

3. DIE KINETIK DES PHASENÜBERGANGS

Die Kinetik des Phasenübergangs umfaßt sowohl die potentialabhängigen Vorgänge der Adsorption und Desorption der Moleküle aus der Lösung an die Elektrode, als auch die Nukleation und das Wachstum der kondensierten Phase an der Grenzfläche. Beides sind Funktionen der aktuellen Konzentration gasähnlich adsorbierter Moleküle an der Grenzfläche und daher zeitabhängig.

Weitere an der Elektrode stattfindende Schritte, die in diesem Zusammenhang beachtet werden müssen, sollen kurz erwähnt werden. Der Transport der organischen Moleküle zur Grenzfläche erfolgt durch Diffusion. Eine zusätzliche spezifische Adsorption von Ionen an die Grenzfläche kann durch die Wahl eines geeigneten Leitsalzes ausgeschlossen werden. Der Einbau organischen Moleküle in den kondensierten Film kann entweder direkt aus der Lösung erfolgen („direct impingement“), oder nach vorhergehender Adsorption an die Elektrode, denn an der Grenzfläche adsorbierte organische Moleküle besitzen durch die Oberflächendiffusion eine beträchtliche Mobilität. Die in Kapitel 6 erhaltenen Ergebnisse sprechen dabei für letzteres.

3.1 Modellhafte Beschreibung von Nukleation und Wachstum

Um die in den folgenden Kapiteln gemessenen Stromtransienten zu interpretieren, wird das Modell der gekoppelten Adsorption und Kondensation herangezogen [125]. Dabei werden folgende, nach einem Potentialsprung von einem

Potential außerhalb des Kondensationsgebietes in das Kondensationsgebiet hinein, an der Grenzfläche stattfindende Prozesse angenommen:

- i Die Doppelschicht wird entsprechend der Potentialdifferenz umgeladen.
- ii Organische Moleküle adsorbieren aus dem Volumen an die Grenzfläche bzw. desorbieren von dort, entsprechend der jeweiligen Adsorptionsisotherme. Die Moleküle sind zunächst statistisch adsorbiert, dieser Zustand wird auch „gasförmige Phase“ genannt.
- iii Sobald die kritische Keimbildungskonzentration überschritten wird, entstehen kritische Keime der kondensierten Phase. Die Keimbildung erfolgt in Abhängigkeit von der Übersättigung. Beim Übergang in die kondensierte Phase kann es zu einer Reorientierung der Moleküle an der Grenzfläche kommen.
- iv Die Keime der kondensierten Phase beginnen zu wachsen. Auch das Keimwachstum ist abhängig von der Übersättigung.
- v Das Keimwachstum ist zu Ende, wenn die kondensierte Phase die gesamte Elektrodenoberfläche bedeckt.

Die Prozesse ii.-v. sind über die Übersättigung gekoppelt und beeinflussen sich gegenseitig. Einerseits steigt die Übersättigung (Konzentration der Moleküle der „gasförmigen Phase“) durch die potentialabhängige Adsorption aus dem Volumen. Andererseits werden diese gasähnlich adsorbierten Moleküle durch die Keimbildung und das Wachstum der kondensierten Inseln „verbraucht“, die Übersättigung nimmt wieder ab. Dieses Wechselspiel bewirkt eine zeitabhängige Übersättigung während des Kondensationsprozesses. Die Wachstumsgeschwindigkeit der Keime hängt von der Übersättigung, der Geschwindigkeitskonstanten des Wachstums und dem Oberflächendiffusionskoeffizienten ab. Die mathematische Beschreibung dieser gekoppelten Prozesse erfordert nach [125] drei Differentialgleichungen:

1. **Die Massenbilanzgleichung** für die zeitabhängige Übersättigung der expandierten Phase

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \underbrace{k_a (\Gamma_{eq} - \Gamma)}_{\text{Adsorption}} - \underbrace{p(t) k_w (\Gamma - \Gamma_{sat})(\Gamma_{film} - \Gamma)}_{\text{Kondensation}} \quad (3.1)$$

Γ : Konzentration der „gasförmig“ adsorbierten Moleküle, p : Gesamtlänge der Peripherie aller kondensierten Inseln, k_a, k_w : Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption und des Wachstums

2. **Das Faltungsintegral** von Nukleation und Keimwachstum

$$\Theta_{ext} = \int_0^t j_n(t') \pi r^2(t, t') dt' \quad (3.2)$$

Θ_{ext} : Bedeckungsgrad der kondensierten Phase ohne Flächenbegrenzung, j_n : Keimbildungsrate, r : aktueller Radius eines Keimes

3. **Das Avrami-Theorem**, das die Bedeckung bei unendlich großer Fläche mit der begrenzten Elektrodenfläche verbindet

$$\Theta = 1 - \exp(-\Theta_{ext}) \quad (3.3)$$

Θ : realer Flächenbedeckungsgrad der kondensierten Phase mit Berücksichtigung der Flächenbegrenzung durch die Elektrodenfläche

Diese Gleichungen sind zweifach miteinander gekoppelt: Einerseits sind die Nukleationsrate und das Wachstum der Keime in Gleichung 3.2 zeitabhängig, da sie von der zeitabhängigen Übersättigung (Gl. 3.1) abhängen. Andererseits erfordert gerade diese Zeitabhängigkeit der Übersättigung in Gl. 3.1 Angaben über die Wachstumsrate in Gl. 3.2, die hier jedoch wieder eine Funktion der Zeit ist. Zur Lösung dieses „self-consistent“ Problems werden die Gleichungen 3.2 und 3.3 differenziert. Aus Gl. 3.2 ergibt sich die **Wachstumsrate**:

$$\frac{dp}{dt} = 2 \pi k_w (\Gamma - \Gamma_{sat}) n(t) \quad (3.4)$$

n : Anzahl der Keime zum Zeitpunkt t

und die **Nukleationsrate**:

$$\frac{dn}{dt} = j_n (\Gamma(t)) \quad (3.5)$$

Aus der Gleichung 3.3 ergibt sich folgender Ausdruck für den **zeitabhängigen Bedeckungsgrad**:

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_w (\Gamma - \Gamma_{sat}) (1 - \Theta) p \quad (3.6)$$

Die Gleichungen 3.1, 3.4, 3.5, 3.6 ergeben ein Differentialgleichungssystem, das numerisch für verschiedene Parameter und Anfangsbedingungen gelöst werden kann.

Im Gegensatz zu einem direkten Einbau der Moleküle aus der Lösung in die kondensierte Phase setzt das Modell zum einen eine Adsorption an die Grenzfläche und zum anderen eine ausreichende Mobilität der adsorbierten Moleküle an der Grenzfläche voraus. Dabei wird von einer zwar zeitabhängigen, jedoch gleichmäßigen Verteilung der Moleküle über die Oberfläche ausgegangen. Die Oberflächendiffusion selbst wird nicht betrachtet, d.h. die Wachstumsrate hängt nur von der Übersättigung ab.

Abhängig vom Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten zum Oberflächendiffusionskoeffizienten ist der Wachstumsprozeß entweder diffusionskontrolliert oder kinetisch limitiert, oft tritt jedoch eine Kombination aus beidem auf. Bei rein kinetisch kontrolliertem Wachstum hängt die Wachstumsrate nur von der Konzentration der nicht-kondensierten Moleküle an der Grenzfläche ab.

Der Nukleationsmechanismus ist abhängig von der Oberfläche des Substrates. So findet man am Quecksilber homogene Nukleation, am Gold hingegen heterogene Nukleation. Durch die heterogene Nukleation wird die Aktivierungsenergie herabgesetzt. Das hat zur Folge, daß die Induktionsperiode der Keimbildung verkürzt wird.

Sofern die Umladung der Doppelschicht (i.) schneller erfolgt als die nachfolgenden Prozesse (ii.-v.), läuft die Kondensation unter potentiostatischen Bedingungen, d.h. bei einem bestimmten, kontrollierten Potential ab. Ungleich schwieriger zu beschreiben sind die Vorgänge an der Elektrode, wenn Doppelschichtumladung, Adsorption und Kondensation Zeitkonstanten von gleicher Größenordnung besitzen. Die Kondensation setzt hier schon ein, wenn das gewünschte Potential noch nicht an der Grenzfläche anliegt. In diesem nicht-potentiostatischen

Fall stellt das zeitabhängige Potential einen zusätzlich zu beachtenden Faktor dar [126, 127].

3.2 Die Form der Stromtransienten

Um die Kinetik des Phasenübergangs zu untersuchen, wird das Adsorptionsgleichgewicht durch eine plötzliche Änderung des Elektrodenpotentials gestört. Die Antwort des Systems wird dabei entweder durch Kapazitäts-Zeit- oder Strom-Zeit-Messungen registriert. Der Vorteil der Kapazitätstransienten besteht in ihrer geringeren Empfindlichkeit gegenüber Spuren elektroaktiver Spezies, die bei Langzeitmessungen gelegentlich die Ladungs- oder Stromtransienten stören [13]. Andererseits limitiert die Frequenz der verwendeten Wechselspannung die maximale Zeitaufösung der Kapazitätsmessungen, so daß keine sehr schnellen Prozesse untersucht werden können. Mit der Verwendung von Festkörperelektroden, an denen die Nukleation aufgrund der heterogenen Oberfläche ja viel schneller abläuft, und die außerdem das Phänomen der Frequenzabhängigkeit der Kapazität zeigen, werden daher in letzter Zeit ausschließlich Stromtransienten gemessen.

Der Stromtransient als Antwort des Systems auf einen Potentialsprung widerspiegelt die Nukleations- und Wachstumsrate nicht direkt, er beschreibt eher die steigende Anzahl adsorbierter Moleküle bis zur Ausbildung der kompletten kondensierten Monoschicht. Sofern die Moleküle an der Grenzfläche in der adsorbierten und in der kondensierten Phase eine unterschiedliche Orientierung besitzen, setzt sich der Strom aus zwei Teilen zusammen: der Adsorption an sich und der Reorientierung des Dipols. Der Adsorptionsstrom fließt ab dem Moment, in dem das erste Molekül adsorbiert, die Reorientierung setzt erst mit dem Beginn der Kondensation ein. Dabei führt dieser Anteil, je nach der Richtung der Dipolreorientierung, zu einer Abschwächung oder Verstärkung des Stromsignals.

Der Ausdruck für das Stromsignal nach einem Potentialsprung ist [126]:

$$i(t) = \underbrace{(1 - \Theta)[q_a(E) - q_0(E)] \frac{d\Gamma}{dt}}_{\text{Adsorption}} - \underbrace{[q_a(E) - q_{film}(E)] \frac{d\Theta}{dt}}_{\text{Reorientierung}} \quad (3.7)$$

$q_0(E)$: potentialabhängige Ladung der freien Elektrodenoberfläche, $q_a(E)$ der adsorbatbedeckten Oberfläche, $q_{film}(E)$ der kondensatbedeckten Oberfläche

Darin ist die Umladung der Doppelschicht noch nicht enthalten:

$$i_{dl} = -\frac{\Delta E}{R} \exp\left(-\frac{t}{R C_0}\right) \quad (3.8)$$

C_0 : Kapazität der freien Elektrodenoberfläche, R : Ohmscher Widerstand der Lösung, $\Delta E = E_i - E_f$

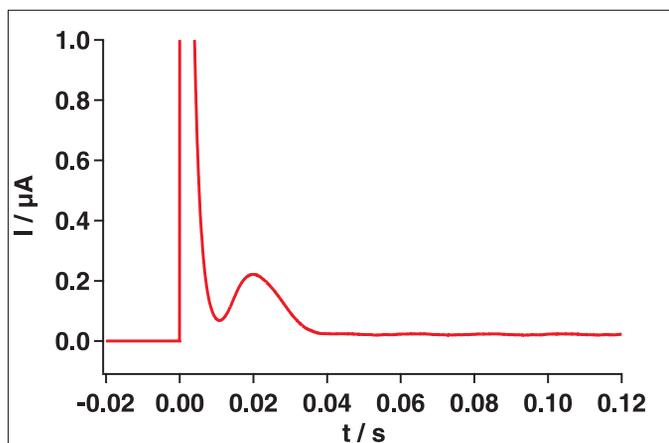


Abb. 3.1: Beispiel für einen Stromtransienten mit Minimum-Maximum-Form (14 mmol Thymin, 0.1 M NaClO₄, 20 °C, Startpotential -1.70 V, Sprungpotential -1.27 V, Hg-Tropfen)

Ein Stromtransient mit typischer Minimum-Maximum-Form ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Der exponentiell abfallende Strom direkt nach dem Potentialsprung widerspiegelt zum einen den Umladestrom der Doppelschicht, zum anderen den Strom, der durch die Adsorption der Moleküle an die Grenzfläche verursacht wird. Das Maximum im Stromtransienten wird oft als die Kondensation interpretiert. In Simulationen [126] wurde jedoch eindeutig gezeigt, daß das erneute Ansteigen des Stroms zum Maximum hin auf die verstärkte Adsorption nicht-kondensierter Moleküle an die filmfreie Oberfläche zurückzuführen

ist. Der verstärkte Einbau adsorbierter Moleküle in die Inseln der kondensierten Phase während des Keimwachstums führt zu einer sinkenden Konzentration der nicht-kondensierten Moleküle an der Oberfläche, die durch die Adsorption aus dem Volumen wieder ausgeglichen wird. Daher ist die Verbindung zwischen dem Maximum im Transienten und dem Kondensationsprozeß nur indirekt. Die wahre Kondensationskinetik wird durch die nichtmeßbare Reorientierungskurve beschrieben. Diese kann wegen der Kopplung der Prozesse nicht durch Subtraktion der anderen Anteile aus den gemessenen Transienten erhalten werden, sie kann nur modelliert werden.

In Potentialsprungexperimenten zur Untersuchung der Kinetik von Phasenübergängen erster Ordnung ist die Minimum-Maximum-Form der Stromtransienten (wie beispielsweise in Abbildung 5.6 gezeigt) oftmals der einzige elektrochemische Hinweis auf einen Nukleations- und Wachstumsmechanismus. Diese Transientenform ist aber weder ein ausreichendes noch ein notwendiges Kriterium für Phasenübergänge erster Ordnung, wie in [128] dargelegt ist. Gleichwohl ist die erwähnte nichtmonotone Form die bekannteste und am häufigsten modellierte. In [126,127] wurde in Simulationen eine große Anzahl weiterer möglicher Formen von Stromtransienten vorhergesagt. Die Existenz einfacher invertierter Stromtransienten wurde erstmals in [14,16] erwähnt, mathematisch beschrieben wurden sie in [126]. Die ersten gemessenen invertierten Transienten wurden im System Coumarin/Quecksilber [129], sowie im System Thymin/Quecksilber [130] gefunden.

Diese sowie weitere in den Simulationen erhaltene Transientenformen können erklärt werden, wenn man die Ladungs-Potential-Kurven der verschiedenen Adsorbatzustände betrachtet. Jeder dieser Zustände verhält sich an der elektrochemischen Doppelschicht wie ein Kondensator. Der Phasenübergang entspricht dabei einem Übergang zu einem Kondensator mit anderer Kapazität. In Abbildung 3.2 sind die Ladungs-Potential-Kurven für die verschiedenen Adsorbatzustände dargestellt. Der der jeweiligen Phase entsprechende Kondensator soll hier einfachheitshalber eine konstante Kapazität besitzen.

Die Kurve (a) mit dem größten Anstieg entspricht dem reinen Leitelektrolyten.

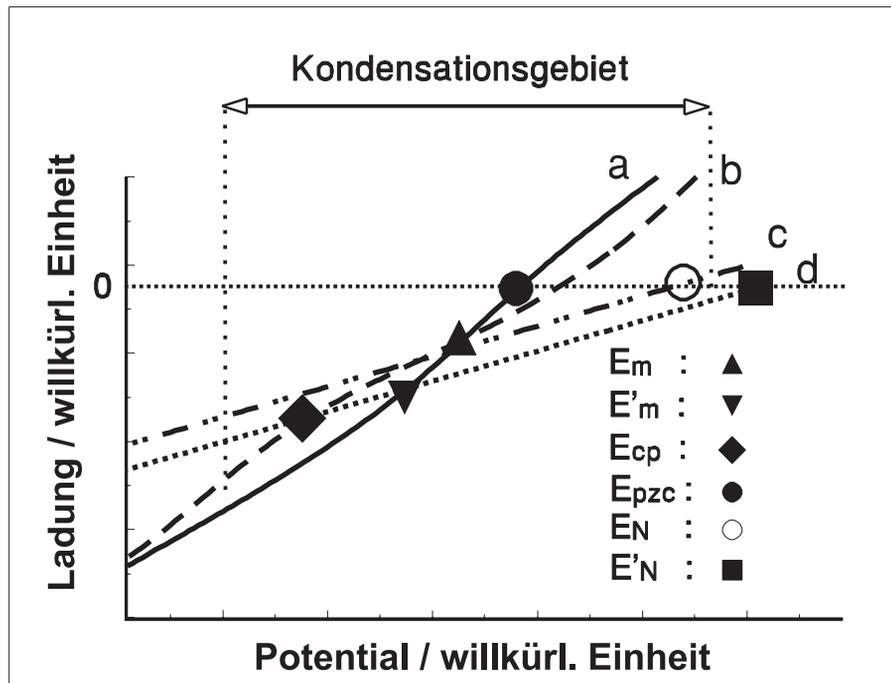


Abb. 3.2: Allgemeine Darstellung der Ladungs-Potential-Kurven für (a) den reinen Leitelektrolyten, (b) ein Adsorbat im nicht-kondensierten Zustand, (c) ein Adsorbat im kondensierten Zustand, ohne Reorientierung, (d) ein Adsorbat im kondensierten Zustand, mit Reorientierung. Erklärung der Schnittpunkte im Text.

Definitionsgemäß schneidet diese Kurve die Potentialachse am Nullladungspotential PZC. Sobald neutrale Moleküle in der Nähe des PZC adsorbieren, sinkt die Kapazität der Doppelschicht an der Elektrode. Dieser Zustand kann durch eine Ladungs-Potential-Kurve mit geringerem Anstieg (b) beschrieben werden. Der Schnittpunkt der beiden Kurven des Leitelektrolyten und der „gasförmig“ adsorbierten Phase ist das Potential der maximalen Adsorption E_m . Die Kurve der „gasförmig“ adsorbierten Phase (b) schneidet die Potentialachse an einem Potential, das sich deutlich vom PZC unterscheidet. Dieser Schnittpunkt stellt die Verschiebung des Nullladungspotentials der adsorbatbedeckten Oberfläche dar, die durch die Verdrängung der Dipole des Wassers und durch die permanenten Dipole der neutralen Moleküle entsteht. Wenn es im organischen Adsorbat zu einem Phasenübergang kommt, sinkt die Kapazität der Doppelschicht noch weiter ab, entsprechend flacher verläuft die Ladungs-Potential-Kurve der

kondensierten Phase (c). Der Schnittpunkt mit der Kurve des Leitelektrolyten ist wie bei der nicht-kondensierten Phase das Potential E_m , die Verschiebung des Nullladungspotentials nach E_N ist dagegen größer. Die Kurve (c) gilt allerdings nur, wenn die Moleküle im Adsorbat während des Phasenübergangs ihre Orientierung beibehalten. In diesem Fall schneiden sich alle drei Ladungs-Potential-Kurven am Potential E_m , der in der Literatur auch isocoulomb'scher Punkt genannt wird [81].

Kommt es hingegen zu einer Reorientierung der Moleküle (Kurve (d)), so wird das Nullladungspotential durch die veränderte Lage der Dipole zu einem von E_N verschiedenen Potential E'_N verschoben. Die dadurch hervorgerufene Verschiebung der Ladungs-Potential-Kurve der kondensierten Phase hat die beiden zusätzlichen Schnittpunkte E'_m mit der Kurve des Leitelektrolyten und E_{cp} mit der Kurve der nicht-kondensierten Phase zur Folge. Das Potential der maximalen Adsorption der nicht-kondensierten Phase stimmt nicht mehr mit dem der kondensierten Phase überein.

Das Ladungs-Potentialdiagramm für den Fall, daß die Moleküle der kondensierten Phase an der Elektrode einen negativeren Dipolbeitrag liefern als die nicht-kondensierten Moleküle, ist in Abbildung 3.4 gezeigt. Hier gilt folgende Reihenfolge der charakteristischen Potentiale: $E_{cp} < E'_m < E_m$. Für das Beispiel des Startpotentials an der kathodischen Pitkante und des Sprungpotentials zwischen E_{cp} und E'_m demonstrieren die Pfeile in der Abbildung 3.4 die einzelnen Strombestandteile, die zusammen den Transienten ergeben. Unter potentiostatischen Bedingungen erfolgt die Doppelschichtumladung nach dem Potentialsprung schneller als die nachfolgenden Prozesse, so daß man sich anfangs entlang der Ladungs-Potential-Kurve des Leitelektrolyten bewegt. Die aufgrund der Potentialdifferenz beim Sprung fließende Ladung resultiert in einem Strom mit positivem Vorzeichen. Die restliche Ladung, die infolge der Adsorption und Kondensation fließt, wird in den Adsorptionsanteil und den Reorientierungsanteil unterteilt. Diese besitzen entsprechend der Lage der Ladungs-Potential-Kurven

ein positives bzw. ein negatives Vorzeichen.¹ Alle drei Teilströme ergeben in ihrer Gesamtheit den im Experiment gemessenen Transienten.

Die einzelnen Stromanteile besitzen jeweils unterschiedliche Vorzeichen und Absolutwerte, je nach der Lage des Startpotentials (anodische oder kathodische Pitkante), der Richtung, in die sich der Dipol der Moleküle während der Reorientierung ändert (positiver oder negativer), und der Lage des Sprungpotentials E_f im Vergleich zur Lage der Potentiale E_{cp} , E_m und E'_m . Eine Übersicht über mögliche Formen von Stromtransienten, die sich aus den drei unterschiedlichen Anteilen des Stroms ergeben, ist in den Abbildungen 3.3, 3.5, 3.7 und 3.9 zu finden [128, 131].

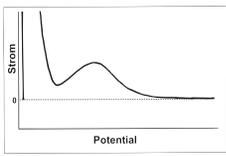
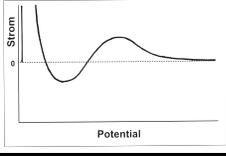
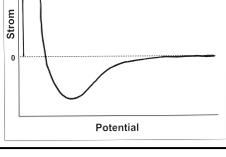
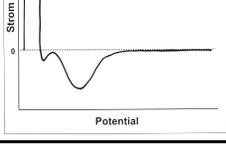
Außerhalb des Potentialgebietes zwischen E_{cp} und E_m wird das Stromsignal entsprechend dem negativen oder positiven Dipolbeitrag der adsorbierten Moleküle entweder abgeschwächt oder verstärkt. Wenn das Sprungpotential jedoch zwischen E_{cp} und E_m liegt, hängt die Transientenform vom relativen Verhältnis des Adsorptionsstroms zum Reorientierungsstrom ab.

Für die obengenannten Bedingungen, aber mit der Reihenfolge der charakteristischen Potentiale $E_{cp} < E'_m < E_m$ (siehe Abb. 3.4) erfolgt die Umkehr der Transientenform von der Minimum-Maximum-Form zum invertierten Transienten (bzw. Oszillationstransienten) zwischen den Potentialen E_{cp} und E'_m . Das exakte Potential, an dem sich die Form umkehrt, kann aufgrund des simultanen Verlaufs von Adsorption und Kondensation nicht bestimmt werden, es liegt jedoch näher an E_{cp} . Sofern die Potentiale in der Reihenfolge $E_m < E'_m < E_{cp}$ ansteigen (siehe Abb. 3.6), und der Potentialsprung ebenfalls von der kathodischen Pitkante erfolgt, ändert sich die Transientenform zwar ebenfalls zwischen E_{cp} und E'_m , diesmal jedoch näher bei E'_m . Das Erscheinen des ersten invertierten Transienten hängt daher sowohl vom Startpotential als auch von der Lage der charakteristischen Potentiale im Ladungs-Potential-Diagramm ab.

Da die Ladungsunterschiede oft sehr klein sind, kann die Feinstruktur der Tran-

¹ In Abb. 3.4 sind die Anteile des Adsorptions- und Reorientierungsstroms wegen besserer Erkennbarkeit versetzt gezeichnet, obwohl beide Vorgänge exakt am Potential E_2 ablaufen.

Abb. 3.3: Vorzeichen der einzelnen Anteile des Stroms in Abhängigkeit von der Lage des Sprungpotentials E_f zu E_{cp} , E_m und E'_m : bei **kathodischem Startpotential** E_i und Umorientierung der Moleküle mit **Verschiebung von E'_m zu negativerem Potential als E_m** ; Form der Transienten bei optimaler Trennung der einzelnen Anteile

Sprung- potential siehe Abb. 3.4	Vorzeichen des			Form des Stromtransienten
	Doppel- schicht- ladestroms	Adsorp- tions- stroms	Umorien- tierungs- stroms	
E₁ kathodisch von E_{cp}	+	+	+	
E₂ zwischen E_{cp} und E'_m	+	+	- $ + > - $	
E₃ zwischen E'_m und E_m	+	+	- $ + < - $	
E₄ anodisch von E_m	+	-	-	

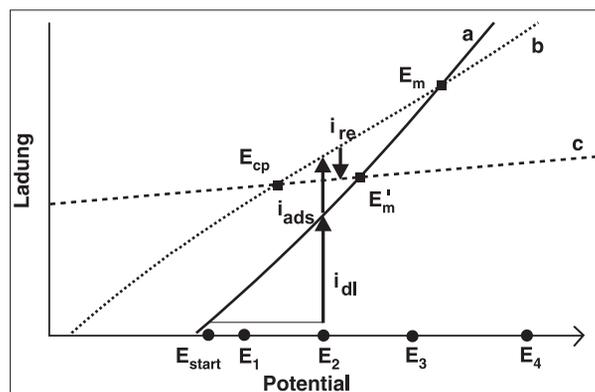
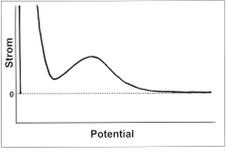
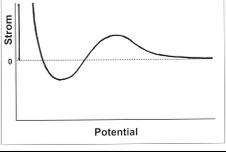
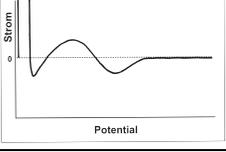
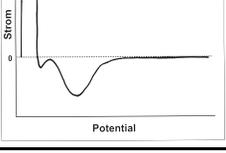


Abb. 3.4: Ladungs-Potential-Kurven (a) des Leitelektrolyten, (b) der adsorbierten, (c) der kondensierten Phase mit den Potentialen E_m , E'_m , E_{cp} , sowie dem Startpotential E_i und den Sprungpotentialen E_1 - E_4 in den Potentialsprungexperimenten.

Abb. 3.5: Vorzeichen der einzelnen Anteile des Strom in Abhängigkeit von der Lage des Sprungpotentials E_f , E_{cp} , E_m und E'_m : bei **kathodischem Startpotential** E_i und Umorientierung der Moleküle mit **Verschiebung von E'_m zu positiverem Potential als E_m** ; Form der Transienten bei optimaler Trennung der einzelnen Anteile

Sprung- potential siehe Abb. 3.6	Vorzeichen des			Form des Stromtransienten
	Doppel- schicht- ladestroms	Adsorp- tions- stroms	Umorien- tierungs- stroms	
E_1 kathodisch von E_m	+	+	+	
E_2 zwischen E_m und E'_m	+	-	+	$ - < + $ 
E_3 zwischen E'_m und E_{cp}	+	-	+	$ - > + $ 
E_4 anodisch von E_{cp}	+	-	-	

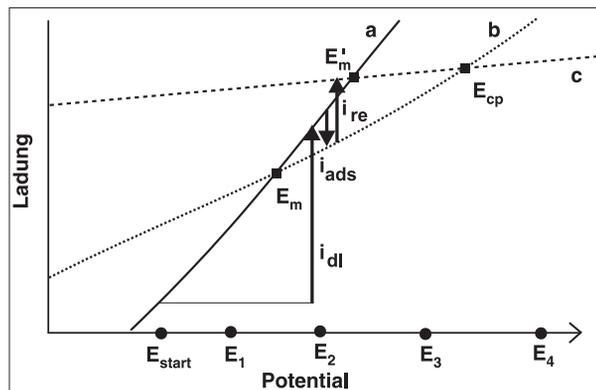
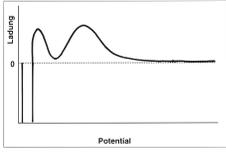
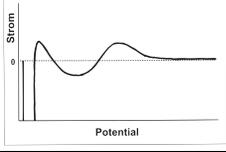
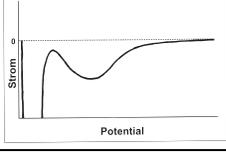
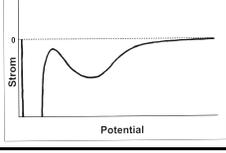


Abb. 3.6: Ladungs-Potential-Kurven (a) des Leitelektrolyten, (b) der adsorbierten, (c) der kondensierten Phase mit den Potentialen E_m , E'_m , E_{cp} , sowie dem Startpotential E_i und den Sprungpotentialen E_1 - E_4 in den Potentialsprungexperimenten.

Abb. 3.7: Vorzeichen der einzelnen Anteile des Stroms in Abhängigkeit von der Lage des Sprungpotentials E_f zu E_{cp} , E_m und E'_m : bei **anodischem Startpotential** E_i und Umorientierung der Moleküle mit **Verschiebung von E'_m zu negativerem Potential als E_m** ; Form der Transienten bei optimaler Trennung der einzelnen Anteile

Sprung- potential siehe Abb. 3.8	Vorzeichen des			Form des Stromtransienten
	Doppel- schicht- ladestroms	Adsorp- tions- stroms	Umorien- tierungs- stroms	
E₁ kathodisch von E_{cp}	-	+	+	
E₂ zwischen E_{cp} und E'_m	-	+	-	$ + > - $ 
E₃ zwischen E'_m und E_m	-	+	-	$ + < - $ 
E₄ anodisch von E_m	-	-	-	

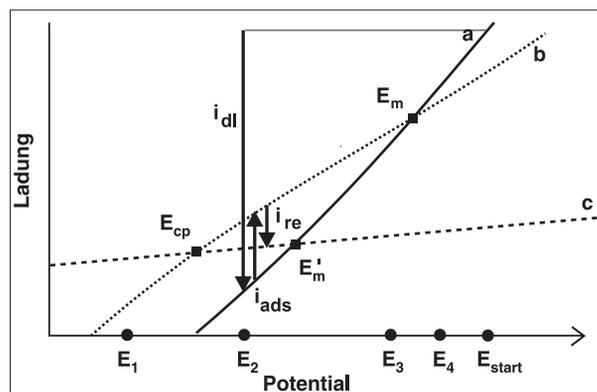
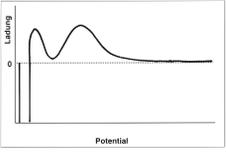
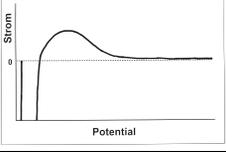
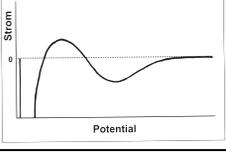
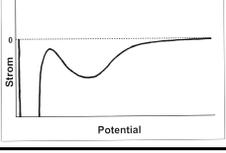


Abb. 3.8: Ladungs-Potential-Kurven (a) des Leitelektrolyten, (b) der adsorbierten, (c) der kondensierten Phase mit den Potentialen E_m , E'_m , E_{cp} , sowie dem Startpotential E_i und den Sprungpotentialen E_1 - E_4 in den Potentialsprungexperimenten.

Abb. 3.9: Vorzeichen der einzelnen Anteile des Stroms in Abhängigkeit von der Lage des Sprungpotentials E_f zu E_{cp} , E_m und E'_m : bei **anodischem Startpotential E_i** und Umorientierung der Moleküle mit **Verschiebung von E'_m zu positiverem Potential als E_m** ; Form der Transienten bei optimaler Trennung der einzelnen Anteile

Sprung- potential siehe Abb. 3.10	Vorzeichen des			Form des Stromtransienten
	Doppel- schicht- ladestroms	Adsorp- tions- stroms	Umorien- tierungs- stroms	
E_1 kathodisch von E_m	-	+	+	
E_2 zwischen E_m und E'_m	-	-	+	
E_3 zwischen E'_m und E_{cp}	-	-	+	
E_4 anodisch von E_{cp}	-	-	-	

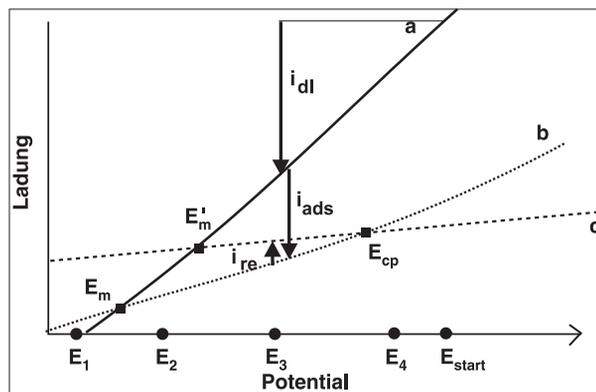


Abb. 3.10: Ladungs-Potential-Kurven (a) des Leitelektrolyten, (b) der adsorbierten, (c) der kondensierten Phase mit den Potentialen E_m , E'_m , E_{cp} , sowie dem Startpotential E_i und den Sprungpotentialen E_1 - E_4 in den Potentialsprungexperimenten.

sienten, wie sie in den Abbildungen 3.3, 3.5, 3.7, 3.9 sichtbar ist, durchaus im Signalrauschen verschwinden. Ein komplettes Set von Transienten, wie in Abbildung 3.3 aufgeführt, wurde experimentell erstmals in [128] veröffentlicht und wird in Kapitel 6 genauer beschrieben.

3.3 Die Bestimmung des Potentials der maximalen Adsorption E_m

Das Potential maximaler Adsorption kann für Lösungen mit organischen Zusätzen auf verschiedene Weise bestimmt werden. Lipkowski beschreibt eine auf chronocoulometrischen Messungen basierende Methode, mit der E_m für organische Adsorbate bestimmt werden kann [132]. Er ermittelt dabei die Abhängigkeit der freien Adsorptionsenthalpie vom Elektrodenpotential, das Minimum dieser Kurve liegt definitionsgemäß am Potential maximaler Adsorption. Außerdem kann E_m auch über die Messung der differentiellen Doppelschichtkapazität in Abhängigkeit vom Potential bestimmt werden, da das Minimum dieser Kurve der maximalen Oberflächenkonzentration entspricht.

Sobald jedoch ein Phasenübergang erster Art im Adsorbat beobachtet wird, versagen die bisher in der Literatur beschriebenen Verfahren. In [130] wurde erstmalig ein Verfahren beschrieben, mit dem E_m auch in diesem Fall bestimmt werden kann. Dieses Verfahren beruht auf der qualitativen Auswertung der Form von Stromtransienten, und setzt im Gegensatz zu den oben erwähnten Methoden einen Phasenübergang sogar als notwendig voraus.

Wie in [130] dargestellt, wurde in dieser Arbeit das Potential maximaler Adsorption mit folgenden experimentellen Schritten bestimmt:

- 1) Der PZC des reinen Elektrolyten wird bestimmt über die Messung des Kapazitäts-Minimums der diffusen Doppelschicht in einer verdünnten Lösung des Elektrolyten.
- 2) Die Kapazitäts-Potential-Kurve des reinen Elektrolyten in der später verwendeten Konzentration wird gemessen und integriert, um die Ladungs-Potential-

Kurve $q(E)$ zu erhalten. Dabei ist der unter 1) erhaltene PZC die Integrationskonstante.

3) Die Kapazitäts-Potential-Kurve für den nicht-kondensierten Zustand kann auf zwei verschiedenen Wegen erhalten werden:

3a) Eine genaue Methode zur Bestimmung der Kapazitäts-Potential-Kurve für den nicht-kondensierten Zustand ist in [47] beschrieben. Hier werden Kapazitäts-Zeit-Transienten bei einer Temperatur, die nur wenig unter der Kondensationstemperatur liegt, gemessen. Der Wert der Kapazität sofort nach dem Potentialsprung entspricht dann der Kapazität im nicht-kondensierten Zustand, während der Wert am Ende des Transienten die Kapazität der komplett mit der kondensierten Phase bedeckten Oberfläche beschreibt. Die fehlenden Werte für Anfangskapazitäten in Potentialbereichen mit großer Keimbildungsgeschwindigkeit (Pitmitte) können durch Interpolation ermittelt werden.

3b) Eine andere Methode, die auch bei den nachfolgenden Messungen verwendet wurde, besteht in der Messung der Kapazitäts-Potential-Kurve in einem einfachen Scan-Experiment bei einer Temperatur, die etwas über der Kondensationstemperatur liegt. Hier existiert keine kondensierte Phase. Dieses Vorgehen ist gerechtfertigt, da sich die Kapazitätskurven bei einer Temperatur ober- oder unterhalb der Kondensationstemperatur außerhalb des Kondensationsgebietes nicht unterscheiden (im untersuchten Temperaturbereich). Man kann daher davon ausgehen, daß die Temperaturabhängigkeit des nicht-kondensierten Adsorbates in diesem schmalen Temperaturbereich vernachlässigbar ist. Die gemessene Kurve wird integriert, um wieder die Ladungs-Potential-Kurve zu erhalten. Die unbekannte Integrationskonstante, und damit die Lage der Kurve in Bezug zum Elektrolyten, wird bestimmt durch den Wert der Ladung bei stark negativem Potential, da hier alle organischen Moleküle desorbiert sind. Die Ladungs-Potential-Kurven für den reinen Elektrolyten und den nicht-kondensierten Zustand fallen dort zusammen. Das Potential maximaler Adsorption E_m kann nun direkt am Schnittpunkt der beiden Ladungs-Potential-Kurven abgelesen werden. Die beschriebene Vorgehensweise ist jedoch für den kondensierten Zustand nicht anwendbar, da die Bestimmung des Terms $qd\Theta/dE$ hier nur ungenau mög-

lich ist aufgrund des frequenzabhängigen Teils der Kapazitätskurve (sogenannte Adsorptions-Desorptions-Peaks). Es wird ja die differentielle Doppelschichtkapazität nach $\frac{dq}{dE} = \frac{dq_0}{dE}(1 - \Theta) + \frac{dq_1}{dE}\Theta - (q_0 - q_1)\frac{d\Theta}{dE}$ bei Variation des Potentials bestimmt [24]. Während des Phasenübergangs ändert sich aber zusätzlich auch der Bedeckungsgrad. Durch die gleichzeitige Änderung beider Terme $\frac{dq}{dE}$ und $\frac{d\Theta}{dE}$ kann die Kapazität-Potential-Kurve im Potentialbereich der Filmbildung und -auflösung nicht mehr integriert werden.

4) Aus der Kapazität der Doppelschicht im Kondensationsgebiet erhält man den Anstieg der Ladungs-Potential-Kurve für den kondensierten Zustand. Nach der Integration dieser Kurve muß wiederum die fehlende Integrationskonstante der resultierenden Ladungs-Potential-Kurve bestimmt werden. Die Änderung der Form der Strom-Transienten von der normalen Minimum-Maximum- in die invertierte Form erfolgt, wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, am Potential E_{cp} . Dieses Potential beschreibt den Schnittpunkt der beiden Ladungs-Potential-Kurven des nicht-kondensierten und des kondensierten Zustandes. So erhält man über E_{cp} die unbekannte Integrationskonstante und damit die Lage der Ladungs-Potential-Kurve in Bezug zu den anderen beiden Kurven.

Wie in Abschnitt 3.2 erwähnt, liegt das Potential, an dem die Stromtransienten in die invertierte Form übergehen, nicht exakt am Potential E_{cp} , sondern etwas positiver, sofern wie im Thyminsystem $E_{cp} < E'_m < E_m$ gilt und der Potentialsprung von der kathodischen Pitkante erfolgt. Der Unterschied zwischen dem unbekanntem, aber exaktem Übergangspotential und E_{cp} ist jedoch gering und ändert die qualitative Aussage über die Lage von E'_m und der Orientierung der Moleküle nicht. Näherungsweise wurde daher im Falle des Thymins E_{cp} mit dem Potential, bei dem sich die Transientenform ändert, gleichgesetzt. Im Adeninsystem ist die Reihenfolge der charakteristischen Potentiale $E_m < E'_m < E_{cp}$ entgegengesetzt als bei Thymin. Hier wurde unter Beachtung des Startpotentials sowie der Lage der charakteristischen Potentiale im Ladungs-Potential-Diagramm näherungsweise E_m als dasjenige Potential, bei dem sich Transientenform ändert, angenommen.

Als Ergebnis der beschriebenen Schritte erhält man ein Diagramm wie in Abbil-

dung 3.2 dargestellt, mit den Schnittpunkten E_{cp} , E'_m , E_m für die „gasförmig“ adsorbierte und die kondensierte Phase. In diesem Diagramm kann außerdem die Verschiebung des PZC zwischen der freien Oberfläche, der adsorbierten und der kondensierten Phase abgelesen werden.