

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Seit mehr als 40 Jahren sind zweidimensionale Phasenübergänge Gegenstand der Forschung. 1958 berichtete Lorenz erstmals über das Auftreten eines Pitgebietes in einer Kapazitäts-Potential-Kurve am Beispiel verschiedener gesättigter Fettsäuren [7]. Später fanden Sathyanarayana mit Campher [8] und Vetterl mit den DNA-Basen [9] weitere Beispiele für dieses Phänomen. Die in den Kapazitäts-Potential-Kurven auftretenden Diskontinuitäten und die Hysterese wurden 1969 erstmals von Armstrong [10] als ein Phasenübergang erster Ordnung interpretiert, der über einen zweidimensionalen Nukleations- und Wachstumsprozeß erfolgt, ähnlich wie er aus der Volumenphase bekannt ist. Seit dieser Erklärung des ungewöhnlichen Adsorptionsverhalten von Pyridin an der Quecksilberelektrode wurde die Kinetik zweidimensionaler Phasenübergänge von neutralen organischen Molekülen an der Elektrodenoberfläche detailliert untersucht. Phasenübergänge am Quecksilber sind für mehrere Substanzklassen beschrieben worden: Fettsäuren, Campher, Adamantol und ähnliche Verbindungen, Cumarine, Tetrabutylammonium-Verbindungen, quartäre Phosphonium-Verbindungen, Chinoline, Isochinoline, Thioharnstoff, Pyridine, Purine, Pyrimidine, Nukleoside, Nukleotide. Von den meisten dieser Substanzen sind Phasenübergänge auch an Festkörperelektroden bekannt. Einen Überblick über das Gebiet der zweidimensionalen Kondensation organischer Moleküle findet man in [11–16].

2.1 Adsorption

Adsorptionsprozesse können nach verschiedenen Gesichtspunkten klassifiziert werden. Einmal kann dies nach der Stärke der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat geschehen: typische Adsorptionseenthalpien für die Physi-

sorption liegen um -20 kJ/mol, bei Werten unter -40 kJ/mol spricht man von Chemisorption. Die Physisorption beruht auf van-der-Waals-Wechselwirkungen (Dispersions- oder Dipolwechselwirkungen) zwischen Adsorbat und Substrat. Die Adsorptionseenthalpie der Physisorption reicht zum Aufbrechen einer chemischen Bindung nicht aus, ein physisorbiertes Molekül bleibt daher als solches erhalten und wird allenfalls in der Nähe der Oberfläche deformiert. Bei der Chemisorption werden die Teilchen über eine chemische (oft kovalente) Bindung an die Oberfläche gebunden, womit zumindest ein partieller Elektronentransfer verbunden ist. Die Teilchen bevorzugen hier Adsorptionsplätze mit einer möglichst großen Koordinationszahl. Von der chemischen Bindung unterscheidet sich die Chemisorption dadurch, daß die chemisorbierten Teilchen auf der Oberfläche durchaus beweglich sein können. Betrachtet man die bekannte Beziehung für die freie Adsorptionseenthalpie $\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads}$, so stellt man fest, daß die Physisorption meistens entropiegesteuert, die Chemisorption hingegen enthalpiegesteuert ist [17]. Die Moleküle, die in dieser Arbeit untersucht werden, sind an der Quecksilberelektrode rein physisorbiert, an der Goldelektrode findet man in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential Physi- oder Chemisorption.

Weiterhin können Adsorptionsvorgänge nach fehlenden oder vorhandenen lateralen Wechselwirkungen im Adsorbat eingeteilt werden. Erstere können im einfachsten Fall durch die Langmuir-Isotherme beschrieben werden, während die Frumkin-Isotherme im letzteren Fall oft verwendet wird:

$$B(E)c = \frac{\Theta}{1 - \Theta} \exp(-2a\Theta) \quad (2.1)$$

a : Wechselwirkungskoeffizient, c : Konzentration, $B(E)$: potentialabhängiger Adsorptionskoeffizient, Θ : Bedeckungsgrad

Abhängig vom Wert des Wechselwirkungsparameters a beschreibt sie anziehende ($a > 0$) oder abstoßende ($a < 0$) Wechselwirkungen im Adsorbat. Bei einem Wert von $a \geq 2$ wird die Frumkin-Isotherme S-förmig und beschreibt einen Phasenübergang erster Ordnung zwischen den adsorbierten Molekülen (Abbildung 2.1-A). Die adsorbierten Monoschichten können als quasi zweidimensional (2D) angesehen werden.

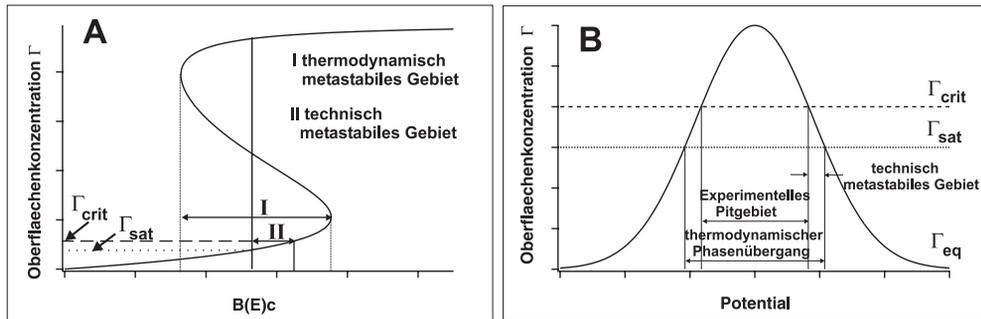


Abb. 2.1: **A:** Schematische Darstellung der Frumkin-Isotherme für $a \geq 2$ mit den Konzentrationen Γ_{sat} und Γ_{crit} **B:** Schematische Darstellung der Grenzflächenkonzentration der nicht-kondensierten Moleküle in Abhängigkeit vom Potential, nach [18, 19]

2.2 Zweidimensionale Phasenübergänge

Thermodynamisch können Phasenübergänge nach der Änderung der freien Enthalpie ΔG als Funktion verschiedener Parameter Z wie Druck, Temperatur unterteilt werden (Klassifizierung nach Ehrenfest). Danach ist der Phasenübergang dann n -ter Ordnung, wenn zumindest eine Ableitung $\frac{\partial^n(G)}{\partial(Z)_i^n}$ unstetig ist [14, 20]. In dieser Arbeit handelt es sich durchweg um Phasenübergänge erster Ordnung, diese sind u.a. mit einer sprunghaften Änderung der Enthalpie und des Volumens verbunden.

Im Gegensatz dazu sind Phasenübergänge zweiter Ordnung oft durch eine fehlende Übergangswärme und Dichteänderung, jedoch durch das Auftreten einer Diskontinuität in der Wärmekapazitäts-Temperatur-Kurve gekennzeichnet, wie beim Übergang vom ferro- zum paramagnetischen Zustand bei verschiedenen Metallen am Curie-Punkt, oder beim Übergang in den supraleitenden Zustand gefunden wurde. Die Umwandlung zwischen diesen Phasen erfolgt in der Regel stetig, ohne Nukleation und Keimwachstum. Phasenübergänge dieser Art können auch zwischen kondensierten Phasen an der Elektrode beobachtet werden, wenn sich die beiden verschiedenen Phasen in der räumlichen Anordnung der Adsorbatmoleküle und der Packungsdichte unterscheiden.

Weiterhin unterscheidet man faradayische und nicht-faradayische Prozesse, die

zu einem Phasenübergang führen. Zu den Phasenübergängen ohne Elektronentransfer zählt die Filmbildung organischer Moleküle in Adsorbatschichten, mit der sich diese Arbeit beschäftigt. Beispiele für Phasenübergänge, die mit einem Elektronenübertritt verbunden sind, sind die Unterpotentialabscheidung von Metallen auf Festkörperelektroden (zweidimensionale Elektrokristallisation) [21], die anodische Filmbildung am Quecksilber (Organometallkomplexbildung) [22], oder auch die dreidimensionale Metallabscheidung. Alle diese Phasenübergänge erster Ordnung haben eine vergleichbare Kinetik, die über einen Nukleations- und Wachstumsmechanismus verläuft und eine Übersättigung erfordert.

Experimentelle Fakten, die auf einen Phasenübergang erster Ordnung hindeuten, sind folgende [23]:

- Unstetigkeiten in der differentiellen Doppelschichtkapazitäts-, Ladungsdichte- und Strom-Spannungs-Kurve
- sehr scharfe Peaks im Zyklovoltammogramm („Nadelpeaks“) oder im Wechselstrompolarogramm
- das Auftreten einer Hysterese in der Kapazitäts-Potential-Kurve, bzw. in der Lage des Nadelpeaks im CV bei Umkehr der Scanrichtung
- Kapazitäts- und Stromtransienten, die sich grundlegend von denen einer reinen Adsorption unterscheiden
- die Existenz einer kritischen Temperatur, oberhalb der ein Phasenübergang auch bei der größtmöglichen Konzentration des organischen Filmbildners nicht mehr erfolgt
- eine signifikante Hemmung von Elektronentransferprozessen an der Elektrode.

Die zweidimensionale Kondensation führt zu einer abrupten Änderung des Bedeckungsgrades. Der Übergang erfolgt aus einer nichtkondensierten Phase geringer Dichte heraus, in der die Moleküle „gasähnlich“, d. h. ungeordnet adsorbiert sind. Es wird eine kondensierte Phase mit hoher Dichte und hohem Ordnungsgrad gebildet, in der laterale Wechselwirkungen zwischen den Molekülen bestehen. Bei den kondensierten Phasen wird zwischen quasi-fest und quasi-flüssig unterschieden. In quasi-festen Phasen, die durch Nukleation/Wachstum gebildet

werden und um die es sich in dieser Arbeit handelt, sind die Moleküle durch die lateralen Wechselwirkungen so stark aneinander gebunden, daß sie mit den Gitterbausteinen eines Festkörpers verglichen werden können. In der quasi-flüssigen Phase sind die intermolekularen Wechselwirkungen schwächer.

Zweidimensionale Phasenübergänge von organischen Molekülen an Elektroden finden in einem thermodynamisch offenen System statt: Die nicht-kondensierten Moleküle an der Grenzfläche stehen im Austausch mit denen der Lösung, ihre Konzentration nimmt einerseits durch Adsorption aus dem Volumen an die Elektrode zu, andererseits sinkt sie durch den Einbau der Moleküle in die Inseln der neugebildeten, kondensierten Phase. Die Zahl der an der Grenzfläche vorhandenen Moleküle beträgt dabei nur einen Bruchteil aller in der Lösung enthaltenen, und sie ist während der Kondensation nicht konstant. Letzteres unterscheidet einen Phasenübergang in einem offenen System von einem Phasenübergang in einem geschlossenen System, wie etwa der Rekonstruktion von Festkörperelektroden, die auch zu den Phasenübergängen erster Ordnung zählt. Dort ändert sich die Anzahl der beteiligten Atome während des Phasenübergangs nicht.

Ein übliches Konzentrations-Zeit-Profil für die ungeordnet („gasähnlich“) adsorbierte Phase während eines Phasenübergangs ist in Abbildung 2.2-A dargestellt.

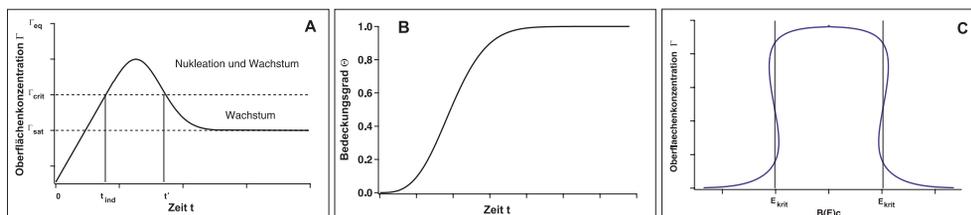


Abb. 2.2: **A:** Zeitabhängigkeit der Oberflächenkonzentration nicht-kondensierter Moleküle nach einem Potentialsprung, Γ_{eq} Gleichgewichtskonzentration entsprechend der Adsorptionsisothermen, Γ_{sat} Sättigungskonzentration, Γ_{crit} kritische Keimbildungskonzentration, **B:** Typischer Verlauf des Wachstums der kondensierten Phase, **C:** Der thermodynamisch stabile Bereich der kondensierten Phase wird durch die beiden kritischen Potentiale begrenzt

Die höchstmögliche Konzentration (Gleichgewichtskonzentration Γ_{eq}) der an der Grenzfläche gasähnlich adsorbierten Moleküle ohne Phasenübergang wird durch eine potentialabhängige Isotherme beschrieben. Die Potentiale der Pitkanten, die den Stabilitätsbereich der kondensierten Phase begrenzen, sind thermodynamisch als der Schnittpunkt der Adsorptionsisothermen $\Gamma_{eq}(E)$ mit der Sättigungskonzentration Γ_{sat} definiert. Somit existieren zwei kritische Potentiale, an denen beide Adsorbatphasen koexistieren können (Abb. 2.2-C). Bei Potentialen, die differentiell darüber oder darunter liegen (mit den entsprechenden Konzentrationen), ist jeweils nur eine Phase global stabil, während die andere Phase sich in einem metastabilen Zustand befindet. Das im Experiment beobachtete Pitgebiet ist jedoch kleiner als das thermodynamisch mögliche (siehe Abb. 2.1-B). Auf Grund der kinetisch gehemmten Nukleation erfolgt der Phasenübergang erst bei einer Konzentration Γ_{crit} (kritische Keimbildungskonzentration), die größer als Γ_{sat} ist. Die Konzentration Γ_{crit} , bei der der erste Keim im System erscheint, hängt als rein kinetischer Parameter von verschiedenen Größen, wie dem zur Verfügung stehenden Zeitintervall, der Geschwindigkeitskonstanten der Nukleation, der Elektrodenfläche, dem maximalen ΔG -Wert der gebildeten Cluster verglichen mit dem der Einzelmoleküle, sowie der Induktionsperiode bis zum Erscheinen des ersten Keimes ab. Bei einer Konzentration zwischen Γ_{crit} und Γ_{sat} findet die Keimbildung nicht mehr in einem experimentell verfolgbaren Zeitfenster statt, wohingegen eventuell vorhandene Keime trotzdem wachsen können.

Das Auftreten metastabiler Zustände ist mit einer Hysterese verbunden, die sowohl im Zyklovoltammogramm als auch im Kapazitäts-Potential-Scan sichtbar ist. Allgemein ist die Hysterese jedoch am Gold kleiner als am Quecksilber, da die Nukleation aufgrund der Oberflächenheterogenität dort wesentlich schneller vonstatten geht.

2.3 Wassermoleküle an der Grenzfläche

Wenn die oberflächenaktiven organischen Moleküle an der Grenzfläche adsorbieren, verdrängen sie die dort befindlichen Wassermoleküle. Die freie Adsorptionenthalpie entspricht dabei der Differenz aus der freien Adsorptionenthalpie der organischen Moleküle und der freien Adsorptionenthalpie der verdrängten Wassermoleküle.

Bei der Elektrosorption unterscheidet man grundsätzlich einen elektrostatischen und einen chemischen Anteil der Wechselwirkung mit der Elektrode. Besonders im Bereich um das Nullladungspotential herum wird aber der chemische Anteil oft vernachlässigt und nur der elektrostatische betrachtet, das heißt, der Dipolbeitrag eines Adsorbatsmoleküls wird mit der Summe der Dipolbeiträge des durch dieses organische Molekül verdrängten Wassers verglichen.

$$\mu_{ges} = \mu_{Ads} - n \mu_{Wasser} \quad (2.2)$$

μ_{ges} : Gesamtdipolbeitrag, μ_{Ads} : Dipolbeitrag eines oberflächenaktiven organischen Moleküls, μ_{Wasser} : Dipolbeitrag des Wassers, n : Anzahl der Wassermoleküle, die durch ein organisches Molekül verdrängt werden

Organische Adsorbate haben oft ein kleines Dipolmoment, aber eine große chemische Wechselwirkung, Wasser hingegen ein großes Dipolmoment und eine geringe chemische Wechselwirkung zum Metall. Der Einfluß dieser beiden Anteile verändert sich mit dem Potential und führt dazu, daß um das Nullladungspotential herum Wasser durch die organischen Adsorbate verdrängt werden kann, aber bei Potentialen, die genügend davon entfernt sind, diese auch wieder desorbieren. (Wenn der Dipolbeitrag des organischen Adsorbats und die Wechselwirkung zur Elektrode genügend groß sind, können sie allerdings nicht mehr vom Wasser verdrängt werden.)

Vom rein energetischen Standpunkt aus betrachtet sollten sich die Wassermoleküle bei negativen Potentialen mit ihrem positiven Ende zur Elektrode orientieren, umgekehrt bei positiven Potentialen mit ihrem negativen Ende, und sie sollten am PZC einen raschen Wechsel ihrer Orientierung zeigen. Dieser Orientierungswechsel der Wassermoleküle ist jedoch aufgrund folgender Faktoren

kein plötzlicher, sondern ein allmählicher Übergang: Erstens darf der Anteil der Entropie nicht vergessen werden. Eine exakt parallele Ausrichtung der Dipole hat ein Minimum der Enthalpie zur Folge, weil die Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen und dem Substrat dann am größten ist. Gleichzeitig ist in diesem Fall aber auch die Entropie minimal, da die Moleküle dann hochgeordnet sind. Nach $\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \Delta S_{ads}$ beeinflussen jedoch Enthalpie und Entropie die Orientierung der Moleküle in gegensätzlicher Richtung, bis das Minimum der freien Enthalpie erreicht ist. Zweitens spielen laterale Wechselwirkungen der Wassermoleküle eine Rolle. Das Bestreben der Dipole, sich zu paaren, wirkt der Tendenz einer einheitlichen Ausrichtung der Dipole an der Elektrodenoberfläche entgegen. Schließlich müssen die Wechselwirkungen des Wassers mit der Oberfläche betrachtet werden. Die negative Seite des Dipols (also die Sauerstoffatome) zeigt eine stärkere Wechselwirkung zur Oberfläche als die positive Seite. Das bedeutet aber: Am PZC (keine Überschussladung an der Oberfläche vorhanden) sind die Wassermoleküle mit der negativen Seite ihres Dipols stärker adsorbiert. Um diese „Überschuß“-Adsorption zu kompensieren, muß nun (in den meisten Fällen) ein negativeres Potential als der PZC angelegt werden. An der Quecksilberelektrode entspricht dies einer Ladung von ca. $2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [24]. Das Potential, an dem die Wassermoleküle in rein zufälliger Orientierung vorliegen, ist das Potential maximaler Adsorption E_m [25].

2.4 Nullladungspotential und Potential maximaler Adsorption

Entsprechend der Lippmann-Gleichung

$$q = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial E} \right)_{T,p,\mu} \quad (2.3)$$

ist die Oberflächenspannung γ eine Funktion des Potentials. Sie erreicht ihren größten Wert, wenn die Ladung an der Oberfläche Null ist. Dieser Punkt ist das sogenannte Nullladungspotential (PZC) und kann über $\gamma(E)$ -E Kurven bestimmt werden. Am PZC ist die Oberfläche der Metallelektrode frei von Überschussla-

dungen. Bei positiveren Potentialen als dem Nullladungspotential werden an der Elektrode bevorzugt Anionen adsorbiert, bei negativeren Potentialen bevorzugt Kationen. Elektrisch neutrale Moleküle werden bevorzugt in der Nähe des Nullladungspotentials adsorbiert, da Ionen und Wassermoleküle hier am leichtesten von der Oberfläche verdrängt werden können. Die Wassermoleküle sind am Nullladungspotential bevorzugt mit dem Sauerstoffatom adsorbiert [26]. Der PZC für reine Elektrolytlösungen und Lösungen mit organischen Adsorbaten ohne Phasenübergang kann elektrochemisch auf mehrere Arten bestimmt werden. Ein Überblick über die verschiedenen Methoden findet sich in [27–29].

Am Potential maximaler Adsorption E_m findet man das Maximum der Oberflächenkonzentration der adsorbierten grenzflächenaktiven Moleküle. Die Potentialabhängigkeit des Adsorptionskoeffizienten wird folgendermaßen beschrieben [30]:

$$\left(\frac{d \ln B}{dE}\right)_{\Gamma} = -\frac{1}{RT\Gamma_{max}}(q_0 - q_1) \quad (2.4)$$

partielle Oberflächenladung der: q_0 adsorbatfreien Oberfläche, q_1 : vollständig bedeckten Oberfläche

Die stärkste Adsorption, entsprechend dem Minimum der freien Adsorptionsenthalpie, findet man demnach bei einem Potential E_m , an dem die partiellen Oberflächenladungen der bedeckten und der unbedeckten Oberfläche gleich sind.

Im Gegensatz zum PZC sind die Wassermoleküle am Potential E_m statistisch, also ohne Vorzugsrichtung, adsorbiert. Die Bindung der Wassermoleküle an die Grenzfläche ist hier am schwächsten, folglich können sie an diesem Potential am leichtesten von grenzflächenaktiven organischen Molekülen verdrängt werden. Das Potential E_m liegt an der Quecksilberelektrode meistens bei negativeren Werten als der PZC, da die organischen Moleküle hier das Wasser leichter von der Grenzfläche verdrängen können. Nach Bockris wird der Unterschied zwischen den beiden Potentialen PZC und E_m allein durch die unterschiedlich starke Wechselwirkung des Wassers mit der Grenzfläche verursacht. Frumkin hingegen macht zusätzlich die dielektrischen Eigenschaften und das permanente Dipolmoment der Adsorbatmoleküle für den Effekt verantwortlich [30]. In

dieser Arbeit ergab die Bestimmung des Potentials maximaler Adsorption E_m im System Adenin/Hg einen positiveren Wert als für das Nullladungspotential (Abschnitt 7.3). Dies spricht für die Frumkin-Theorie, da sich ein Potential E_m , das positiv vom PZC liegt, nach Bockris nicht erklären läßt.

In den meisten Arbeiten zur Kondensation wird davon ausgegangen, daß sich E_m und PZC in ihrem Wert nicht unterscheiden und in der Mitte des Pitgebietes liegen. Da die beiden Potentiale jedoch unterschiedlich definiert sind, müssen sie nicht identisch sein.

2.5 pH-Wert

Der pH-Wert ist seiner Definition nach eine Volumeneigenschaft. Man kann aber ebensogut eine vergleichbare Größe für die Oberflächenkonzentration der adsorbierten Wasserstoffionen definieren. Es erhebt sich dann die Frage, ob die Konzentration der Wasserstoffionen an der Elektrodenoberfläche den gleichen oder einen anderen Wert besitzt als die Konzentration im Volumen. In Abhängigkeit vom Elektrodenpotential adsorbieren bei kathodischen Potentialen vor allem H^+ Ionen, während es bei anodischen Potentialen die OH^- Ionen sind [31,32]. Da die Adsorption der organischen Moleküle aber um den Ladungsnullpunkt herum erfolgt, an dem weder H^+ noch OH^- Ionen bevorzugt adsorbiert sind, wird in der Literatur von keinem wesentlichen Unterschied im pH-Wert der Oberfläche gegenüber dem der Lösung ausgegangen. Zu diesem Problem finden sich darüberhinaus nur spärliche Informationen.

Die Dissoziation schwacher Basen, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden, unterliegt dem Einfluß des pH-Wertes. Die relative Anzahl n der protonierten Moleküle in der Lösung kann berechnet werden nach

$$n = \left(1 + 10^{pH-pK}\right)^{-1} \quad (2.5)$$

Die Anzahl n_1 der protonierten Moleküle an der Elektrodenoberfläche hängt vom Elektrodenpotential U ab und kann sich von der Anzahl in der Lösung

unterscheiden. Bei Vetterl [33] findet man (ohne weitere Herleitung) folgende Abschätzung:

$$n_1 = \left(1 + 10^{pH - pK + [e(U - U_{ECM})/RT]} \right)^{-1} \quad (2.6)$$

U_{ECM} = Potential des Elektrokapillaritätsmaximums

Je weiter das Elektrodenpotential vom PZC entfernt ist, umso stärker adsorbieren die Anionen (oder Kationen) der organischen Substanz an der Elektrode. Im Fall der untersuchten DNA-Basen findet man bei anodischen Potentialen neben den neutralen Molekülen auch die Anionen an der Elektrode.

2.6 Oberflächenrekonstruktion

Reine Oberflächen von Einkristallen aus Gold und einigen anderen Edelmetallen zeigen das Phänomen der Oberflächenrekonstruktion [34–36]. Die Struktur der rekonstruierten Oberfläche zeichnet sich durch eine laterale Verschiebung der obersten Atome im Vergleich zu den darunterliegenden Schichten aus. Die Triebkraft für die Umordnung der Atome ist die Minimierung der Oberflächenspannung. Die Umwandlung zwischen den beiden Oberflächenstrukturen erfolgt nicht spontan, sondern erst nach Zufuhr der Aktivierungsenergie. Die bereits dichtgepackte Fläche der Au(111) Oberfläche wird bei der Rekonstruktion nochmals um 4% komprimiert. Durch eine laterale Kompression der Oberflächenatome in $[1\bar{1}0]$ Richtung ist die rekonstruierte Oberfläche leicht gewellt. Diese Oberfläche wird als $(\sqrt{3} \times 23)$ -Struktur bezeichnet, im Gegensatz zur (1×1) -Struktur der unrekonstruierten Oberfläche. In beiden Strukturen sind die Goldatome hexagonal angeordnet.

Der flammengetemperte Goldeinkristall besitzt eine rekonstruierte Oberfläche. Bei Anlegen eines ausreichend positiven Potentials wird die Rekonstruktion aufgehoben, und aufgrund der kleineren Packungsdichte der unrekonstruierten Oberfläche bilden sich kleine Goldinseln auf der Oberfläche, die wegen der hohen Beweglichkeit der Goldatome bei positiven Potentialen in große Inseln übergehen. Ändert man nun das Potential zurück in kathodische Richtung, so rekon-

struiert die Oberfläche wieder, jedoch ist die Beweglichkeit der Goldatome bei diesem Potential stark eingeschränkt. Die potentialinduziert rekonstruierte unterscheidet sich daher von der thermisch rekonstruierten Oberfläche durch eine Vielzahl von Defekten [37].

Die rekonstruierte Oberfläche ist nicht nur im Vakuum, sondern auch in wässriger Lösung stabil, solange das angelegte Potential eine spezifische Adsorption von Anionen ausschließt. Allgemein findet die Aufhebung der Rekonstruktion statt, wenn der Energiegewinn aus der Adsorption größer ist als die Energiedifferenz zwischen der energieärmeren rekonstruierten und der energiereicheren unrekonstruierten Oberfläche. Die Rekonstruktion kann entweder durch das Anlegen eines entsprechenden Potentials oder durch starke Adsorption verschiedener neutraler Moleküle oder Anionen aufgehoben werden. Der reversible Übergang von der rekonstruierten ($\sqrt{3} \times 23$) zur nichtrekonstruierten (1x1)-Oberfläche erfolgt bei Au(111) in 0.1 M KClO₄ bei +300 mV vs. SCE [38], entsprechend -205 mV vs. Ag/Ag⁺. Durch die Adsorption wird dieses Potential beeinflusst.

Die verschiedenen Packungsdichten führen zu unterschiedlichen Nullladungspotentialen für die beiden Oberflächen. Das Nullladungspotential für die rekonstruierte Oberfläche liegt dabei immer bei positiveren Potentialen als das für die unrekonstruierte. Daher bildet sich die rekonstruierte Oberfläche erst bei negativeren Potentialen wieder zurück. Als Nullladungspotentiale in 0.01 M Perchlorsäure gibt Kolb für die ($\sqrt{3} \times 23$)-Struktur +320 mV vs. SCE (-185 mV vs. Ag/Ag⁺) und für die (1x1)-Struktur +230 mV vs. SCE (-275 mV vs. Ag/Ag⁺) an [35]. Etwas abweichend davon findet Striegler für die ($\sqrt{3} \times 23$)-Struktur +310 mV vs. SCE (-195 mV vs. Ag/Ag⁺) beziehungsweise für die (1x1)-Struktur +210 mV vs. SCE (-295 mV vs. Ag/Ag⁺) [37]. Die Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat ist an der rekonstruierten und der unrekonstruierten Oberfläche unterschiedlich stark. Da sich die beiden Oberflächenstrukturen am Au(111) aber relativ wenig unterscheiden, wird dies bei Adsorptionsmessungen oft vernachlässigt.

2.7 Einfluß des Lösungsmittels auf den Phasenübergang

Es existieren nur wenige Untersuchungen zum Einfluß des Lösungsmittels auf zweidimensionale Phasenübergänge [12]. Ein Wechsel des Lösungsmittels von H_2O zu D_2O wurde in [39] beschrieben. Unter sonst gleichen Bedingungen zeigte Thymin am Quecksilber in D_2O ein bedeutend breiteres Pitgebiet als in H_2O . Da die Dipolmomente und Polarisierbarkeiten beider Lösungsmittel fast identisch sind, erklären die Autoren die höhere Stabilität des kondensierten Films über stärkere Wechselwirkungen, hervorgerufen durch den Austausch von Wasserstoffbrücken durch das Deuterium-Analogue. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit dem Modell von Guidelli, in dem Wasserstoffbrückenbindungen zwischen adsorbierten Lösungsmittelmolekülen eine bedeutende Rolle spielen [40]. Außerdem gibt es eine Reihe von Arbeiten, in denen Wasser durch das aprotische Acetonitril ersetzt wurde. Hier trifft man auf durchaus widersprüchliche Aussagen, und die Rolle des Lösungsmittels scheint bisher keineswegs geklärt. So hat einerseits der Austausch von Wasser gegen Acetonitril am Quecksilber keinen Einfluß auf die Kapazität des kondensierten Films von 6-Propyl-2-thiouracil, und es wird auch kein Wasser in den Film eingebaut [41]. Andererseits steigt die Stabilität von Thioharnstofffilmen, wenn statt Wasser Acetonitril verwendet wird [42, 43]. Hingegen führt ein sukzessiver Austausch des Wassers durch Acetonitril an der Au(111)-Elektrode zur Zerstörung des kondensierten Thyminfilmes, im chemisorbierten Film sind die Thyminstapel dort über Wassermoleküle aneinander gebunden [38].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige Messungen am Goldeinkristall in D_2O durchgeführt, jedoch sind Untersuchungen zum Einfluß des Lösungsmittels nicht Gegenstand dieser Arbeit.

2.8 Eigenschaften der DNA Basen

Thymin

Die zweidimensionale Kondensation von Thymin wurde anfangs nur an der Grenzfläche Quecksilber-Elektrolytlösung untersucht. Vetterl [9] war der erste, der über die Existenz eines Pitgebietes am Thymin berichtete. Kinoshita et. al. [44] studierten dieses System später, ebenso wie de Levie, sehr ausführlich [45–51]. Außerdem gibt es Arbeiten von Wandlowski [52], Fontanesi [53], Nikitas et. al. [54] und Kamal et. al. [55, 56] zu diesem Thema. Jedoch sind die Phasenübergänge nicht auf die ideale, defektfreie Oberfläche von flüssigem Metall beschränkt. Messungen mit Campher auf Zink(0001) [57] und auf polykristallinem Zinn [58] zeigen auch an Festkörperelektroden eine zweidimensionale Kondensation. Eine Filmbildung des Thymins an Festelektroden wie Cadmium(0001) [59], Gold(111) [60, 61], Gold(100) [62] und Gold(210) [63] ist ebenso bekannt. Auf Silber(111) fanden Popov et. al. [64] keine Hinweise auf einen Phasenübergang. Hölzle hingegen beschreibt eine Kondensation des Thymins auf Silber(111) und (100) [65]. Dabei fällt auf, daß der physisorbierte, kondensierte Film an den Goldelektroden weit negativ vom PZC liegt. Das Potential maximaler Adsorption (aus den CV's ermittelt) liegt für Au(111) und Au(100) rund 450 mV negativer als der PZC, gegenüber einer Verschiebung von nur -100 mV auf Ag(111) und Ag(100) [60].

Für Thymin werden folgende pK_s -Werte angegeben [66]: $pK_1 \sim 0$, $pK_2 = 9.5$, $pK_3 > 13$. Das errechnete Dipolmoment des Thymins beträgt 3.45 D und verläuft vom Zentrum des Moleküls in Richtung des N(3) (42°) [67].

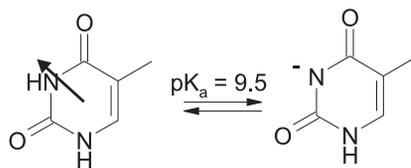


Abb. 2.3: pK_s -Werte von Thymin sowie die Richtung des Dipolmoments

Für alle DNA-Basen existieren mehrere mögliche Tautomere. Man unterschei-

det in Lactim-Lactam und Amin-Imin Gleichgewichte. In Abbildung 2.4 sind zwei von sechs möglichen Tautomeren des Thymins dargestellt. In wäßriger Lösung, wo Solvens-Effekte wie elektrostatische Wechselwirkungen zwischen der Base und dem Lösungsmittel sowie die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zum Tragen kommen, ist die Diketo-Form jedoch bei weitem die stabilste [68].

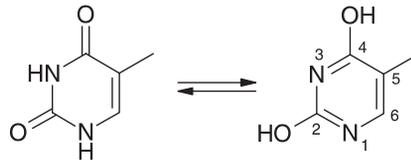


Abb. 2.4: Tautomeriegleichgewicht des Thymins

Thymin kristallisiert im festen Zustand sowohl wasserfrei als auch als Monohydrat. Beide Formen sind monoklin [69, 70]. Im wasserfreien Thyminkristall existieren parallele, ebene Schichten, in denen Thymin pro Molekül vier Wasserstoffbrücken zu je zwei Nachbarn ausbildet, so daß langgestreckte Bänder entstehen. Diese sind parallel zueinander angeordnet und über van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen verbunden. In den Kristallen sowie in Lösung liegt das Dioxotautomere vor.

Adenin

Die ersten Arbeiten zu Phasenübergängen des Adenins an der Grenzfläche Quecksilber/Elektrolyt stammen von Vetterl [9, 71–74], Dryhurst [75, 76], Elving [77] und Fontanesi [53, 78]. Dabei wird meist von einer „flach zu senkrecht“-Umorientierung der Adeninmoleküle beim Phasenübergang ausgegangen. Weiterhin beschäftigten sich Retter [79], de Levie [80] und Rueda [81] mit diesem Thema.

Adenin ist ebenfalls eine beliebte Substanz für STM-Untersuchungen an verschiedenen Materialien, wie Cu(111) [82–84], Si(100) [85, 86], Graphit [87] oder Au(111) [88]. Nur wenige Untersuchungen wurden allerdings in elektrochemischer Umgebung durchgeführt, beispielsweise auf Au(111) [89] oder Graphit [90], ein Überblick dazu findet sich in [91].

Für einen Phasenübergang des Adenins am Goldeinkristall gibt es bisher keinen Nachweis.

Für Adenin werden folgende pK_s -Werte angegeben [66]: $pK_1 < 0$, $pK_2 = 4.2$, $pK_3 = 9.8$. Das Dipolmoment von Adenin wurde mit 2.8 D berechnet [92], es ist vom Zentrum des Moleküls zum N(1) gerichtet (88°).

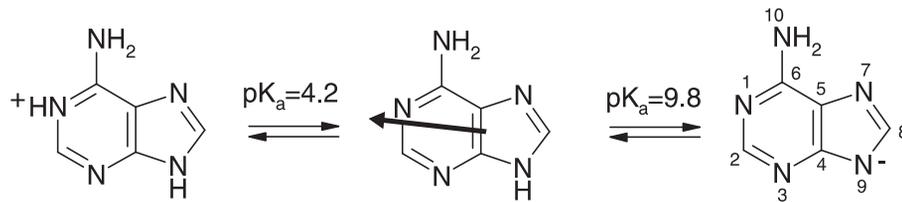


Abb. 2.5: pK_s -Werte von Adenin sowie die Richtung des Dipolmoments

Uracil

Zweidimensionale Phasenübergänge des Uracils an der Grenzfläche Quecksilber/Elektrolyt wurden von Dryhurst [93–97], Wandlowski [23, 98–104], Buess-Herman [105] und anderen [56, 78, 106] intensiv untersucht. Aber auch an verschiedenen Festkörperelektroden war Uracil Gegenstand ausführlicher Arbeiten, so auf Au(111), Au(100), Au(110) [107–113] und auf Ag(111) [114, 115] und Ag(100) [60].

Die Uracilmoleküle im Kristall sind in parallelen, ebenen Schichten angeordnet. Innerhalb der Schichten bilden sie ein zweidimensionales Netzwerk, in dem Wasserstoffbrücken zu drei Nachbarmolekülen ausgebildet werden [116].

Für Uracil werden folgende pK_s -Werte angegeben [66]: $pK_1 \sim 0$, $pK_2 = 9.5$, $pK_3 > 13$. Das quantenmechanisch berechnete Dipolmoment beträgt 4.6 D [117], es ist wie beim Thymin vom Zentrum des Moleküls in Richtung des N(3) orientiert.

Die Löslichkeit der DNA-Basen ist in Tabelle 2.1 dargestellt.

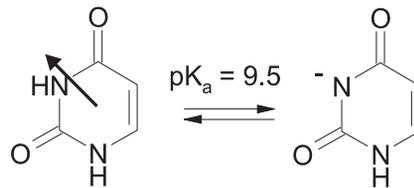


Abb. 2.6: pK_a -Werte von Uracil sowie die Richtung des Dipolmoments

Tab. 2.1: Wasserlöslichkeit [118] und *n*-Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient ($\log P$) [119] für die DNA-Basen

Substanz	Wasserlöslichkeit (mg/l), 25 °C	Wasserlöslichkeit (mmol/l), 25 °C	$\log P$
Thymin	3820	26	-0.62
Adenin	1030	7.6	-0.09
Uracil	3600	32	-1.07

Wechselwirkungen

Enthalpie-Berechnungen sowie Experimente zur Stabilität von Basenpaaren in der Gasphase zeigen, daß bei komplementären Basenpaaren die Heteropaare stabiler sind als die Homopaare. Umgekehrtes gilt für nicht-komplementäre Basenpaare, hier sind die Homopaare stabiler [120]. In der Reihenfolge der größten Stabilität liegen Hetero- und Homopaare von Cytosin und Guanin vor dem Heteropaar Adenin-Thymin. Darauf folgt das Paar Adenin-Adenin, das wiederum stabiler ist als das Paar Thymin-Thymin.

Für das Basenpaar Adenin-Thymin existieren vier mögliche Strukturen (siehe Abbildung 2.7). Zwar findet man in der DNA nur das Watson-Crick-Paar, jedoch unterscheiden sich alle 4 Paare nur um den geringen Betrag von weniger als 3 kJ/mol in ihrer Stabilität. Neben den Wasserstoffbrücken sind dabei Dispersionskräfte zu 25-50% am Energiegewinn beteiligt [120].

Die Bildung von Basenpaaren kann einerseits über Wasserstoffbrückenbindun-

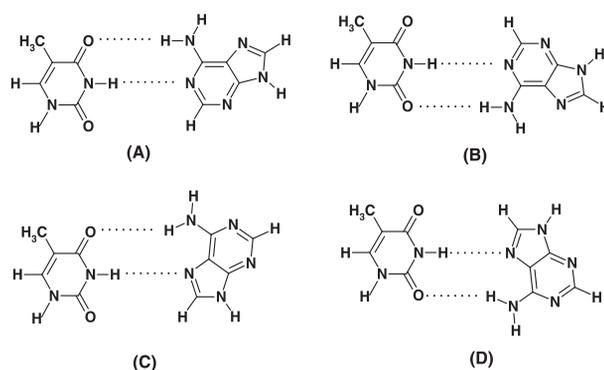


Abb. 2.7: Mögliche Basenpaare von Thymin und Adenin: (A) Watson-Crick Paar (B) reversed Watson-Crick Paar (C) Hoogsteen Paar (D) reversed Hoogsteen Paar

gen, andererseits über stacks-Wechselwirkungen erfolgen. So wird eine Sandwich-Struktur von zwei oder mehr Purinen bzw. Pyrimidinen mit Wasserstoffbrücken zum Lösungsmittel bezeichnet, und die über Wasserstoffbrücken zwischen Wasserdimeren oder -oligomeren zusammengehalten wird [121]. In der Gasphase sind alle H-Brücken-Paare stabiler als die „stacked“-Paare [122]. In apolaren Lösungsmitteln sind wie im Vakuum die H-Brücken begünstigt, in polaren Lösungsmitteln wie dem Wasser findet man dagegen bevorzugt stacks-Wechselwirkungen [123,124]. Die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen Adsorbatmolekülen unter Ausschluß des Wassers ist in wäßriger Lösung ein energetisch ungünstiger Vorgang, vielmehr werden Bindungen zum Lösungsmittel bevorzugt. An der Grenzfläche ist dagegen das Wasser nur eingeschränkt verfügbar, da die Adsorption der organischen Moleküle an die Grenzfläche mit einer Verdrängung des dort befindlichen Wassers einhergeht. Wenn die Grenzflächenkonzentration des Adsorbates groß genug ist, scheinen Adsorbat-Adsorbat-Wasserstoffbrücken eine energetische Alternative zu sein. Diese Bindung geht mit einer relativ starren Anordnung der Moleküle und einem Ausschluß von Wasser aus der Adsorbatschicht einher. In der Lösung, wo die Adsorbatmoleküle frei beweglich und Bindungen zum Wasser möglich sind, werden jedoch stacks-Wechselwirkungen bevorzugt.