

# Phasenübergangsphänomene von DNA Basen an elektrisch geladenen Grenzflächen

Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde  
des Fachbereichs Biologie, Chemie, Pharmazie  
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

**Stefanie Kirste**

aus Berlin

13. Dezember 2001  
Freie Universität Berlin

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Baumgärtel

2. Gutachter: Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Januar 2002





# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1. Einleitung</b> . . . . .	1
<b>2. Theoretische Grundlagen</b> . . . . .	5
2.1 Adsorption . . . . .	5
2.2 Zweidimensionale Phasenübergänge . . . . .	7
2.3 Wassermoleküle an der Grenzfläche . . . . .	11
2.4 Nullladungspotential und Potential maximaler Adsorption . . . . .	12
2.5 pH-Wert . . . . .	14
2.6 Oberflächenrekonstruktion . . . . .	15
2.7 Einfluß des Lösungsmittels auf den Phasenübergang . . . . .	17
2.8 Eigenschaften der DNA Basen . . . . .	18
<b>3. Die Kinetik des Phasenübergangs</b> . . . . .	23
3.1 Modellhafte Beschreibung von Nukleation und Wachstum . . . . .	23
3.2 Die Form der Stromtransienten . . . . .	27
3.3 Die Bestimmung des Potentials der maximalen Adsorption $E_m$ . . . . .	37
<b>4. Experimenteller Teil</b> . . . . .	41
4.1 Apparatur . . . . .	41
4.2 Elektroden . . . . .	44
4.2.1 Arbeitselektroden . . . . .	44

---

4.2.2	Referenzelektrode . . . . .	45
4.2.3	Gegenelektrode . . . . .	47
4.3	Chemikalien . . . . .	47
4.4	Reinigung der elektrochemischen Zelle . . . . .	48
<b>5.</b>	<b>Der Einfluss athermischer Keime auf den Phasenübergang . .</b>	<b>49</b>
5.1	Theoretische Betrachtungen . . . . .	49
5.1.1	Das Auftreten subkritischer Cluster in Abhängigkeit vom Präpolarisationspotential . . . . .	49
5.1.2	Die Doppelschichtumladung bei verschiedenen Präpolaris- ationspotentialen . . . . .	53
5.1.3	Der Einfluß subkritischer Cluster auf die Transientenform	54
5.2	Athermische Keime an der Au(111)-Elektrode . . . . .	56
5.3	Athermische Keime an der Quecksilber-Elektrode . . . . .	60
<b>6.</b>	<b>Der Einfluss des Elektrolytwiderstands auf den Phasenübergang</b>	<b>65</b>
6.1	Die Doppelschichtumladung an der Quecksilberelektrode . . . . .	68
6.1.1	Reiner Elektrolytwiderstand . . . . .	70
6.1.2	Zusätzlicher Vorwiderstand . . . . .	74
6.2	Die Doppelschichtumladung an der Au(111)-Elektrode . . . . .	79
<b>7.</b>	<b>Adsorption und Koadsorption von DNA-Basen . . . . .</b>	<b>85</b>
7.1	Orientierung der DNA-Basen an der Grenzfläche . . . . .	85
7.2	Thymin . . . . .	87
7.2.1	Thymin in neutraler Lösung . . . . .	87
7.2.2	Thymin in basischer Lösung . . . . .	95
7.3	Adenin . . . . .	100
7.4	Uracil . . . . .	107

---

7.5	Koadsorption von Thymin und Adenin . . . . .	111
7.6	Koadsorption von Thymin und Uracil . . . . .	121
<b>8.</b>	<b>Zusammenfassung . . . . .</b>	<b>133</b>
<b>9.</b>	<b>Summary . . . . .</b>	<b>137</b>
	<b>Literaturverzeichnis . . . . .</b>	<b>140</b>
	Symbole . . . . .	153
	Liste der Veröffentlichungen . . . . .	155

