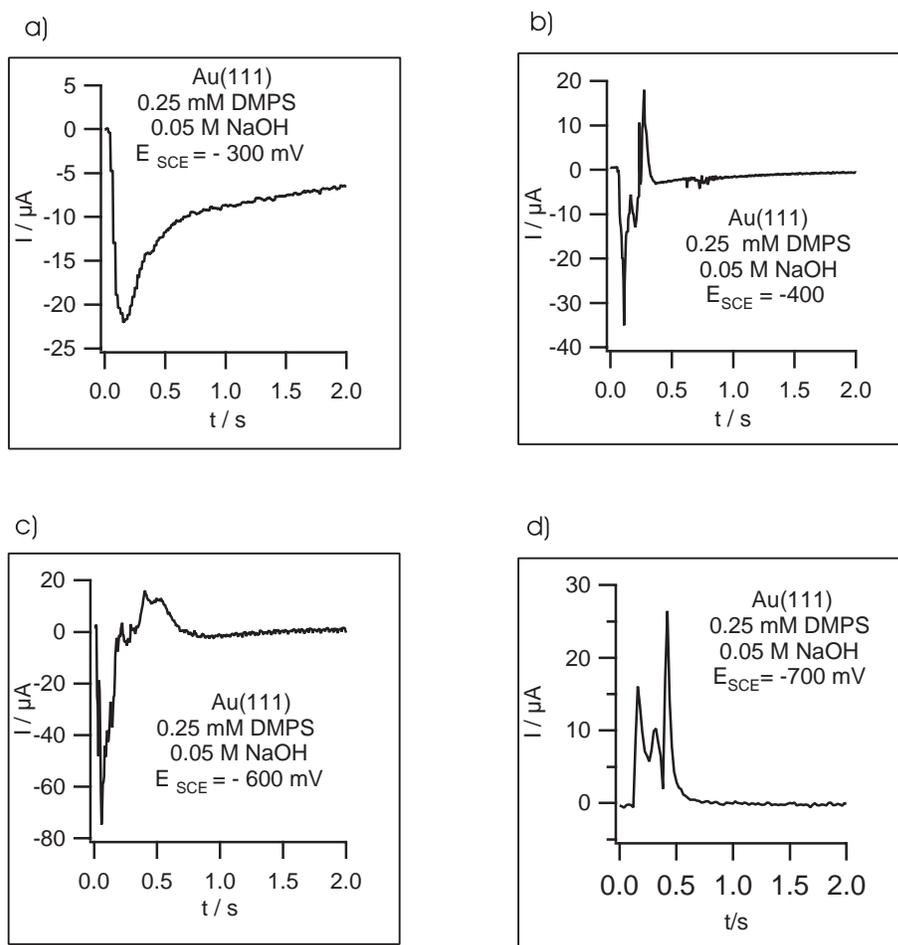


Abbildung 4.20: Strom-Zeit-Transienten der potentialkontrollierten Adsorption von DMPS an Au(111) bei unterschiedlichen Potentialen. A - 300 mV, B -400 mV, C -600 mV und D - 700 mV.

Relaxation erfolgt langsamer als bei -400 mV.

Eine vollständige Richtungsumkehr des Stroms zeigt sich bei einem Potential von -700 mV. Es wird kein Vorzeichenwechsel des Stromes während der ersten Viertelsekunde beobachtet. Der Strom steigt, ausgehend von Null, zunächst auf $15 \mu\text{A}$, um nach 0.5 s einen Maximalwert von $25 \mu\text{A}$ zu erreichen. Man beobachtet schnelle Relaxation.

Es zeigt sich also ausgehend vom jeweiligen Ladungszustand der Phasengrenze eine unterschiedliche Stromantwort des Systems. Wie kann dieses Verhalten erklärt werden? Aus den Messungen der differentiellen Kapazität kann die Potentialabhängigkeit der Ladung auf der Elektrodenoberfläche abgeleitet werden. Die Integration der differentiellen Kapazität liefert die Ladungs-Potentialkurve der Phasengrenze. Diese ist für die reine Oberfläche im DMPS-freien Leitelektrolyten bekannt (siehe Abb. 4.15). Durch die Adsorption und die Bildung eines Thiolates wird die Ladung an der Oberfläche verändert. Der dabei fließende kapazitive Strom wird gemessen.

Abb. 4.21 zeigt die Potentialabhängigkeit der Ladungsdichte für eine adsorbatfreie Elektrode im Leitelektrolyt (Gerade LE), für eine adsorbatbedeckte Elektrode (Gerade PI) und eine Elektrode, deren Adsorbat eine Reorientierung, z.B. einen Phasenübergang, durchlaufen hat (Gerade PE). Man erkennt, daß die Adsorption und gegebenenfalls eine Reorientierung im Adsorbat mit Ladungsänderungen verbunden sind. Je nach Potentialbereich I, II, III erfolgt Zunahme oder Abnahme der Ladung, d.h. man beobachtet positive oder negative Ströme.

Die gemessenen Stromtransienten können mit dem beschriebenen Modell erklärt werden. Am Anfang befindet sich die Goldelektrode im reinen Leitelektrolyten, d.h. je nach vorgegebenem Potential auf einem Punkt der Geraden LE. Je nach Polarisation der Elektrode, im Bezug auf die ladungs-

freie Elektrode (PZC), kann die Elektrode im reinen Leitelektrolyt positiv (III) oder negativ (I) geladen werden. Es sei darauf hingewiesen, daß sich das ‘potential of zero charge’ der Elektrode durch Adsorption und Reorientierungsprozesse ändert. Nach Zugabe von DMPS geht die Elektrode von einem Ladungszustand auf der Geraden LE in einen neuen Ladungszustand über, der auf der Geraden PI, oder, falls sich eine weitere Reorientierung im Adsorbat anschließt, auf der Geraden PE liegt.

Im Potentialbereich III tritt nur eine Stromrichtung beim Übergang von LE nach PE auf, ebenso im Potentialbereich I, jedoch mit umgekehrten Vorzeichen. Dies erklärt den generellen Verlauf der Stromtransienten in Abb. 4.20 a und d. Es fällt aber auf, daß der Stromtransient in Abb. 4.20 a weniger strukturiert ist und einen flacheren Abfall nach dem Minimum zeigt als im Vergleich zum Transienten in Abb. 4.20 d. Dies bedeutet, daß die Übergänge LE-PI und PI-PE bei verschiedenen Potentialen mit unterschiedlichen Zeitkonstanten ablaufen, entsprechend der Potentialabhängigkeit der Adsorption. Von besonderem Interesse erscheinen die Stromtransienten im Potentialbereich II, weil hier der Übergang LE-PI und der Übergang PI-PE mit unterschiedlichem Vorzeichen des Ladungstransfers verbunden sind [128]. Offenbar ist der primäre negative Stromtransient in Abb. 4.20 b,c mit dem Übergang LE-PI mit der Bildung des Adsorbats und der Wiederanstieg zum Maximum mit einer Reorientierung in der Adsorbatschicht zu erklären (PI-PE). Beide Prozesse konnten zeitlich getrennt beobachtet werden.

Die Transienten a-b zeigen einen Zeitverlauf, wie er nur bei Phasenübergängen erster Ordnung an der Grenzfläche vorkommt. Das bedeutet letztlich, daß die Adsorption über einen Nucleations- und Wachstumsmechanismus verläuft.

Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit einem Modell von Sellers et al.

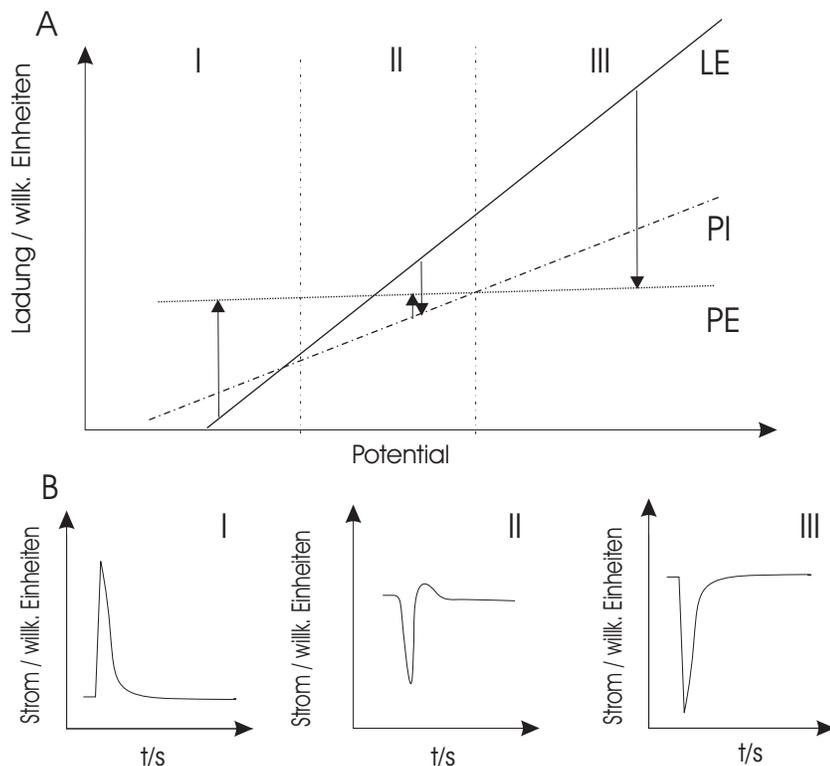


Abbildung 4.21: Aus den Strom-Zeit-Transienten abgeleitetes Modell der Ladungsdichte - Potential Kurven für das System Au(111) 0.25 mM DMPS in 0.01 M NaOH. Kurve LE markiert die Kurve des reinen Elektrolyten, PI die der initialen Phase und die Endphase wird durch PE dargestellt.

[51] zur Adsorption von Alkanthiolen auf Gold. Nach diesem Modell werden Thiole zuerst auf on top-Goldatomen gebunden und gehen daraus in energetisch günstigere Muldenplätze ('threefold hollow site') über.

4.3.2 In situ STM Untersuchung der potentialkontrollierten Adsorption von DMPS in Natronlauge

Mit Hilfe von STM-Messungen ist es gelungen, die potentialkontrollierte Adsorption von DMPS auf einer rekonstruierten Au(111)-Oberfläche in alka-

lischer Natronlauge in situ zu beobachten. Nachdem sich die Elektrode im elektrochemischen Gleichgewicht mit der Lösung sowie der gesamte Aufbau im thermischen Gleichgewicht befand, wurde die DMPS-Lösung zugegeben und die STM-Messung fortgeführt. In den ersten Minuten nach der Injektion wurde meist kein brauchbares Bild erhalten, da die Änderungen auf der Oberfläche zu drastisch und thermischer Drift durch die Zugabe der Thiol-Lösung zu groß war.

Die Goldoberfläche zeigte vor der Zugabe der Thiol-Lösung die in Abb. 4.14 dargestellten Doppelreihen der rekonstruierten Phase.

Die STM-Bilder in Abb. 4.22 A-D zeigen denselben Ausschnitt der (111)-Goldoberfläche 3 bis 7 Minuten nach Zugabe der DMPS-haltigen Lösung bei einem Potential von -200 mV. Für die Abbildung dieses Ausschnitts wurden 45 Sekunden pro Bild benötigt. Vier Minuten nach Zugabe der DMPS-Lösung wurde das erste Bild der Oberfläche erhalten. In Abb. 4.22 A ist eine 'elektro-nic corrugation' der Oberfläche mit einer Modulation von 8.5 nm und einer Amplitude von $1 \text{ \AA} \pm 0.4 \text{ \AA}$ erkennbar.

Direkt im Anschluss an dieses Bild wurde Abb. 4.22 B erhalten (300 s nach DMPS-Zugabe). Sichtbar sind Streifen mit einem Abstand von 5 nm einer Amplitude von $1 \pm 0.4 \text{ \AA}$. Es fällt auf, daß diese Streifen gegenüber den 60 Sekunden früher erhaltenen um 30° gedreht sind. In diesem Bild sind beide Streifen nebeneinander zu sehen.

Eine weitere Minute später zeigt sich das in Abb. 4.23 C illustrierte STM-Bild der Oberfläche. Die in Abb. 4.22 A erhaltenen Streifen sind verschwunden, dafür ist auf der Oberfläche eine Korrugation von 55 \AA mit einer Amplitude von 2 \AA zu sehen.

Nach 420 Sekunden wird diese Streifenstruktur von einer Korrugation geringerer Modulation (23 \AA) in einem Winkel von 60° (Abb. 4.22 D) über-

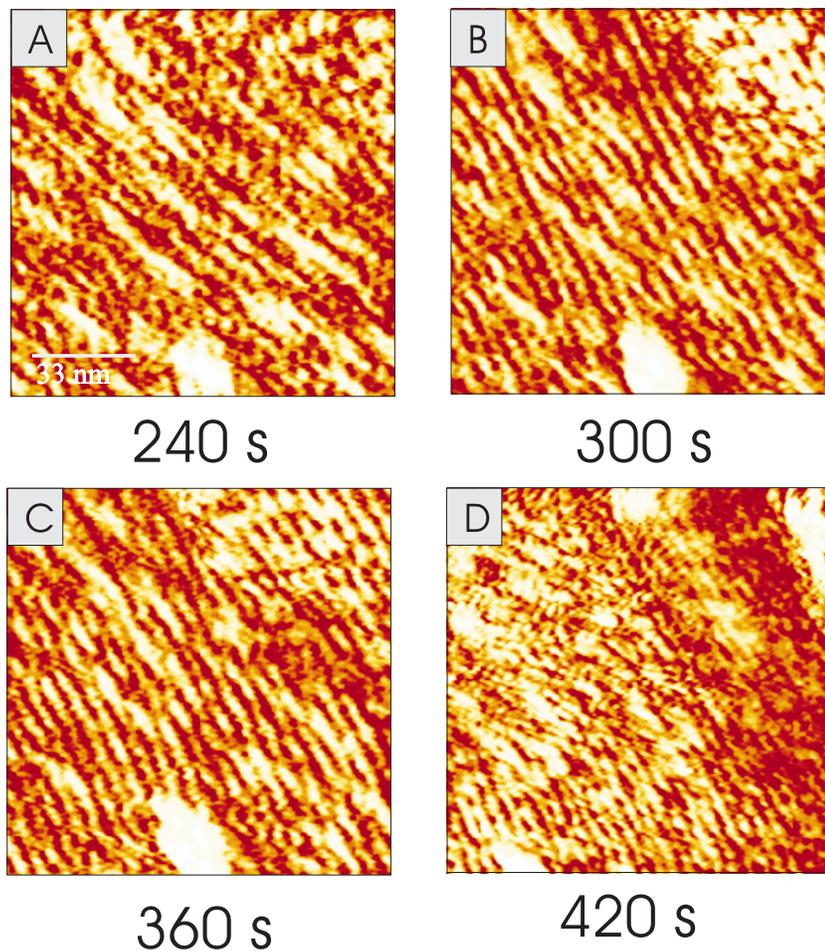


Abbildung 4.22: Au(111), modifiziert in 2.3 mM [Au/DMPS] / 0.01 M NaOH bei einem Potential von -200 mV. E_{tip} : 120 mV I_{tunnel} : 0.8 nA.

lagert.

Erst 15 Minuten nach der Zugabe von DMPS gelang es, Strukturen abzubilden, die gemessen an ihrer Höhe den Charakter von Goldstufen aufweisen (Abb. 4.23 B). Es fällt sofort ins Auge, daß die Oberfläche mit fortschreitender Zeit immer glatter wird. Über die Ursache dieser Glättung kann keine präzise Auskunft gegeben werden. Es ist vorstellbar, daß viel Wasser in die Schicht eingelagert wird, vor allem auf Grund der Solvatisierung der zur

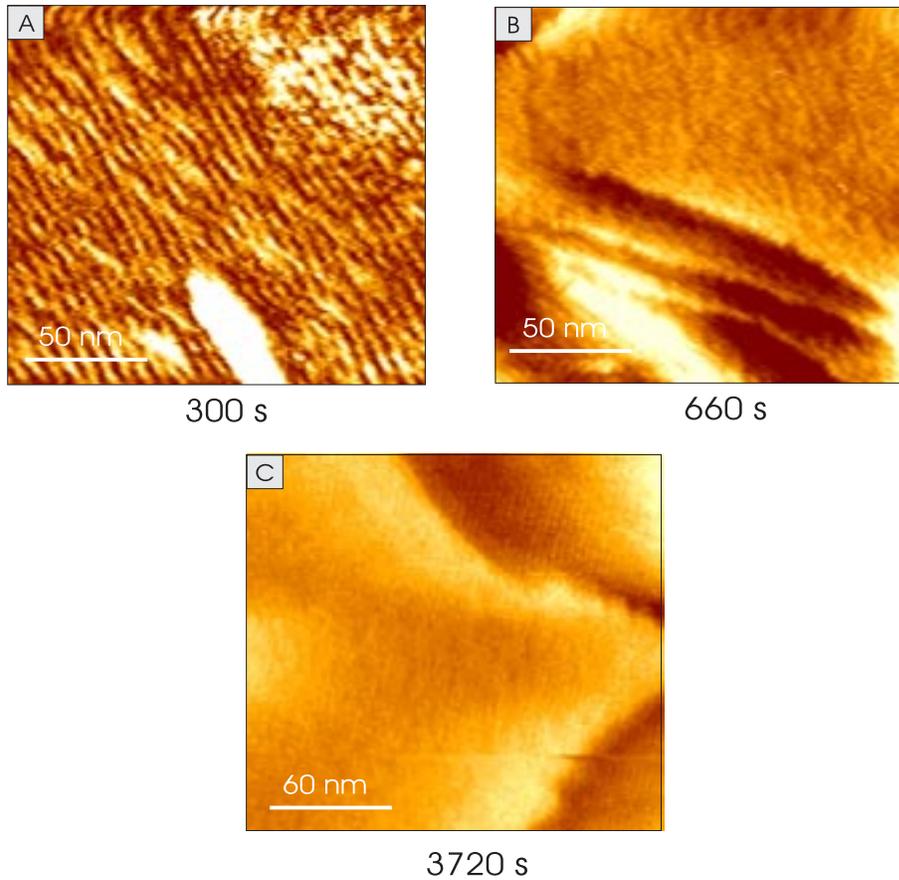


Abbildung 4.23: Au(111), modifiziert in 2.3 mM [Au/DMPS] / 0.01 M NaOH bei einem Potential von -200 mV. E_{tip} : 120 mV I_{tunnel} : 0.8 nA.

Lösung weisenden Sulfogruppen. Zusätzlich erscheint es möglich, daß sich ein nur mit einem Schwefel an das Gold gebundene Adsorbat in ein Adsorbat umwandelt, bei dem zwei S-Au-Bindungen pro DMPS vorliegen.

Die Bildung der initialen streifigen Struktur wurde bei der Adsorption von DMPS an die unrekonstruierte Goldoberfläche nie beobachtet (siehe Kap. 4.3.5). Mit der unrekonstruierten Goldoberfläche bildet DMPS eine kommensurable Überstruktur. Durch die unaxiale Kompression der obersten Gold-Monolage weist die rekonstruierte (1×23) -Phase eine andere Symmetrie als

die (1x1)-Phase auf. Daraus resultiert möglicherweise die für die streifige Struktur verantwortliche Inkommensurabilität der Überstruktur (siehe Abb. 4.23 A). Da mit der Adsorption der Thiole die Rekonstruktion aufgehoben wird, flacht die Amplitude der Modulation innerhalb von einer Stunde ab. In dem STM-Bild in Abb. 4.23 B ist nur noch eine Modulation von 24 \AA mit einer Amplitude von $0.2 \pm 0.05 \text{ \AA}$ auf den Terrassen zu sehen.

4.3.3 In situ STM-Studie der potentialkontrollierten Adsorption von DMPS in saurer Lösung

Es ist gelungen, den Ablauf der Adsorption von DMPS auf Au(111) in situ in einem Zeitraum von 3 Minuten bis zu mehreren Stunden mit dem STM zu verfolgen. Die Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt und diskutiert. Bei diesen STM-Messungen wurde die Elektrode unterschiedlich polarisiert (siehe Abb. 4.24) und anschließend DMPS zugegeben. Die Bildung der DMPS-Schicht wurde in Abhängigkeit vom Potential untersucht. Es zeigen vor allem die bei den Extrema des Potentialfensters einer Au(111)-Elektrode in saurer Lösung erhaltenen Bilder große strukturelle Unterschiede. Im Besonderen wurde die Adsorption von DMPS auf die unrekonstruierte Oberfläche und auf die oxidierte Goldoberfläche untersucht.

4.3.4 Adsorption von DMPS an der rekonstruierten Au(111)

Aus Abb. 4.24 sind die Injektionspotentiale und der elektrochemische Zustand der Au(111)-Elektrode im sauren Elektrolyten zu entnehmen. Der Übergang zwischen der rekonstruierten (1×23) und der (1×1)-Phase bei 520 mV (Siehe auch Abb. 4.26) ist ebenfalls eingezeichnet.

Abb. 4.25 A zeigt das erste in situ, in 0.4 mM DMPS / 0.1 M HClO₄ bei 115 mV, erhaltene STM-Bild. Man beobachtet die Bildung langgestreckter Inseln höchstwahrscheinlich bestehend aus DMPS. Während es sieben Minuten nach Zugabe der DMPS-Lösung noch möglich war, auf einer glatten Ebene 0.2 nm hohe, 5 nm breite und bis zu 50 nm lange Erhebungen (Siehe Abb. 4.25 B) zu beobachten, konnte eine Stunde nach Zugabe der DMPS-Lösung keine Stufen- und Terrassenmorphologie mehr erkannt werden. Die

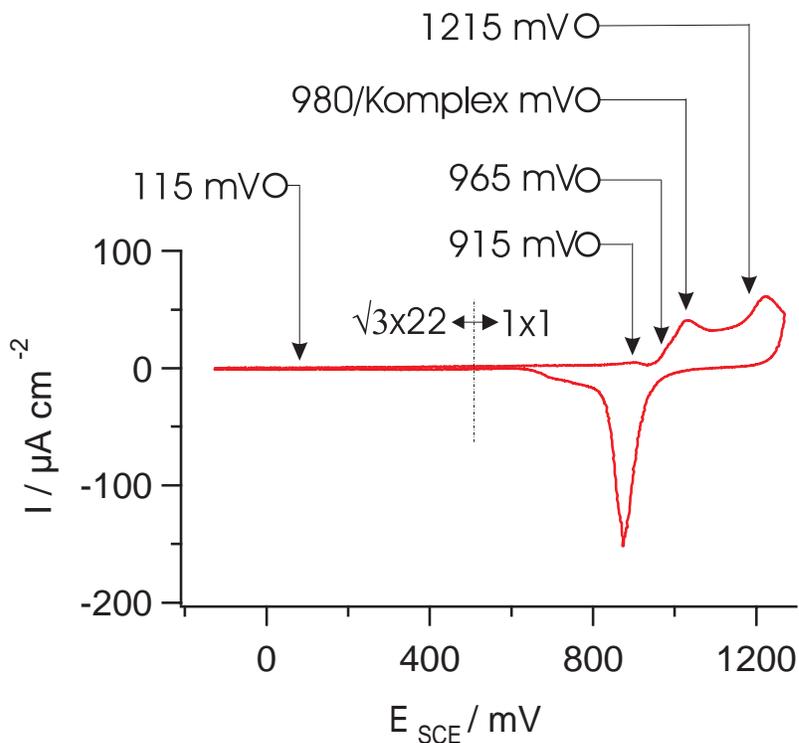


Abbildung 4.24: Übersicht über die Injektionspotentiale an denen die Adsorption von DMPS und seinen Goldkomplexen in situ mit dem STM aufgezeichnet werden konnte.

anfänglich beobachteten langgestreckten Inseln wachsen offenbar vollständig zusammen. Obwohl die Abbildung von Stufenkanten nicht möglich war, zeigt jedoch ein höher aufgelöstes STM-Bild in Abb. 4.25 C 1.5 h nach Zugabe der DMPS-Lösung Streifen auf einer Terrassenoberfläche mit einem Abstand von ca. 8 Å. Alle Bilder wurden unter denselben Tunnelbedingungen erhalten (Spitzenpotential -420 mV, Tunnelstrom 5.5 nA).

Die von uns beobachtete Koaleszenz der Inseln auf der Oberfläche und das beobachtete Zuwachsen der Oberfläche ist ein Hinweis darauf, daß die

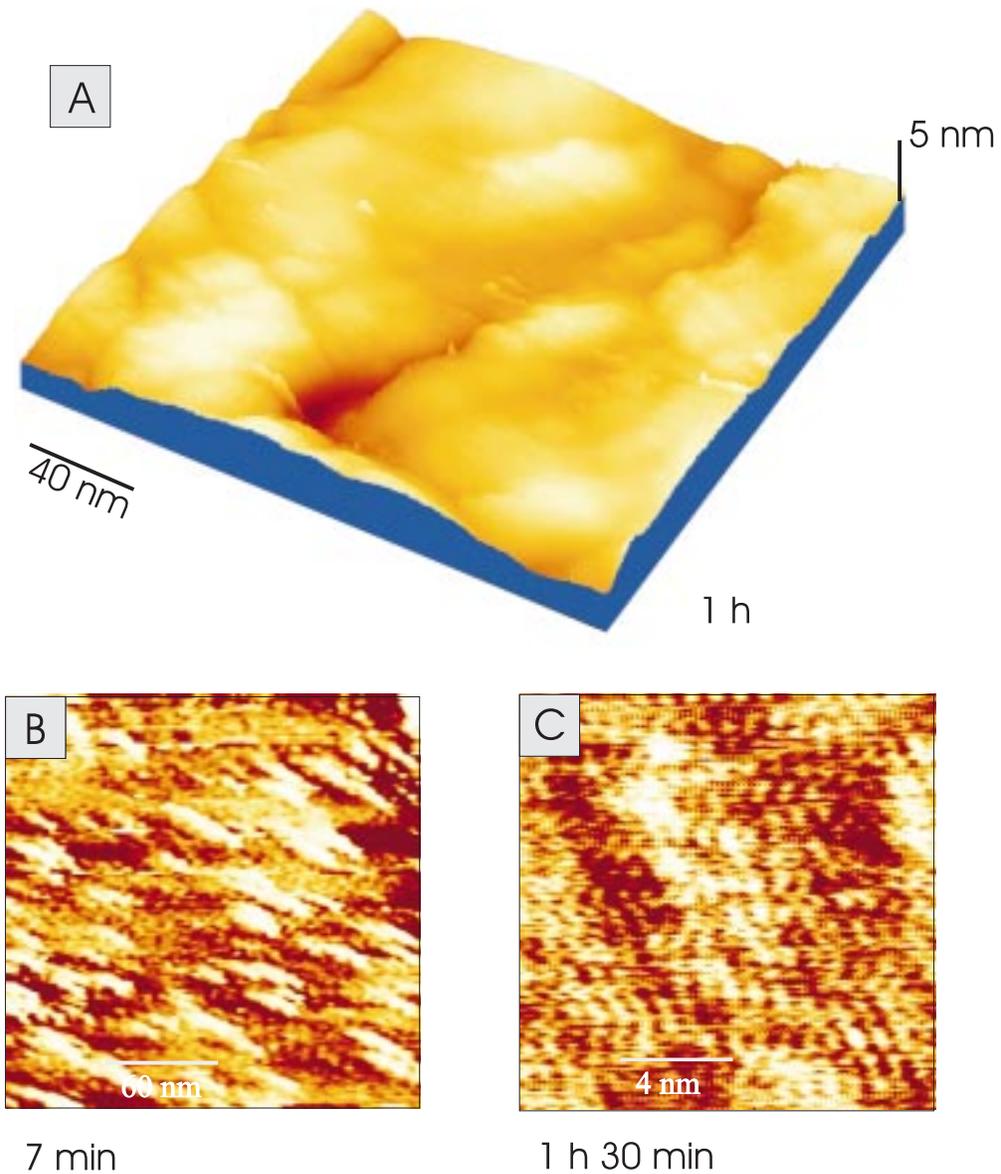


Abbildung 4.25: Au(111), modifiziert in 4 mM DMPS / 0.1 M HClO₄ bei einem Potential von 115 mV für die angegebenen Zeitdauern. E_{tip} : 450 mV
 I_{tunnel} : 5.5 nA.

Oberfläche mit Multilagen DMPS bedeckt wird. Es ist ebenfalls nie gelungen, bei durch OCP-Adsorption ('open circuit potential', OCP) aus wässriger saurer Lösung hergestellten Schichten die Kanten von Stufen abzubilden. In saurer Lösung und bei diesem Potential von 115 mV scheinen Bedingungen vorzuliegen, die ein solches Wachstum von mehreren Schichten von DMPS-Molekülen erlauben. Vorstellbar ist eine über Wasser und Gegenionen verbrückte, dreidimensionale Struktur. Es ist jedoch - mit relativ hohem Tunnelstrom - möglich, durch diese Schicht hindurch hochaufgelöste STM-Bilder der Oberfläche zu erhalten. Diese liefern eine gestreifte Struktur. Die Streifen zeigen einen Abstand von 8 Å, was auf eine Inkommensurabilität der Überstruktur mit dem Goldgitter hinweist.

An dem gewählten Injektionspotential liegt die reine Au(111)-Oberfläche rekonstruiert vor (siehe Abb. 4.14). Um eine kommensurable Überstruktur zu erhalten, müsste die Rekonstruktion aufgehoben werden. Es lassen sich jedoch keine Aussagen über das Rekonstruktionspotential der adsorbatbedeckten Elektrode machen.

Die potentialabhängige Aufhebung der Rekonstruktion der reinen Goldoberfläche in einer 0.1 M HClO₄-Lösung kann in situ mit dem STM beobachtet werden. Abb. 4.26 zeigt, markiert durch einen Pfeil, den Einfluß eines Potentialsprungs von 450 nach 550 mV, angelegt an eine rekonstruierte Au(111)-Oberfläche. Vor dem Potentialsprung erscheint die Oberfläche der durch eine Stufenkante getrennten Terrassen glatt. Direkt nach dem Potentialsprung zeigen sich auf den Terrassen der Goldoberfläche monoatomar hohe Inseln. Diese Inseln haben sich innerhalb einer halben Sekunde gebildet.

Die Aufhebung der Rekonstruktion ist deutlich an der Bildung von monoatomar hohen Gold-Inseln auf den Terrassen zu sehen. Da der Übergang von der rekonstruierten Phase (1×23) in die unrekonstruierte (1×1)-Phase der

Au(111)-Oberfläche einer Flächenverkleinerung von 4.4 % entspricht, werden Goldatome aus der Oberfläche herausgedrückt. Die Goldatome lagern sich zu Inseln zusammen, welche wiederum zu den Stufenkanten diffundieren. Bei Potentialen positiver 550 mV liegt die Au(111)-Oberfläche demnach unrekonstruiert vor. Die Aufhebung der Rekonstruktion erfolgt unter diesen Potentialsprungbedingungen innerhalb einer halben Sekunde. An dieser (1x1) Au(111)-Oberfläche wurden weitere in situ STM-Experimente zur Adsorption von DMPS durchgeführt.

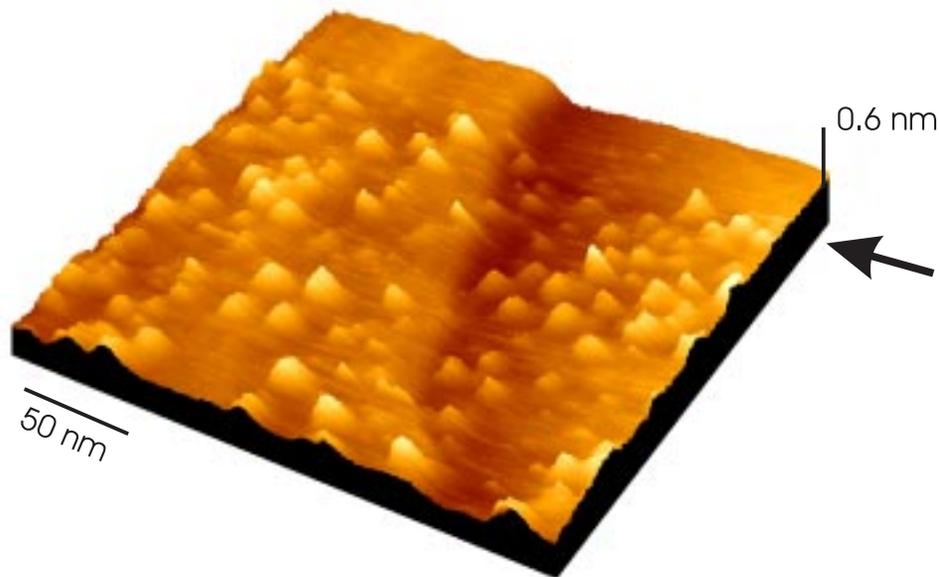


Abbildung 4.26: STM-Bild des Potentialsprungs einer Au(111)-Elektrode von 450 mV nach 550 mV in 0.1 M HClO₄. E_{tip} : 650 mV, I_{tunnel} : 1.5 nA.

4.3.5 Adsorption von DMPS an der nichtrekonstruierten Au(111)-Elektrode

Abb. 4.27 A zeigt einen 700 nm großen Ausschnitt einer Au(111)-Oberfläche eine Stunde nach Zugabe der Thiol-Lösung bei einem Potential von 915 mV.

Diese in situ-Aufnahme in 4 mM DMPS/0.1 M HClO₄ zeigt einen Zug von ‘step bunching’, sowie sehr große Terrassen. Die Terrassen sind mit Thiol bedeckt und die Stufenkanten zeigen eine Höhe von 2.4 Å. Dieses Bild verändert sich zeitlich nicht. Höher aufgelöste Ausschnitte des selben Experimentes nach 3.5 Stunden (Abb. 4.27 B) zeigen auf den Terrassen eine glatte, mit Adsorbat bedeckte Oberfläche. Diese verändert sich innerhalb der Beobachtungszeit nicht. Am Rand der Stufe sind 1 Å hohe, bis zu 40 nm lange Inseln zu sehen. In noch höher aufgelösten STM-Bildern ist die in Abb. 4.27 C illustrierte Streifenstruktur sichtbar. Die Streifen zeigen einen Abstand von ca. 34 Å.

Bei der Adsorption von DMPS auf die unrekonstruierte Oberfläche wird demnach sofort eine defektfreie Oberfläche gebildet. Die Stufenkanten werden nicht angeätzt, ebensowenig wird die Bildung von Pinholes oder Defekten im Substrat beobachtet. In mesoskopischen Bereichen ist auf den Terrassen keine besondere Ad-Struktur erkennbar. Aufgrund der guten Lösungseigenschaften von DMPS wird dies - im Gegensatz zu beobachteten Streifenstrukturen bei Alkanthiolen - jedoch auch nicht erwartet. Die von Alkanthiolen gebildete hochgeordnete Struktur ist zu einem großen Teil auf die lipophilen Wechselwirkungen der Alkanketten untereinander zurückzuführen. Diese sind beim DMPS nicht vorhanden. Beachtlicher ist die sehr kleine Welligkeit (‘electronic corrugation’) auf der Oberfläche der mit DMPS bedeckten Terrassen. Diese weist eine leicht ungeordnete, streifige Struktur mit einem Abstand von 35 Å auf. Um den Ursprung dieser Streifen zu erhellen, wurde versucht, diese Schicht molekular mit dem STM in situ abzubilden.

Abb. 4.28 zeigt eine molekular aufgelöste in situ-Aufnahme der Au(111)-Elektrode in 4 mM DMPS / 0.1 M HClO₄. Die beobachtete Struktur erscheint im Gegensatz zu der an der Luft erhaltenen Aufnahme weniger ge-

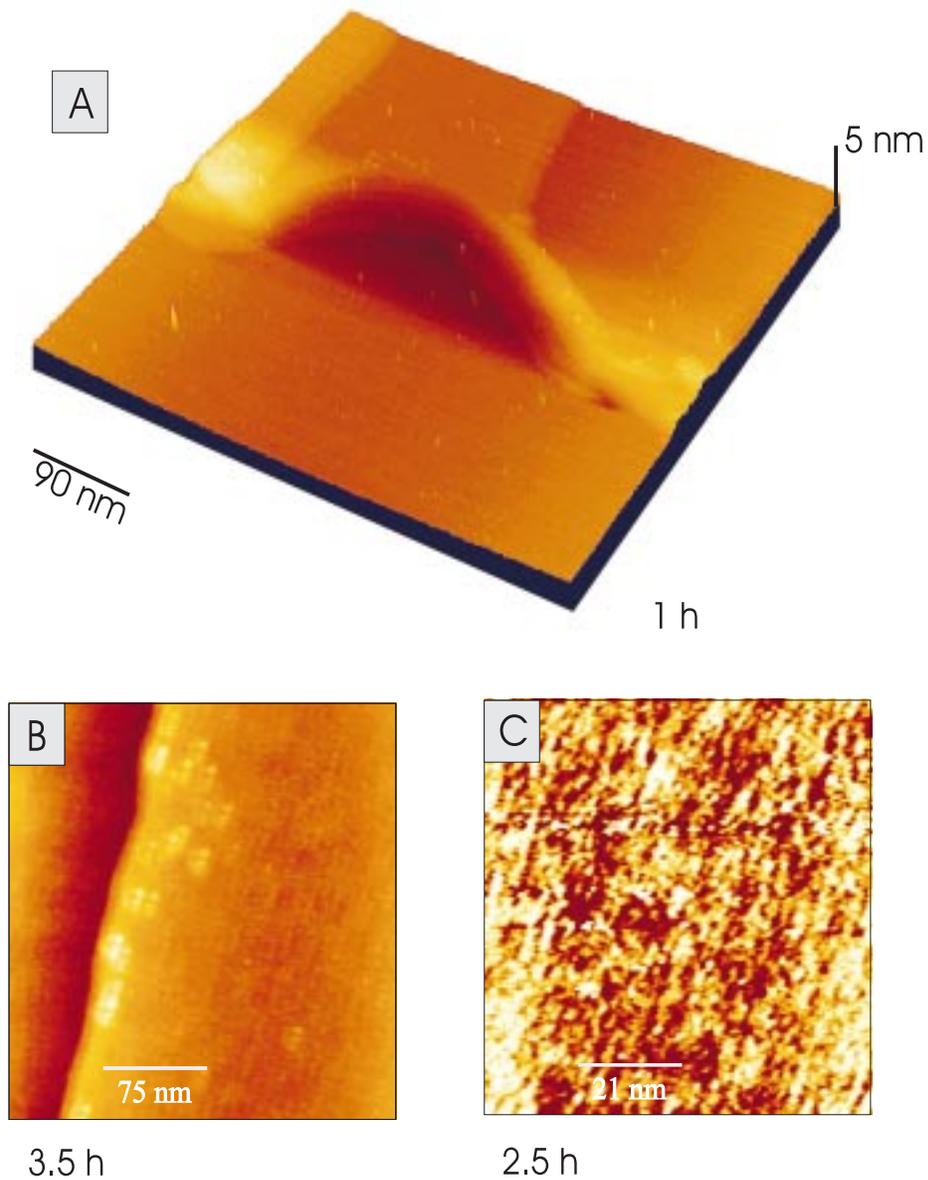
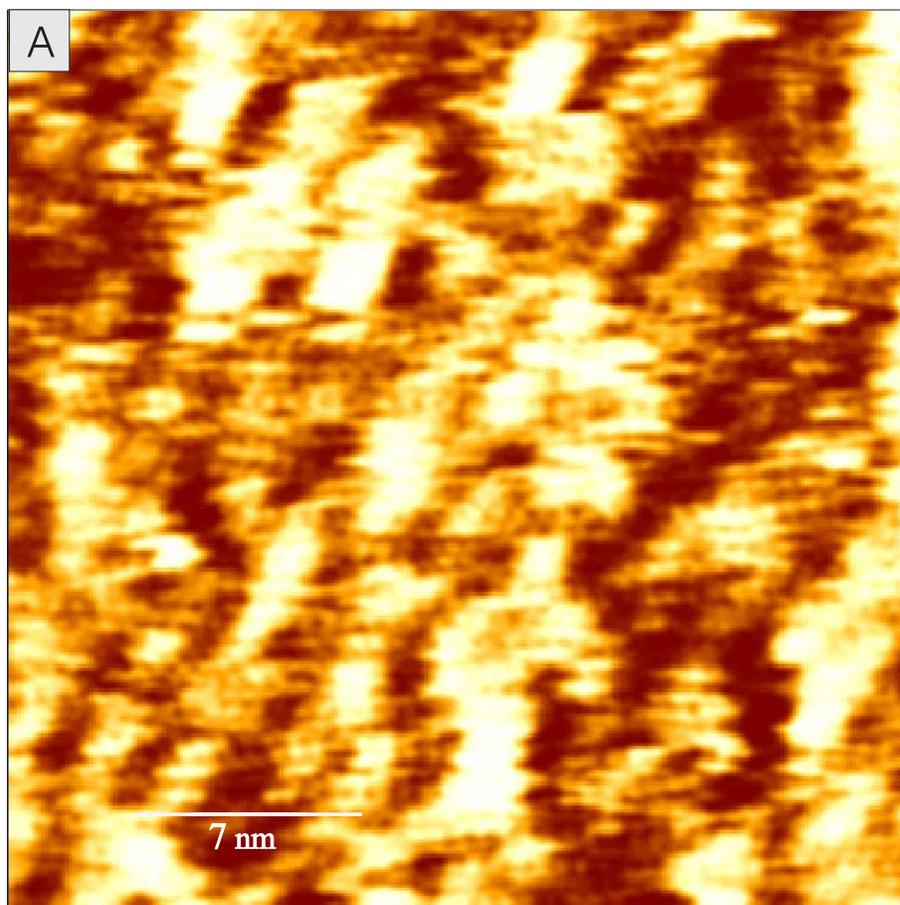


Abbildung 4.27: Au(111), modifiziert in 4.3 mM DMPS / 0.1 M HClO₄ bei einem Potential von 915 mV für die angegebene Zeitdauer. E_{tip} : 720 mV
 I_{tunnel} : 1.5 nA.

ordnet (siehe Abb. 4.9). Die hellen Spots zeigen jedoch dieselben intramolekularen Abstände (3.46 \AA). Allerdings ist die Abbildungsqualität in der in situ erhaltenen Aufnahme schlechter als in der an Luft erhaltenen. Dies liegt zum Einen sicherlich an dem höheren experimentellen Anspruch der in situ-Messung in Lösung, zum Anderen wahrscheinlich an der Struktur der Elektrode beim angelegten Potential. Weitere Anzeichen deuten auf einen Übergang der ungeordneten in die geordnete Monoschicht (siehe Abb. 4.9 in Kap. 4.34), obwohl dieser Übergang nicht mit dem STM verfolgt werden konnte. In dem hochaufgelösten STM-Bild zeigen sich scheinbar $0.5\text{-}1 \text{ \AA}$ hohe 'Erhebungen'. Diese 'Erhebungen' kommen wahrscheinlich dadurch zustande, daß an bestimmten Stellen die Lage des adsorbierten DMPS mit den Goldpositionen des darunterliegenden Goldgitters übereinstimmt, was zu einer Kontrastverstärkung führt. In weniger hoch aufgelösten STM-Bildern (siehe Abb. 4.28) wird dieser Effekt als ungeordnete Streifen wahrgenommen. Sie zeigen ebenfalls den in diesem Ausschnitt beobachteten Abstand von ca. 35 \AA .

Nach der Zugabe einer 8 mM DMPS-Lösung zu einer Au(111)-Elektrode bei einem um 50 mV erhöhten Potential von 965 mV wird die Bildung einer neuen gröberen Struktur auf den sonst glatten Terrassenoberflächen beobachtet.

Gezeigt werden Bilder der Oberfläche, wie sie nach 10-25 Minuten Einwirkzeit in $4.3 \text{ mM DMPS}/0.1 \text{ M HClO}_4$ Lösung erhalten werden (siehe Abb. 4.29). Es handelt sich auch hierbei um in situ-Aufnahmen. Die Oberfläche zeigte vor der Zugabe der Thiol-Lösung die bekannte Stufentopologie der unrekonstruierten Phase, jedoch im STM-Bild noch keine Anzeichen einer oxidierten Goldoberfläche, die stark aufgeraut ist (siehe Abb. 4.30). Zehn Minuten nach der Zugabe der thiolhaltigen Lösung sind ebenfalls die Kanten



3.5 h

Abbildung 4.28: Au(111), modifiziert in 4.3 mM DMPS / 0.1 M HClO₄ bei einem Potential von 915 mV für die angegebene Zeitdauer. E_{tip} : 650 mV
 I_{tunnel} : 1.1 nA.

der Stufen sichtbar. Der größte Teil der Terrassenoberflächen zeigt die durch die Adsorption bei 915 mV erhaltene und auf Seite 4.3.5 diskutierte Struktur. Darüberhinaus zeigen sich nun 1-2 Å hohe Erhebungen mit einer Länge von bis zu 300 Å. Dies ist in dem in Abb. 4.29 gezeigten Schnitt illustriert.

Die gebildeten Strukturen sind mit der dreizähligen Struktur der Au(111)-Oberfläche in Deckung zu bringen. Man kann davon ausgehen, daß die bei einem Potential von 965 mV gebildete Au(111)/DMPS-Oberfläche zum Teil oxidiert vorliegt, und daß der gebildete Au(I)DMPS-Komplex stark an der Oberfläche adsorbiert. Dies bedeutet, daß die Wechselwirkung der teilweise zu Au(I) oxidierten Oberfläche mit DMPS stärker ist als ihre Wechselwirkung mit Wasser. Bestärkt wird unsere Vermutung dadurch, daß die Strukturen sehr stabil sind. Außerdem zeigt die beobachtete Struktur die für die dreizählige Symmetrie des Substrates charakteristischen Winkel. Bei der Bildung dieser Strukturen hat die Symmetrie des Substrates offenbar eine wesentliche Rolle gespielt. Diese Adsorbatspezies wird im Tunnelbild deutlich als Erhebung abgebildet. Bei adsorbatbedeckten Oberflächen ist es jedoch prinzipiell schwierig, die echte Höhe der Schicht aus dem Tunnelbild zu ermitteln, da der Tunnelwiderstand stark von der Natur des Adsorbates sowie vom jeweiligen elektronischen Zustand der bedeckten Oberfläche abhängt. Es gelang, diese Erhebungen nach einem Potentialsweep zu 60 mV langsam einzuebnen, also den gebildeten Komplex auf der Oberfläche zu reduzieren.

4.3.6 Adsorption auf der oxidierten Goldoberfläche

Abb. 4.30 zeigt einen Ausschnitt der oxidierten reinen Goldoberfläche 5 Minuten nach einem Potentialsprung zu 1250 mV in 0.1 M HClO₄. Sichtbar sind die Stufen von Terrassen, deren Oberfläche mit flachen Hügeln von etwa 0.1 bis 0.25 nm Höhe und 2 bis 4 nm Breite dekoriert ist. Das Bild verändert

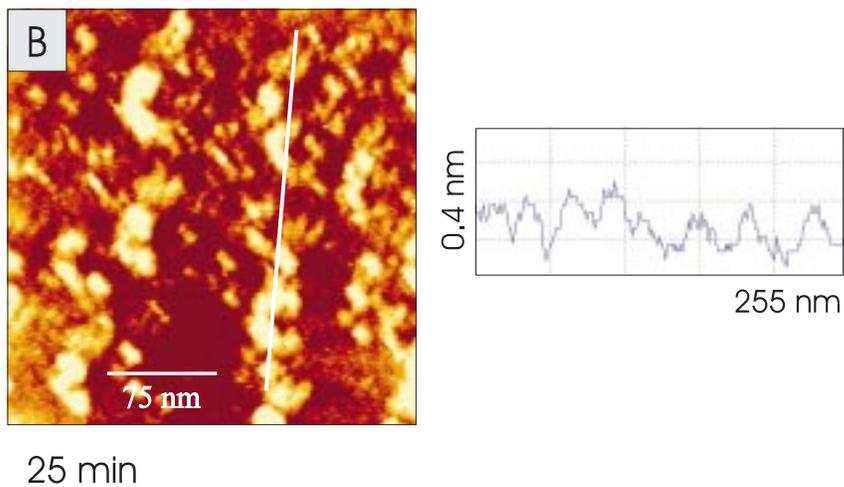
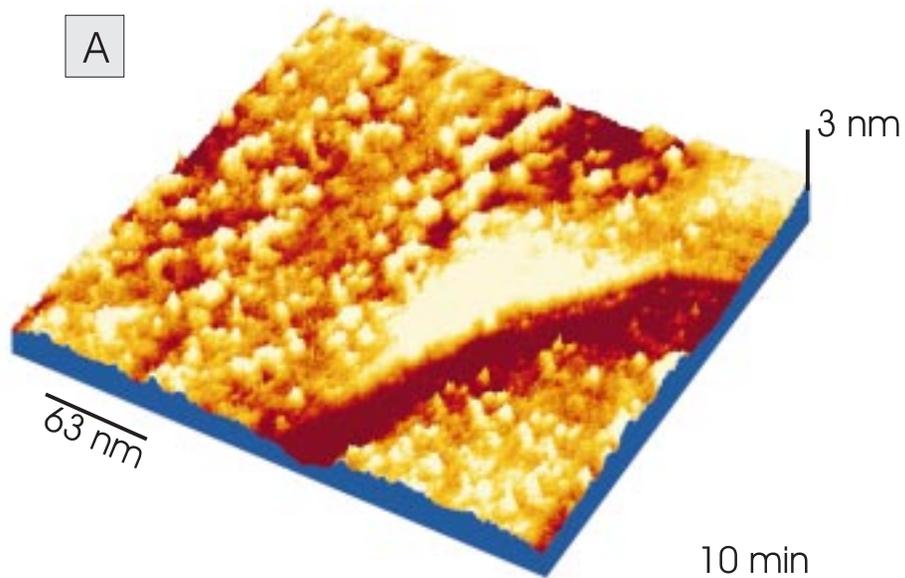


Abbildung 4.29: Au(111), modifiziert in 4.3 mM DMPS / 0.1 M HClO₄ bei einem Potential von 965 mV für die angegebene Zeitdauer. E_{tip} : 620 mV; I_{tunnel} : 1.1 nA.

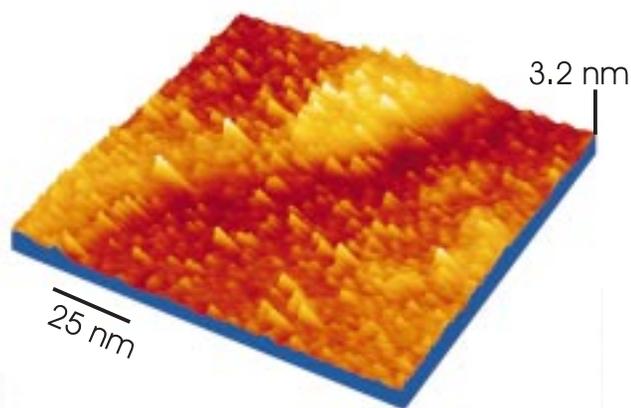


Abbildung 4.30: Au(111), modifiziert in 0.1 M HClO_4 bei einem Potential von 1250 mV für die angegebene Zeitdauer. E_{tip} : 780 mV; I_{tunnel} : 1.2 nA.

sich nicht mehr. Diese oxidierte Goldoberfläche ist der Ausgangspunkt für die im Folgenden beschriebene in situ STM-Messung.

Die in Abb. 4.31 A dargestellte STM-Aufnahme wurde durch die Adsorption von 5.4 mM DMPS in 0.1 M HClO_4 bei 1215 mV erhalten. Ausgehend von der oxidierten Goldoberfläche zeigt das STM-Bild nach 55 min ausgedehnt große Terrassen, die sich in den typischen 60° -Winkeln schneiden. Diese Stufenhöhe entspricht einer reinen Au(111)-Monolage. Auf den Terrassen ist eine vernetzte wurmartige Struktur mit einer Höhe von 3 Å und einer Breite von bis zu 100 Å zu sehen, welche ihre Struktur innerhalb von 2 Stunden nicht verändert. Damit entspricht die Höhe dieser Strukturen der Höhe monoatomarer Goldstufen. Mit etwas Phantasie ist diese Struktur mit der dreizähligen Symmetrie der Au(111)-Oberfläche in Deckung zu bringen. Die Messung erfolgt bei einem Potential, an dem in Abschnitt 4.2.3 der Beginn der oxidativen Desorption von spontan adsorbiertem DMPS mit Zyklovoltammetrie beobachtet wurde. Die ersten Minuten der Adsorption zeigt Abb. 4.31 B. Die wurmartige Struktur ist bereits in dieser frühen Pha-

se zu sehen. Es sind ebenfalls Streifen mit einem Abstand von ca. 10 nm zu erkennen. Abb. 4.31 C zeigt ein STM-Bild eines höher aufgelösten Ausschnittes der modifizierten Goldoberfläche.

4.3.7 Adsorption von Au[DMPS]-Komplexen

Abb. 4.32 A zeigt eine in situ STM-Aufnahme einer Au(111)-Elektrode bei einem Potential von 980 mV 13 Minuten nach der Zugabe von 3.3 mM [Au/DMPS]/0.1 M HClO₄. Auf den Terrassen sind zufällig angeordnete, 50 bis 200 Å breite und bis zu 50 Å hohe Inseln zu sehen. Die beobachtete Struktur unterscheidet sich stark von der in Abb. 4.27 A dargestellten. Offenbar adsorbiert der injizierte Gold/DMPS-Komplex bei diesem Potential und ordnet sich statistisch verteilt auf der Oberfläche an. Bei diesem Potential sind auf der Oberfläche Anionen adsorbiert und der obersten Goldlage wird formal die Oxidationsstufe + 1 zugeordnet. Der Komplex sowie seine Bildung in wässriger Lösung wurde in Abschnitt 4.1.1 ausführlich besprochen. Über die genaue Struktur des Au(111)-Komplexes kann jedoch keine Aussage getroffen werden. Sie ist stark pH-abhängig und es bilden sich je nach pH-Wert auch mehrkernige Komplexe.

Die in Abb. 4.32 A illustrierte Struktur ist jedoch zeitlich nicht stabil. 20 Minuten nach der Injektion haben sich die Inseln zu Terrassen zusammengelagert. Die Oberfläche dieser Terrassen weist eine hohe Dynamik auf. Die STM-Bilder in Abb. 4.32 B und C wurden im Abstand von 3 Minuten etwa eine halbe Stunde nach der Injektion des DMPS/Au-Komplexes bei einem Potential von 980 mV aufgenommen. Sichtbar ist eine charakteristisch ausgefranste Stufenkante, auf den Terrassen haben sich Löcher einer Tiefe von einer Monolage Gold gebildet. Nach zwei Minuten (Abb. 4.32 C) ist die Anzahl der Löcher auf den Terrassen stark angestiegen. Anhand der Form

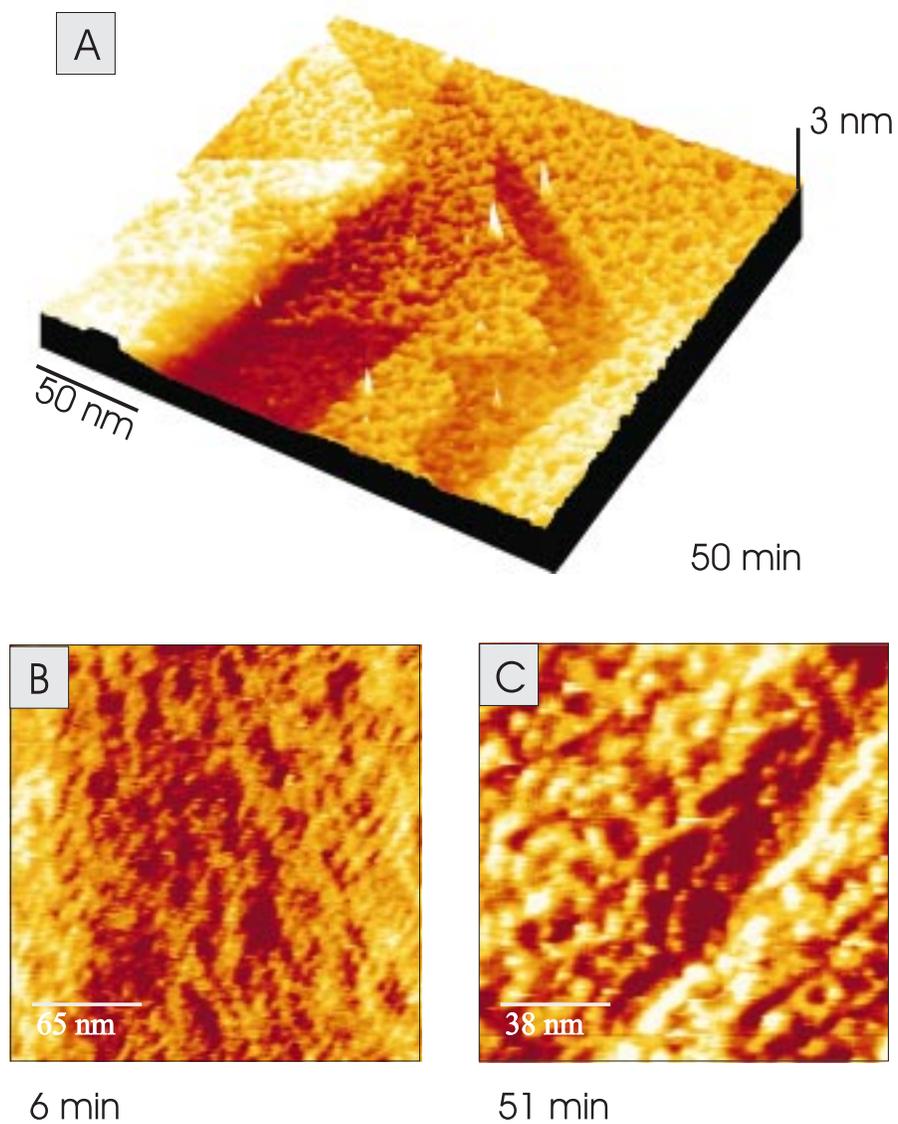
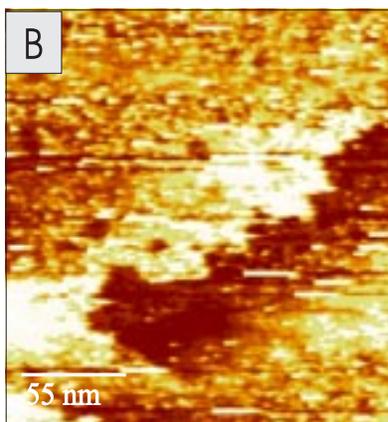
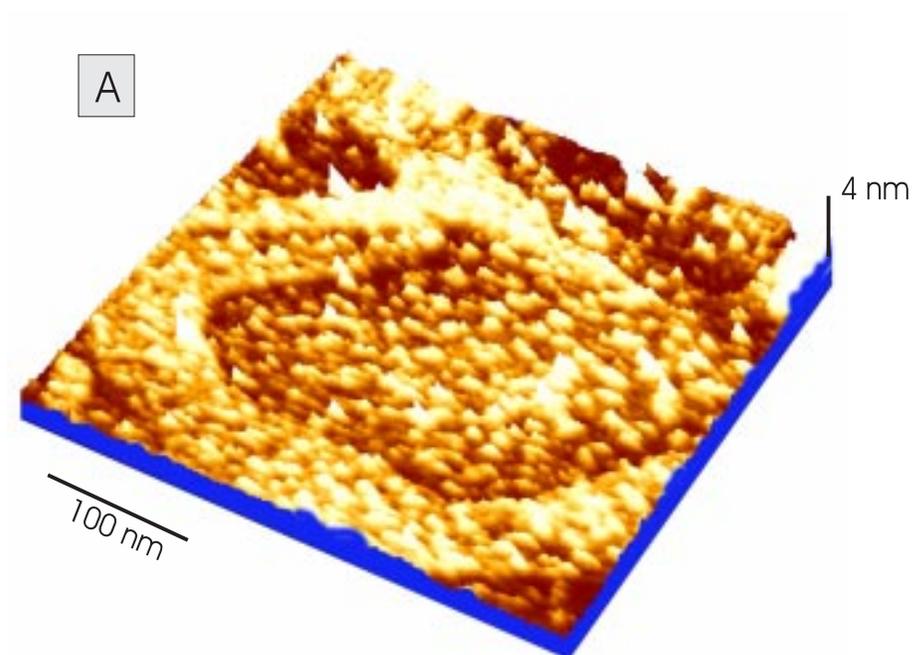
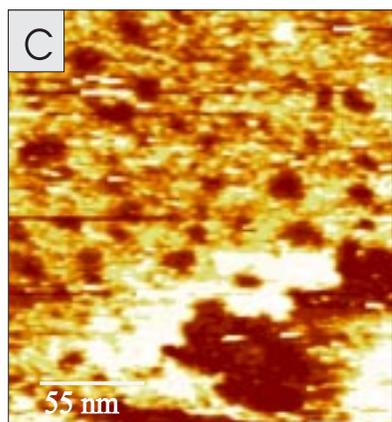


Abbildung 4.31: Au(111), modifiziert in 5.3 mM DMPS / 0.1 M HClO₄ bei einem Potential von 1215 mV für die angegebene Zeitdauer. E_{tip} : 680 mV; I_{tunnel} : 1.3 nA.



33 min



35 min

Abbildung 4.32: Au(111), modifiziert in 3.3 mM [Au/DMPS] / 0.1 M HClO₄ bei einem Potential von 980 mV für die angegebene Zeitdauer. E_{tip} : 720 mV; I_{tunnel} : 1.5 nA.

der Stufenkanten wird klar, daß es sich in beiden Bildern (Abb. 4.32 Abb. 4.32B) um denselben Ausschnitt handelt. Die Dynamik der Löcher ist um ein Vielfaches höher als bei der an Luft beobachteten Probe (siehe Kap. 4.1.2). Außerdem diffundieren die Löcher nicht, wie bei der an Luft beobachteten Probe, zu den Stufenkanten, sondern scheinen auf den Terrassen zu verbleiben. Aufgrund der hohen Dynamik war es jedoch schwierig, diesen Vorgang ausgiebig zu studieren.

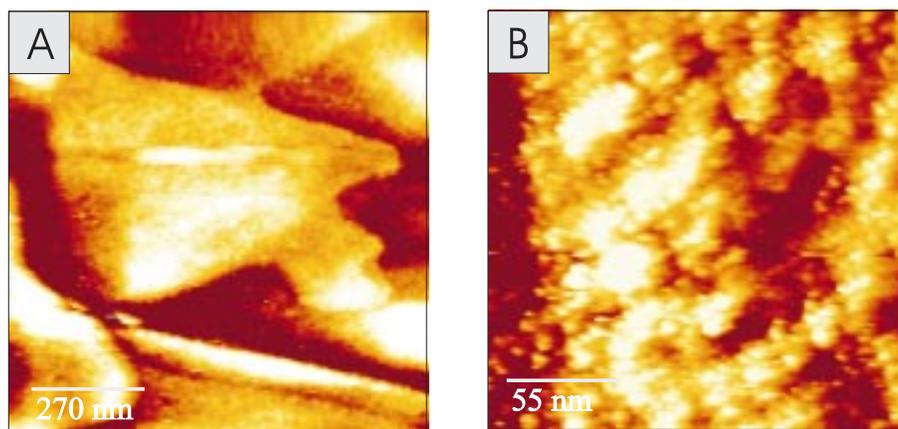


Abbildung 4.33: Au(111), modifiziert in 3.3 mM [Au/DMPS] / 0.1 M HClO₄ bei einem Potential von 980 mV nach einem Potentialsweep auf 65 mV. E_{tip} : 420 mV; I_{tunnel} : 1.2 nA.

Nach einem kathodischen Potentialsweep auf 65 mV wurde der bei 980 mV adsorbierte DMPS/Au-Komplex reduziert. Im Zyklovoltammogramm wird ein entsprechender Reduktionspeak bei 880 mV beobachtet. Abb. 4.33 A zeigt ein STM-Bild eines 1 μ m großen Ausschnitts nach der Reduktion des adsorbierten Au/DMPS-Komplexes bei einem Potential von 65 mV. Sichtbar sind die für eine Au(111)-Oberfläche typischen Stufenkanten. Die bis zu 300 nm ausgedehnten Terrassen zeigen eine hohe Rauigkeit. Das höher aufgelöste STM-Bild (Abb. 4.33 B) zeigt die Oberfläche einer solchen Terrasse.

Hierbei wird deutlich, daß es sich bei der rauhen Oberfläche der Terrassen um Mikrokristallite von Gold mit einer durchschnittlichen Größe von ca. 3 bis 10 nm handeln muß. Die Bildung und die Eigenschaften von mit Thiol bedeckten Mikropartikeln und ihre Adsorption auf Gold- und HOPG Oberflächen wurde unter verschiedenen Aspekten untersucht [131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138].

4.4 Langzeitstudien der Adsorbat-Schicht

Das Langzeitverhalten spontan aus saurer wässriger Lösung adsorbierter DMPS-Schichten wurde an Luft und im Elektrolyten über einem Zeitraum von mehreren Tagen mit STM untersucht. Es zeigten sich zum Teil weitere charakteristische Veränderungen in der Struktur der Schicht, sowie der Morphologie der Goldoberfläche. So wird an den an Luft gelagerten Proben auf den Terrassen nach mehreren Tagen eine weitgehend glatte, wellige Struktur beobachtet. Diese Oberfläche erscheint frei von Substratdefekten. Bei einer Aufbewahrung unter 0.1 M Perchlorsäure bildeten sich innerhalb desselben Zeitraums unter Ausschluß von Licht tiefe Kanäle auf den Oberflächen der Terrassen, deren Tiefe einer Monolage entspricht, sowie zahlreiche noch tiefere Löcher (Lochfraß). Dieses Verhalten wurde in den Abb. 4.34 und Abb. 4.35 dargestellt.

Abb. 4.34 zeigt STM-Bilder einer Probe, die für 30 Minuten in 3 mM DMPS/0.1 M HClO_4 gehalten wurde und nach dem Abspülen an Luft gelagert wurde. Die quasidreidimensional dargestellten Bilder Abb 4.34 A bis C zeigen die Oberfläche 3, 22 und 44 Stunden nach ihrer Herstellung.

Drei Stunden nach der Präparation der Adsorbatschicht ist eine Abbildung von Stufenkanten - unabhängig von der Immersionszeit - nicht möglich. Die extrem hohe elektronische Korrugation von 5 nm (siehe Diskussion in Kap. 4.3.4) verhindert die Abbildung der Goldoberfläche und zeigt die in Abb. 4.34 A1) sichtbare wellige Struktur mit einer Modulation von ca. 10 Å. Im Gegensatz zur spontanen Adsorption aus alkalischer Lösung (siehe Kap. 4.1.2) ließ sich bei der 'open circuit potential'-Adsorption von DMPS aus saurem Elektrolyten niemals die bekannte Stufentopologie einer Au(111)-Oberfläche abbilden. Elektrochemische Untersuchungen (siehe Kap. 4.2.2) und hochaufgelöste Rastertunnelaufnahmen (siehe Kap. 4.1.3) sind jedoch

sehr gut reproduzierbar und zeigen in molekularer Auflösung die mit DMPS bedeckte Oberfläche.

Das STM-Bild in Abb. 4.34 B zeigt die Probe nach 22 Stunden Lagerung an Luft. Stufenkanten sind sichtbar und zeigen das für die (111)-Goldoberfläche typische Bild. Die Oberflächen der Terrassen sind mit einem Adsorbat bedeckt und erscheinen sehr rau. Die höheraufgelöste Aufnahme in Abb. 4.34 B1 zeigt Streifen auf der Oberfläche der Terrassen mit einem Abstand von 12 Å und einer Höhe von 1-2 Å. Die Terrassenoberfläche ist zudem ungeordnet mit 2 Å hohen Hügeln dekoriert, deren Durchmesser zwischen 10 und 30 Å liegen.

Ein STM-Bild der Probe nach 44 Stunden zeigt Abb. 4.34 C. Es ist die bekannte mesoskopische Goldstruktur erkennbar. Die Oberfläche sowie die Kanten der Terrasse erscheinen defektfrei. An Luft erhaltene höher aufgelöste Aufnahmen derselben Probe zeigen Streifen mit einem Abstand von 7 nm und einer Höhe von 1 nm.

Während die Abbildung der Stufentopologie unmittelbar nach der Belegung einer Goldprobe in saurer DMPS-Lösung und anschließendem Spülen in dreifach destilliertem Wasser nicht reproduzierbar möglich ist, zeigen sich nach 24 Stunden Lagerung an Luft wieder die für die Au-Oberfläche typische Strukturen. Was geschieht während der Lagerung an Luft? Aus den elektrochemischen Untersuchungen in Kap. 4.2.2 geht hervor, daß die Goldoberfläche bereits nach 2 Minuten Immersionszeit vollständig (0.5 ML) mit DMPS bedeckt ist. Anhand von hochaufgelösten STM-Messungen an Luft konnte die molekulare Struktur der DMPS-Schicht aufgeklärt werden (siehe Kap. 4.1.3). STM-Bilder der mesoskopischen Struktur einer unter 'open circuit'-Bedingungen aus saurer DMPS-Lösung präparierten Schicht zeigten jedoch niemals am selben Tag eine Stufenstruktur. Möglicherweise kommt

es aufgrund der protonierten Thiolgruppen zur Ausbildung der bereits in Kap. 4.1.2 diskutierten Koadsorption mehrerer Schichten DMPS. Da die Abbildung dieser Struktur nach einem Tag Lagerung möglich wird, gehen wir davon aus, daß das in Multilag adsorbierte DMPS möglicherweise oxidiert und durch das Spülen mit dreifach destilliertem Wasser vor dem Transfer in das Rastertunnelmikroskop abgewaschen wird.

Diese Annahme geht auf ein Experiment von Scott et al. zurück [122]. Es wurden Thiolate, Sulfinat und Sulfonate nebeneinander auf der Oberfläche nachgewiesen.

Wahrscheinlich handelt es sich daher bei den von uns beobachteten relativ rauen Adsorbatschichten um eine ‘mixed monolayer’. Die Oxidationsprodukte, sowie die Edukte weisen verschiedene elektronische Strukturen und damit unterschiedliche Tunnelwiderstände auf. Nach 24 Stunden liegen diese Produkte ungeordnet nebeneinander vor. Dadurch erscheint die Oberfläche aufgeraut. Innerhalb weiterer 20 Stunden schreitet der Oxidationsprozeß weiter voran, und es bildet sich eine Ordnung aus. Daher erscheint die elektronische Korrugation der Oberfläche nach 44 Stunden an Laborluft flacher und geordneter.

Für diese Erklärung spricht auch die Tatsache, daß bei der in Kap. 4.2.2 untersuchten reduktiven Desorption der 24 Stunden alten Probe die dreifach höhere Ladungsmenge unter dem Reduktionspeak erhalten wird (siehe 4.2.2), als bei einer frisch hergestellten Probe. Dies steht ebenfalls im Einklang mit der Vorstellung, daß eine gemischte Monolage verschiedener Oxidationsprodukte reduktiv desorbiert.

Um das Langzeitverhalten von DMPS-Monolagen in wässriger Lösung in Abwesenheit von gelösten Thiolen zu untersuchen, wurde in einem zweiten Experiment eine mit DMPS für 30 min in 5 mM DMPS und 0.1 M HClO₄ un-

ter ‘open circuit‘-Bedingungen modifizierte Probe unter 0.1 M Perchlorsäure gelagert. Die Veränderungen der Schicht wurden mit dem STM an Luft aufgezeichnet. Hierzu wurde die Probe jeweils aus dem Elektrolyten genommen und mehrfach mit dreifach destilliertem Wasser gespült. Nach der Trocknung im Argonstrom wurde die Probe mit dem STM an Luft untersucht. Es zeigt sich - im Gegensatz zu den an Luft gelagerten Proben - die Bildung von Löchern, sowie nach 75 Stunden Lagerung im Elektrolyten die Ausbildung wurmartiger Strukturen auf den Terrassen.

Dies wird in Abb. 4.35 A und B illustriert. Diese Aufnahmen wurden nach 32 (A) bzw. 75 (B) Stunden Lagerung in Perchlorsäure durch STM-Messung an Luft erhalten. Nach 32 Stunden zeigte die modifizierte Probe große mit bis zu 10 nm breiten und 1 Å hohen ovalen Inseln dekorierte Terrassen. An den Kanten der Stufen hatten sich bis zu 4 Goldmonolagen tiefe Löcher gebildet (siehe Schnitt in Abb. 4.35).

Die Stufenkante in dieser Aufnahme kann zur internen Eichung herangezogen werden, sie zeigt die typische Höhe von 2.4 Å der Goldstufen. Daher gehen wir davon aus, daß der beobachtete große Höhenunterschied nicht durch unterschiedliche elektronische Strukturen des Adsorbates hervorgerufen wird, sondern daß es sich bei den Löchern um Defekte im Substrat handelt. Die Terrassenoberfläche erscheint jedoch defektfrei. Nach 75 Stunden in Perchlorsäure zeigte auch die Oberfläche einer Terrasse derselben Probe Defekte und bis zu einer Goldmonolage tiefe Gräben.

Die Bildung von Defekten dieser Tiefe durch die Adsorption von Thiolen wurde bisher noch nicht beobachtet. Bei der Adsorption am Potential, daß sich unter ‘open circuit‘-Bedingungen einstellt, befindet sich die Oberfläche im elektrochemischen Gleichgewicht mit einer Thiollösung. Daher können gebildete Pinholes mit Thiolmolekülen aus der Lösung geschlossen werden.

Während der Lagerung befanden sich in der Elektrolytlösung keine DMPS-Moleküle. Möglicherweise kommt es in saurer Lösung zur Ausbildung lokaler Defekte, an denen 'Lochfraß' möglich wird. Die an diesen 'Mikroelektroden' anliegenden Potentiale erlauben eine partielle Auflösung des Goldes. Begünstigt hierfür erscheinen die Halbkristallagen des Goldgitters als Orte erhöhter Reaktivität. Daher findet man Löcher im Substrat, nach 32 Stunden Lagerung in Perchlorsäure, nur an den Kanten von Stufen. Auf den Terrassen scheint in den ersten 32 Stunden in der Säure keine Lochbildung stattzufinden.

Nach 75 Stunden in der Säure zeigt sich ein weiter verändertes Bild. Auf den Terrassen haben sich nun Defekte, sowie eine wurmartige Struktur ausgebildet. Aus den Schnitten wird ersichtlich, daß diese Struktur formal eine Tiefe von bis zu einer Monolage Gold aufweist. Auch wenn man berücksichtigt, daß die mit dem STM abgebildete Höhendifferenzen nicht wahren Höhendifferenzen entsprechen müssen, liegt die Annahme nahe, daß die Goldoberfläche angeätzt wurde. In anderen Proben mit teilweise oxidierte DMPS-Schicht wurden so große Höhenunterschiede nie beobachtet.

Für diese These spricht auch, daß die gebildete Struktur mit der dreifachen Symmetrie des Goldgitters in Übereinstimmung zu bringen ist und nicht durch laterale Wechselwirkungen der Oxidationsprodukte von DMPS gebildet wird. Es ist daher wahrscheinlich, daß eine merkliche Oxidation von DMPS in lufthaltiger Perchlorsäure innerhalb von 24 Stunden stattfindet, und die Produkte von der Oberfläche der Terrassen in die Lösung diffundieren. Nach der Desorption kommt es an den gebildeten Pinholes zur Ausbildung lokaler Potentialgradienten. Dies führt schließlich zu einem kanalartigen Ätzen der Oberfläche sowie zur Auflösung mehrere Monolagen Gold.

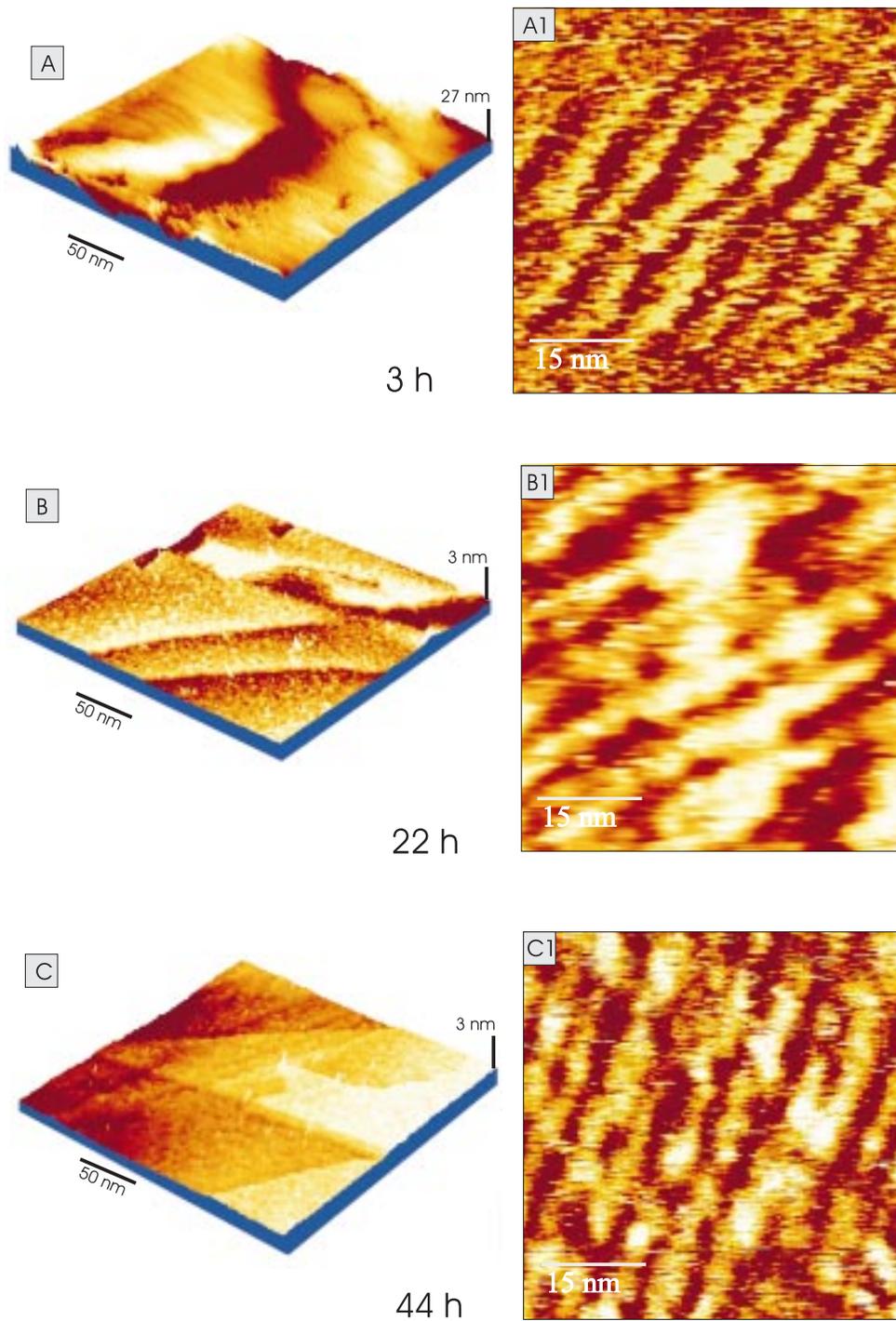


Abbildung 4.34: Au(111) an Luft, modifiziert für 30 min in 6.3 mM DMPS in HClO_4 , die angegebenen Zeiträume entsprechen der Lagerung an Luft. V_{bias} : 250 mV I_{tunnel} : 2.5 nA.

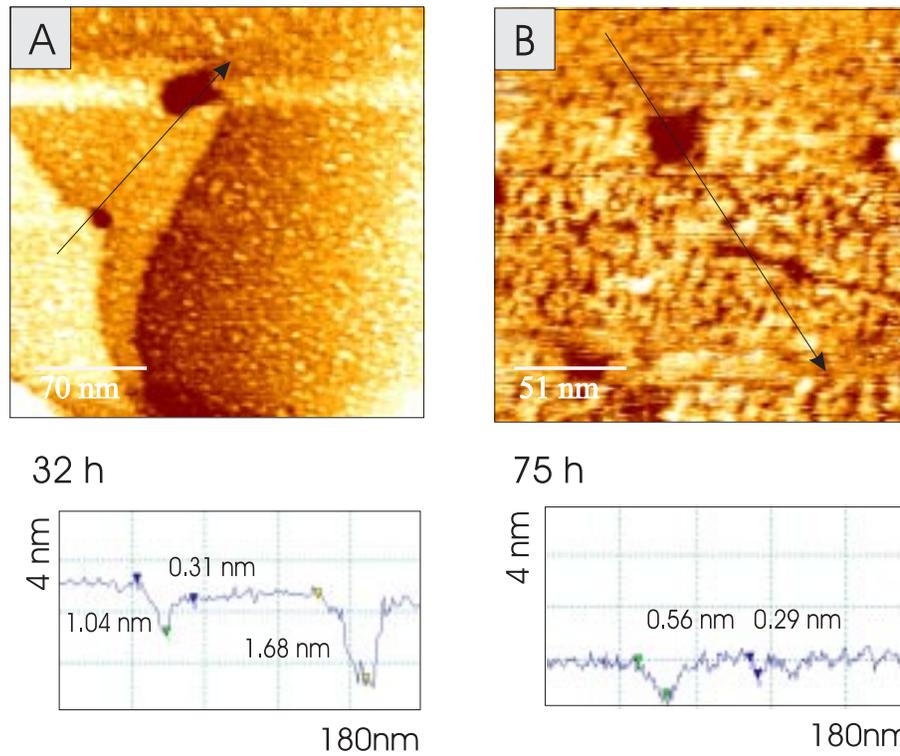


Abbildung 4.35: Au(111) an Luft, modifiziert für 30 min in 6.3 mM DMPS / 0.1 M HClO₄, die angegebenen Zeiträume entsprechen der Lagerung in aerober 0.1 M HClO₄. Tunnelbedingungen: A V_b : 500 mV; I_t : 1.7 nA, B V_b : -50 mV; I_t : 0.8 nA.