
In-situ Oberflächenplasmonenresonanzmessungen
elektrochemischer Prozesse

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
Karlsruher Institut für Technologie (KIT) – Universitätsbereich

genehmigte
DISSERTATION
von

Axel Eric Timm
aus
Darmstadt

Dekan: Prof. Dr. Peter Roesky
Referent: Prof. Dr. Rolf Schuster
Korreferent: Priv. Doz. Dr. Andreas-Neil Unterreiner
Tag der mündlichen Prüfung: 14. Februar 2014

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 01. März 2009 bis 06. Januar 2014 am Institut für Physikalische Chemie (IPC) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Teil	7
2.1	Plasmaschwingungen und Plasmonen	7
2.2	Anregung von Oberflächenplasmonen	8
2.2.1	Energie- und Impulserhaltung.....	8
2.2.2	Dispersionsrelationen.....	9
2.2.3	Anregung mittels Photonen	11
2.3	Experimentelle Konzeption	12
2.3.1	Kretschmann-Aufbau.....	12
2.3.2	Evaneszentes Feld – abgeschwächte Totalreflexion	13
2.3.3	Randbedingungen	14
2.4	Quantifizierung von Reflexion und Transmission	16
2.4.1	Fresnel'sche Gleichungen.....	16
2.4.2	Optische Interferenz.....	16
2.4.3	Dreiphasenmodell	16
2.4.4	Mehrphasenmodell.....	18
2.4.5	Abelès Matrizen.....	19
3	Experimenteller Teil.....	21
3.1	Apparativer Aufbau.....	23
3.1.1	Optik	23
3.1.2	Grundjustierung	28
3.1.3	Elektrochemische Zelle.....	30
3.1.4	Messen, Steuern und Regeln.....	32
3.2	Vorbereitungen.....	33
3.2.1	Reinigung der Elektrochemischen Zelle.....	33
3.2.2	Präparation der Arbeitselektroden	33
3.2.3	Zusammenbau.....	34
3.2.4	Feinjustierung	36
3.2.5	Elektrolyte.....	36
3.3	Messungen.....	37
3.3.1	Grundlagen	37
3.3.2	Oberflächenplasmonenresonanz in Kombination mit klassischen elektrochemischen Methoden	41

3.4	Nachbereitungen.....	44
3.4.1	Kalibrierung.....	44
3.4.2	Parametrisierung.....	47
3.5	Experimentelle Schwierigkeiten.....	49
4	Natriumdodecylsulfat.....	51
4.1	Einleitung.....	51
4.2	Potenzialabhängige Ad- und Desorption von Dodecylsulfat an Gold(111)-Oberflächen.....	53
4.3	Adsorptionszustände von Dodecylsulfat an Gold(111)-Oberflächen bei ausgewählten statischen Potenzialen.....	59
4.3.1	Kalibrierung.....	59
4.3.2	Charakterisierung der Oberflächenplasmonenresonanz von halbzyklindrischer und kompakter Dodecylsulfat-Adsorbatstruktur.....	62
4.3.3	Interpretation der Oberflächenplasmonenresonanz von halbzyklindrischer und kompakter Dodecylsulfat-Adsorbatstruktur.....	65
4.4	Adsorptionsverhalten von Dodecylsulfat an Gold(111)-Oberflächen bei stetigen Potenzialänderungen – Zyklovoltammetrie.....	68
4.5	Adsorptionsverhalten von Dodecylsulfat an Gold(111)-Oberflächen bei sprunghaften Potenzialwechseln – Pulsvoltammetrie.....	73
4.6	Zusammenfassung.....	88
5	Sulfat-Adsorption.....	91
5.1	Einleitung.....	91
5.2	Potenzialabhängige Ad- und Desorption von Sulfat an Gold(111)-Oberflächen.....	92
5.3	Sulfat-Adsorption an Gold(111)-Oberflächen bei ausgewähltem statischen Potenzial.....	95
5.3.1	Kalibrierung.....	95
5.3.2	Charakterisierung der Oberflächenplasmonenresonanz der Sulfat-Adsorbatschicht.....	98
5.3.3	Interpretation der Oberflächenplasmonenresonanz der Sulfat-Adsorbatstruktur.....	101
5.4	Adsorptionsverhalten von Sulfat an Gold(111)-Oberflächen bei stetigen Potenzialänderungen – Zyklovoltammetrie.....	105
5.5	Zusammenfassung.....	109
6	Kupfer-Unterpotenzialabscheidung.....	111
6.1	Einleitung.....	111
6.2	Potenzialabhängige Abscheidung und Auflösung von Kupfer aus schwefelsaurer Lösung an Gold(111)-Oberflächen.....	113

6.3	Adsorptionsverhalten von Kupfer an Gold(111)-Oberflächen bei stetigen Potenzialänderungen im Anfangsbereich der Unterpotenzialabscheidung – Zyklovoltammetrie	115
6.3.1	Kalibrierung.....	116
6.3.2	Charakterisierung der Oberflächenplasmonenresonanz im Potenzialbereich der Kupfer-Unterpotenzialabscheidung	116
6.4	Zusammenfassung.....	119
7	Zusammenfassung.....	121
	Literaturverzeichnis	123
	Produkt- und Herstellerverzeichnis	131
	Lebenslauf.....	V
	Publikationen	VII
	Danksagung	IX

1 Einleitung

Elektrochemische Reaktionen werden wesentlich durch Prozesse an der Fest-Flüssig-Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt geprägt. Die Untersuchung dieses räumlich heterogenen Bereichs liefert wertvolle Informationen über die Elementarprozesse, die den elektrochemischen Reaktionen zugrunde liegen. Hierzu zählen beispielsweise der Ladungsdurchtritt an der Elektrodenoberfläche, die Solvation und Desolvation der beteiligten Ionen sowie deren Diffusion im Elektrolyten. Auch potenzialabhängige Ordnungsprozesse des Lösemittels an der Elektrodenoberfläche oder die Bildung wohlgeordneter Strukturen an der Grenzschicht, wie z. B. bei der Sulfat-Adsorption auf Gold(111) ^[1-15], beeinflussen die Reaktionsgeschwindigkeit elektrochemischer Reaktionen. Begleitet werden diese Prozesse häufig auch von der Koadsorption von Anionen, wie z. B. der Sulfat-Koadsorption bei der Unterpotenzialabscheidung von Kupfer aus schwefelsaurem Medium auf Gold(111) ^[11, 14, 16-26]. Auch in der äußeren Doppelschicht adsorbierte Ionen des Leitelektrolyten können die Geschwindigkeit der Ladungsdurchtrittsreaktion bestimmen, wie z. B. kürzlich von M. Marković et al. für die Wasserstoffoxidation auf Platin nachgewiesen wurde ^[27]. Verständnis und Kontrolle der Elementarreaktionen elektrochemischer Reaktionen erfordern daher eine genaue Kenntnis der Zusammensetzung und Struktur der Grenzflächen, die ein komplexes und oftmals nur schwer zu untersuchendes System darstellen ^[28].

Klassische elektrochemische Untersuchungsmethoden, wie z. B. die Amperometrie ^[29] und Potenziometrie ^[29], beruhen auf dem Prinzip, den Zusammenhang zwischen Potenzial und Strom zu untersuchen. Meist wird hierbei eine der beiden Größen zeitlich variiert, so sind z. B. Chronoamperometrie ^[29], Voltammetrie ^[29] und Zyklovoltammetrie ^[29-31] Methoden, bei denen das Potenzial zeitlich verändert und der hieraus resultierende Strom als Funktion dieses Potenzials bzw. der Zeit interpretiert wird. Dieser ist jedoch meist die Summe mehrerer Teilströme. So ist z. B. bei Potenzialänderungen die Ladung der Doppelschicht mit dem damit verbundenen kapazitiven Stromfluss nur schwer von der eigentlichen Ladungsdurchtrittsreaktion zu trennen. Ferner können auch Restrukturierungen einer Adsorbatschicht oder die Umordnung des Wassers in der Doppelschicht mit der damit verbundenen Änderung der Doppelschichtkapazität zu Stromfluss führen. Auch Koadsorptionsprozesse verkomplizieren eindeutige Zuordnungen. Daher kann nur bedingt von der geflossenen Ladung auf den elektrochemischen Umsatz

oder auf die Bedeckung bzw. Oberflächenexzesskonzentration einer Spezies geschlossen werden.

Durch Kombination dieser klassischen elektrochemischen Methoden mit hiervon unabhängigen Verfahren, wie z. B. der Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl. *Atomic Force Microscopy*, bzw. SFM, engl. *Scanning Force Microscopy*)^[32-33] oder Rastertunnelmikroskopie (STM, engl. *Scanning Tunneling Microscopy*)^[12, 23], können zusätzliche und unabhängige Informationen zu Oberflächenstrukturen und Bedeckungsgrad gewonnen werden.

In der vorliegenden Arbeit soll eine für elektrochemische Systeme vergleichsweise selten angewandte Methode, die Anregung von Oberflächenplasmonen, genutzt werden, um Aussagen über die bei elektrochemischen Modellprozessen beteiligten Spezies und deren Oberflächenkonzentrationen bzw. Bedeckungen zu gewinnen.

Unter Oberflächenplasmonen, über die erstmals 1957 von R. H. Ritchie^[34] berichtet wurde, versteht man elektromagnetische Wellen, die sich entlang einer Grenzfläche, z. B. zwischen einem Metall (fest) und einem Dielektrikum (flüssig oder gasförmig), ausbreiten und sich nur unter bestimmten Voraussetzungen durch Licht anregen lassen. Während sich die Oberflächenplasmonen entlang der Grenzfläche ausbreiten, werden sie von einem evaneszenten, elektromagnetischen Feld begleitet, dessen Amplitude senkrecht hierzu, d. h. in Richtung des Dielektrikums, exponentiell abnimmt. Daher reagieren Oberflächenplasmonen nicht nur empfindlich auf die optischen Eigenschaften bzw. Veränderungen der Fest-Flüssig-Grenzfläche, sondern auch auf die des unmittelbar darüber befindlichen Volumens. Die Adsorption von Submonolagen von Atomen oder Molekülen auf der Oberfläche kann hierdurch in Form sich verändernder Anregungseigenschaften nachgewiesen werden^[35].

Das Phänomen der Oberflächenplasmonen wurde in den darauf folgenden zwei Jahrzehnten von zahlreichen Wissenschaftlern, darunter die Vorreiter H. Raether^[36-38], E. Kretschmann^[36, 39] und A. Otto^[40-41], aufgegriffen, theoretisch beschrieben und an mehreren Systemen experimentell untersucht. Hierbei waren meist dünne Metallfilme auf einer Halbzylinderlinse aus Glas aufgedampft, die durch das Glas mit monochromatischem Licht beleuchtet wurden. Unter Resonanzbedingungen, d. h. bei einem durch die optischen Eigenschaften des Systems bestimmten Einfallswinkel, kommt es zur Anregung der Oberflächenplasmonen unter starker Schwächung des reflektierenden Lichtstrahls. Dabei kann die Signalintensität durch den Einsatz starker Lichtquellen in wei-

tem Rahmen vergrößert werden. Der Einsatz eines Lasers ermöglicht hohe Aufnahme-raten und man erhält Zugang zu sehr hohen Zeitaufösungen, die im Endeffekt nur durch die (Auslese-)Geschwindigkeit des Detektors und der ohne thermische Zerstörung erreichbaren Lichtleistung begrenzt werden. Hierdurch eignen sich Oberflächenplasmonen auch zur Untersuchung von Grenzflächenprozessen unter kinetischen Gesichtspunkten. Darüber hinaus lässt sich die Reflektivität der Grenzfläche und somit die Anregung von Oberflächenplasmonen mit Hilfe der so genannten Fresnel'schen Gleichungen beschreiben. Im Rahmen einfacher Modelle, in die lediglich die Schichtdicken und die optischen Eigenschaften der beteiligten Phasen (z. B. semiinfinite Glassubstrat, dünner Metallfilm, Adsorbatschicht und semiinfinite Elektrolytphase) eingehen, lässt sich die Winkelabhängigkeit der Reflektivität, d. h. die Resonanzkurve der Oberflächenplasmonen, simulieren. Umgekehrt können aus den Messungen Aussagen über die optischen Eigenschaften der Grenzflächen getroffen werden.

Oberflächenplasmonen stellen somit ein viel versprechendes Analysewerkzeug dar, um in-situ, d. h. simultan zu klassischen elektrochemischen Methoden, und ohne Einflussnahme auf das elektrochemische System Informationen über dieses zu liefern.

Aufgrund ihrer vielen Vorzüge hat sich die Anregung von Oberflächenplasmonen bereits als Standardmethode zur Charakterisierung organischer Filme an Grenzflächen^[42] sowie bei biochemischen Anwendungen (engl. *biological assays*) etabliert^[43].

Bei elektrochemischen Systemen wurde die Leistungsfähigkeit der Methode bereits bei Untersuchungen von Grenzflächen dünner Metallfilme, meist Silber oder Gold, mit verschiedenen Elektrolyten^[42-45], bei Studien zur spezifischen Anionenadsorption^[28], der Polarisierung der Doppelschicht^[28, 46-47] sowie der Oxidation von Gold^[48-49] unter Beweis gestellt. Einen Übersichtsartikel über die eingesetzte Methode schrieb D. M. Kolb^[44].

Ziel der Arbeit war es, an elektrochemischen Systemen potenzialabhängige und zeitaufgelöste in-situ Oberflächenplasmonenresonanzmessungen durchzuführen. In einem weiteren Schritt sollte untersucht werden, wie sich die subtilen Änderungen der typischen Charakteristika der Resonanzkurven (Lage und Intensität des Resonanzminimums, Halbwertsbreite) mit Hilfe von Annahmen über die Struktur der elektrochemischen Grenzflächen theoretisch beschreiben lassen.

In dieser Arbeit wurden die potenzialgesteuerte Adsorption von Dodecylsulfat auf Gold, von Sulfat auf Gold sowie die Unterpotenzialabscheidung von Kupfer auf Gold untersucht. Dank chronocoulometrischer Messungen von J. Lipkowski et al. ^[9, 11, 18, 50-51] sind die Oberflächenexzesskonzentrationen der adsorbierten Spezies in diesen Systemen über einen weiten Potenzialbereich bekannt. Letzteres stellt für die meisten Systeme eine Schwierigkeit dar, da Bedeckungsbestimmungen mittels STM oder Beugungsmethoden im Normalfall wohlgeordnete Strukturen, wie sie nur in schmalen Potenzialbereichen auftreten, voraussetzen. Zudem sind zur Interpretation der Daten meist Modellannahmen notwendig.

Eine Einführung in die theoretischen Grundlagen, so z. B. Allgemeines bzgl. der Natur von Oberflächenplasmonen und deren Anregung, eine praktische Umsetzungsmöglichkeit sowie Wege der analytischen Bestimmung der Resonanz, wird in Abschnitt 2 gegeben.

Für die Untersuchungen musste zunächst eine geeignete Apparatur zur vollständigen Messung der Oberflächenplasmonenresonanz elektrochemischer Systeme, d. h. zur gleichzeitigen Aufnahme vollständiger Resonanzprofile über einen definierten Winkelbereich, entworfen und aufgebaut werden. Hierbei sollte die Apparatur auch hohe Zeitauflösungen im Millisekundenbereich ermöglichen, um die Grenzflächenprozesse bei elektrochemischen Experimenten mit stetiger Potenzialänderung (Zyklovoltammetrie) bzw. sprunghaften Potenzialwechseln (Potenzialpulsvoltammetrie) mit hohen Aufnahmezeiten beobachten zu können.

Eine Beschreibung des experimentellen Versuchsaufbaus ist in Abschnitt 3 gegeben, beginnend mit Erklärungen zur experimentellen Konzeption. Im Anschluss wird die Apparatur mit optischem und elektrochemischem Teil sowie deren Justierung und Steuerung vorgestellt. Danach werden alle Messvorbereitungen, so z. B. die Reinigung der Apparatur und die Präparation der Goldfilme, sowie die Messungen einschließlich sämtlicher Grundlagen erläutert. Es folgt ein Abschnitt über die Nachbereitungen der Messungen, welcher die Systemkalibrierung und die Parametrisierung der Versuchsdaten umfasst. Abschließend werden die experimentellen Schwierigkeiten aufgezeigt.

Abschnitt 4 beschreibt die Untersuchung der potenzialgesteuerten Adsorption von Dodecylsulfat auf Gold. Bei gering positiven Potenzialen bildet sich eine verzahnte, kompakte Doppelschicht aus Dodecylsulfat-Teilchen aus, die als Modellsystem für Biomembranen dienen kann ^[50-52]. Die gemessenen Resonanzkurven wurden mit berechne-

ten Reflektivitäten verglichen. Zeitabhängige Messungen der Resonanzkurven bei Potenziälsprüngen lassen Rückschlüsse auf Ordnungsprozesse im Film zu.

Abschnitt 5 umfasst Untersuchungen zur Sulfat-Adsorption auf Gold. Diese spielt vor allem als Koadsorptionsprozess bei der in Abschnitt 6 vorgestellten Kupfer-Unterpotenzialabscheidung auf Gold aus schwefelsaurer Lösung eine bedeutende Rolle ^[26, 53]. Das schwefelsaure Cu/Cu²⁺-System dient als vergleichsweise gut untersuchtes Modell ^[16, 29] für Metallabscheidungen.

Zum Abschluss folgt mit Abschnitt 7 eine Zusammenfassung und ein kurzer Ausblick.

2 Theoretischer Teil

2.1 Plasmaschwingungen und Plasmonen

Die periodische, kollektive Oszillation freier Elektronen in elektrisch leitenden Medien, beispielsweise in Metallen oder Halbmetallen, bezeichnet man als Plasmaschwingung. Hierbei schwingen die frei beweglichen Elektronen des Leitungsbands gegen die positiv geladenen Ionenrümpfe. Dies hat lokale Veränderungen der Ladungsdichte zur Folge, wohingegen die nach außen gegebene Elektroneutralität hiervon unbeeinflusst bleibt.

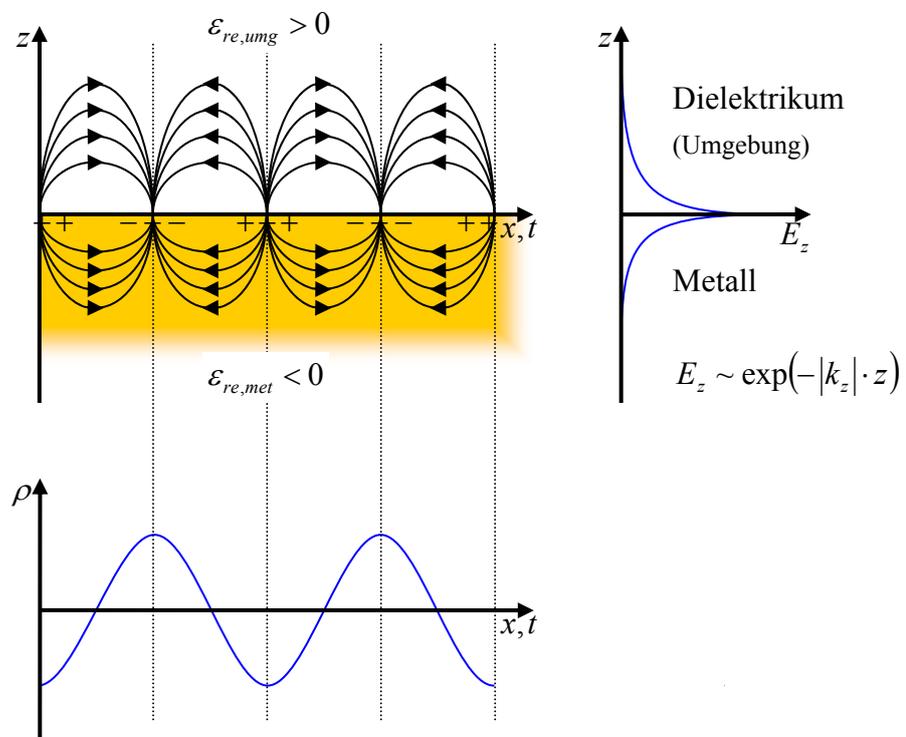


Abbildung 2.1

Schematische Darstellung der Ausbreitung von Oberflächenplasmonen an der Grenzfläche zwischen einem Metall und einem Dielektrikum (Umgebung). Während die longitudinalen Ladungsschwingungen (hier durch partiell positive und negative Stellen sowie entsprechende Feldverläufe an der Grenzfläche verdeutlicht) parallel zur Grenzfläche (x -Richtung) erfolgen, fällt das mit den Ladungen verbundene elektrische Feld E_z senkrecht zur Ausbreitungsrichtung (z -Richtung) exponentiell ab. Die Oszillation bedingt räumliche und zeitliche Veränderungen der Ladungsdichte ρ .

Das Plasmon ist – analog dem Photon bei elektromagnetischen Wellen – das Quasiteilchen, welches mit der Quantisierung der Plasmaschwingung in Verbindung gebracht wird.

Man unterscheidet zwischen Volumenplasmonen und Oberflächenplasmonen. Während es sich bei Volumenplasmonen ausschließlich um longitudinale Ladungsdichtewellen handelt, die nicht durch transversale elektromagnetische Wellen (Photonen), sondern nur durch Stöße (z. B. mit Elektronen) angeregt werden können, weisen Oberflächenplasmonen auch transversale Schwingungsanteile auf und können daher durch Licht angeregt werden ^[29, 38, 54-56].

2.2 Anregung von Oberflächenplasmonen

2.2.1 Energie- und Impulserhaltung

Um Oberflächenplasmonen mit Licht anzuregen, müssen sowohl die Frequenz ν (bzw. die Kreisfrequenz ω) als auch die Wellenlänge λ (bzw. die Kreiswellenzahl k , d. h. der Betrag des Wellenvektors $|\vec{k}|$) der einfallenden Photonen mit denen der anzuregenden Plasmonen übereinstimmen. D. h. sowohl die Energie E

$$(2.1) \quad E = \hbar \cdot \omega \quad \text{mit}$$

$$(2.2) \quad \omega = 2 \cdot \pi \cdot \nu$$

als auch der Impuls p

$$(2.3) \quad p = \hbar \cdot k \quad \text{mit}$$

$$(2.4) \quad k = \frac{2 \cdot \pi}{\lambda}$$

müssen erhalten bleiben. Hieraus folgt zum einen, dass die beiden Frequenzen ω_{phot} und ω_{plas} gleich sein müssen

$$(2.5) \quad \omega_{phot} = \omega_{plas} \quad ,$$

und zum anderen, dass der Betrag der x -Komponente des Wellenvektors des Photons $k_{x,phot}$ (die Ausbreitung der anzuregenden Oberflächenplasmonen erfolgt parallel zur Grenzfläche in x -Richtung, ► Abb. 2.1) gleich dem Betrag der x -Komponente des Wellenvektors des Plasmons $k_{x,plas}$ sein muss

$$(2.6) \quad k_{x,phot} = k_{x,plas} \quad [54, 56].$$

2.2.2 Dispersionsrelationen

Mit Hilfe der so genannten Dispersionsrelationen, die sich aus den Maxwell'schen Gleichungen ableiten, werden nun die Zusammenhänge zwischen den Frequenzen ω und den Kreiswellenzahlen k hergestellt.

Für die anzuregenden Oberflächenplasmonen gilt:

$$(2.7) \quad k_{x,plas} = \frac{\omega_{plas}}{c_0} \cdot \sqrt{\frac{\epsilon_{met} \cdot \epsilon_{umg}}{\epsilon_{met} + \epsilon_{umg}}} \quad \text{bzw.} \quad \omega_{plas} = \frac{k_{x,plas} \cdot c_0}{\sqrt{\frac{\epsilon_{met} \cdot \epsilon_{umg}}{\epsilon_{met} + \epsilon_{umg}}}}$$

Hierbei steht $k_{x,plas}$ für den Betrag der x -Komponente des Wellenvektors und ω_{plas} für die Frequenz des Oberflächenplasmons, c_0 für die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, ϵ_{met} für die dielektrische Funktion des Metalls und ϵ_{umg} für die des umgebenden Mediums ^[38-40, 54, 57-60].

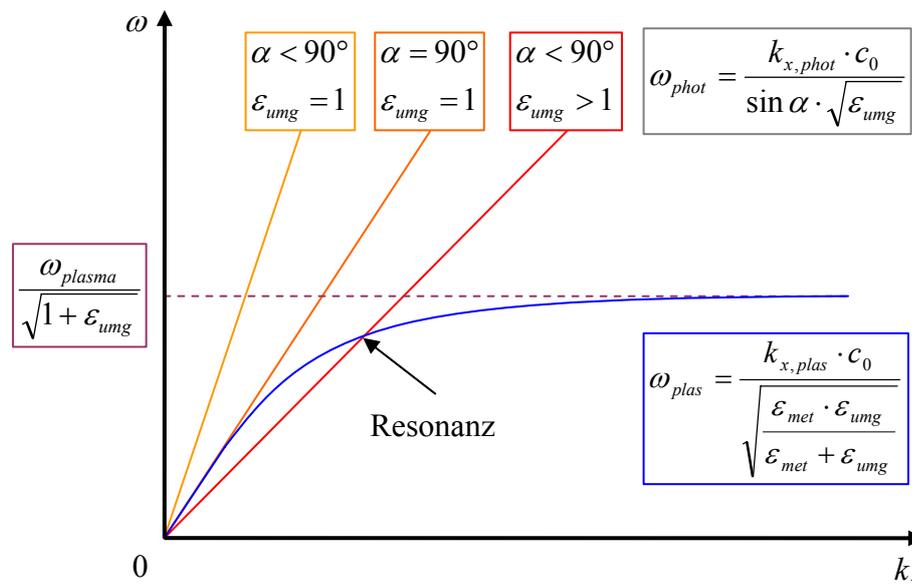


Abbildung 2.2

Schematische Darstellung der Dispersionsrelationen für Oberflächenplasmonen (blau), die sich entlang der Phasengrenze „Metall | Umgebung“ in x -Richtung ausbreiten, sowie die (linearen) Dispersionsrelationen der Photonen für folgende Fälle: Die Photonen treffen aus dem Medium Vakuum (bzw. Luft) unter einem beliebigen Einfallswinkel $\alpha < 90^\circ$ auf der Oberfläche auf (gelb) oder verlaufen parallel zu dieser ($\alpha = 90^\circ$, orange). In beiden Fällen kommt es nicht zur Anregung der Plasmonen, da ein gemeinsamer Schnittpunkt fehlt. Erst durch die Umstellung auf ein Medium mit $\epsilon_{umg} > 1$ (rot) kann die entsprechende Resonanzbedingung erfüllt werden.

Letztere setzen sich, da es sich um komplexe Größen handelt, gemäß

$$(2.8) \quad \varepsilon = \varepsilon_{re} + i \cdot \varepsilon_{im}$$

aus einem Realteil ε_{re} und einem Imaginärteil ε_{im} zusammen.

Oberflächenplasmonen können z. B. unter folgenden Bedingungen angeregt werden:

$$(2.9) \quad \varepsilon_{re,met} < -\varepsilon_{re,umg}, \quad \varepsilon_{im,met} < |\varepsilon_{re,met}| \quad \text{und} \quad \varepsilon_{im,umg} = 0 \quad [39, 54].$$

Für den Grenzfall sehr großer Beträge der x -Komponente des Wellenvektors $k_{x,plas}$, d. h. wenn

$$(2.10) \quad \varepsilon_{re,met} \rightarrow -\varepsilon_{re,umg},$$

nähert sich die Frequenz der Oberflächenplasmonen ω_{plas} (► Gl. 2.7) der Volumen-Plasmafrequenz ω_{plasma} der freien Elektronen des Metalls an:

$$(2.11) \quad \omega_{plas} \rightarrow \frac{\omega_{plasma}}{\sqrt{1 + \varepsilon_{umg}}} \quad [38, 54].$$

Diese ergibt sich aus der Dichte n_e der freien Elektronen im Metall

$$(2.12) \quad \omega_{plasma} = \sqrt{\frac{n_e \cdot e^2}{\varepsilon_0 \cdot m_e}},$$

wobei ε_0 für die elektrische Feldkonstante, e für die Elementarladung und m_e für die Masse des Elektrons steht [38, 56].

Bei sehr kleinen Beträgen der x -Komponente des Wellenvektors $k_{x,plas}$ hingegen, was bei

$$(2.13) \quad \varepsilon_{re,met} \ll -\varepsilon_{re,umg}$$

der Fall ist, nähert sich die Dispersionsrelation der Oberflächenplasmonen (► Gl. 2.7) der Dispersionsrelation der Photonen an:

$$(2.14) \quad \omega_{plas} \rightarrow \omega_{phot} = \frac{k_{phot} \cdot c_0}{\sqrt{\varepsilon_{umg}}} \quad [38, 54].$$

Hier kann die Kreiswellenzahl des einfallenden Photons k_{phot} entsprechend der trigonometrischen Beziehung auch durch den Quotienten des Betrags der x -Komponente des Wellenvektors $k_{x,phot}$ und des Sinus des Einfallswinkels α des Photons auf die Oberfläche ersetzt werden (► Abb. 2.2, Abs. 2.3.3):

$$(2.15) \quad \omega_{plas} \rightarrow \omega_{phot} = \frac{k_{x,phot} \cdot c_0}{\sin \alpha \cdot \sqrt{\varepsilon_{umg}}} \quad [39, 44, 54, 56].$$

2.2.3 Anregung mittels Photonen

Für die Beziehung der Dispersionsrelationen von Plasmonen und Photonen (► Gl. 2.7 und 2.15) erhält man:

$$(2.16) \quad \omega_{plas} = \frac{k_{x,plas} \cdot c_0}{\sqrt{\frac{\epsilon_{met} \cdot \epsilon_{umg}}{\epsilon_{met} + \epsilon_{umg}}}} \leq \omega_{phot} = \frac{k_{x,phot} \cdot c_0}{\sin \alpha \cdot \sqrt{\epsilon_{umg}}} .$$

Hieraus folgt, dass die beiden Dispersionsrelationen im Vakuum ($\epsilon_{umg} = 1$) bzw. an Luft ($\epsilon_{umg} \approx 1$) keinen gemeinsamen Schnittpunkt haben, d. h. sich Photonen unter diesen Bedingungen aufgrund ihres zu geringen Impuls-zu-Energie-Verhältnisses nicht zum Anregen von Oberflächenplasmonen eignen (► Abb. 2.2) ^[38, 54, 56].

Durch einen Wechsel der an die Metalloberfläche angrenzenden Phase hin zu einem optisch dichteren Medium, d. h. einem Stoff mit einem (reellen) Brechungsindex von $n_{umg} > 1$ (z. B. Glas), ist es möglich, sowohl der Energie- als auch der Impulserhaltung gerecht zu werden. Dieser geht als Realteil in den komplexen Brechungsindex

$$(2.17) \quad N = n - i \cdot k \quad (\text{analog Gl. 2.8})$$

ein (hierbei bezeichnet k den so genannten Extinktionskoeffizienten, d. h. den imaginären Anteil – nicht zu verwechseln mit der Kreiswellenzahl $k!$), der über

$$(2.18) \quad N^2 = \epsilon$$

direkt mit der dielektrischen Funktion ϵ_{umg} der Dispersionsrelationen (► Gl. 2.7 und 2.15 bzw. 2.16) verknüpft ist.

Durch einfache Variation des Einfallswinkels α der Photonen oberhalb des erforderlichen kritischen Grenzwinkels bzw. Winkels der Totalreflexion α_{krit}

$$(2.19) \quad \sin \alpha_{krit} \cdot n_{umg} = 1 \quad [39]$$

lassen sich nun – bei vorgegebener Frequenz ω_{plas} – die Resonanzbedingung

$$(2.20) \quad \omega_{plas} = \frac{k_{x,plas} \cdot c_0}{\sqrt{\frac{\epsilon_{met} \cdot \epsilon_{umg}}{\epsilon_{met} + \epsilon_{umg}}}} = \omega_{phot} = \frac{k_{x,phot} \cdot c_0}{\sin \alpha \cdot n_{umg}}$$

erfüllen und die Oberflächenplasmonen anregen (► Abb. 2.2) ^[39, 56].

2.3 Experimentelle Konzeption

2.3.1 Kretschmann-Aufbau

Der im vorherigen Abschnitt beschriebene Lösungsansatz zur Anregung von Oberflächenplasmonen kann mit Hilfe der in der Arbeitsgruppe um Heinz Raether entwickelten, häufig als Kretschmann-Konfiguration^[39] bezeichneten Anordnung realisiert werden (► Abb. 2.3). Diese besteht im Wesentlichen aus einem Halbzylinder aus Glas, auf dessen ebener Grundfläche eine dünne Metallschicht aufgedampft ist. Wird das Licht eines Lasers unter einem Einfallswinkel α , der größer als der Grenzwinkel der Totalreflexion α_{krit} ist, radial auf die Zylinderachse eingestrahlt, so wird der Lichtstrahl an der dortigen Metalloberfläche reflektiert^[39, 56]. Damit stellt der Kretschmann-Aufbau eine Alternative zur etwas länger bekannten Otto-Anordnung^[40-41] zur Anregung von Oberflächenplasmonen dar, bei der Glas und Metallfilm durch einen wenige μm -dünnen Luftspalt voneinander getrennt sind und die daher praktisch nur schwer umzusetzen ist.

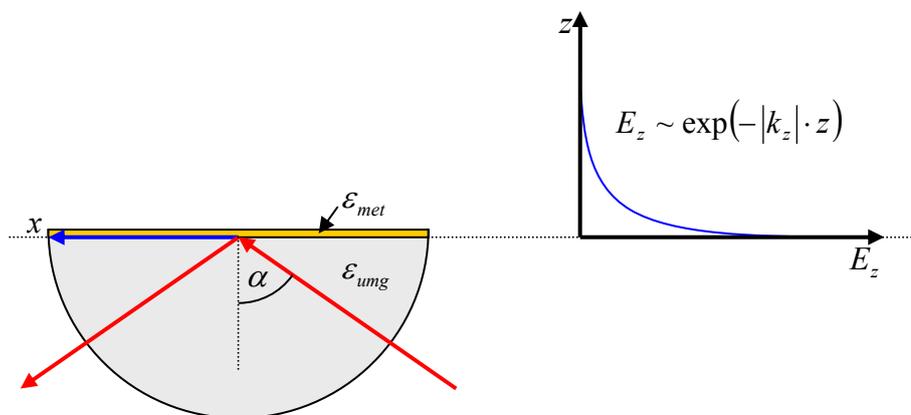


Abbildung 2.3

Prinzipische Skizze des Kretschmann-Aufbaus: Licht eines Lasers (rot) dringt in ein Glasprisma (grau) ein und wird an einer darauf befindlichen Metallschicht (gelb) total reflektiert. Hierbei kommt es zur Ausbildung einer evaneszenten Welle, die sich parallel zur Glas-Metall-Grenzfläche (x -Richtung) ausbreitet (blau) und senkrecht zur Phasengrenze (z -Richtung) exponentiell abfällt. Nähere Erläuterungen hierzu auch im Abschnitt 2.3.2.

2.3.2 Evaneszentes Feld – abgeschwächte Totalreflexion

Bei der Reflexion des Lichtstrahls an der Glas-Metall-Phasengrenze kommt es innerhalb des Metallfilms zur Ausbildung eines so genannten evaneszenten Felds: Das elektromagnetische Feld der Lichtwellen, die an der Grenzfläche zwischen Glas und Metall reflektiert werden, fällt an der Phasengrenze nicht sprunghaft auf Null ab. Stattdessen kommt es zur Ausbildung einer so genannten evaneszenten Welle, die sich entlang dieser Grenze (x -Richtung) ausbreitet, d. h. sowohl in das Glas als auch in das Metall hineinreicht, und deren Amplitude mit der Eindringtiefe (z -Richtung) exponentiell abnimmt (► Abb. 2.3).

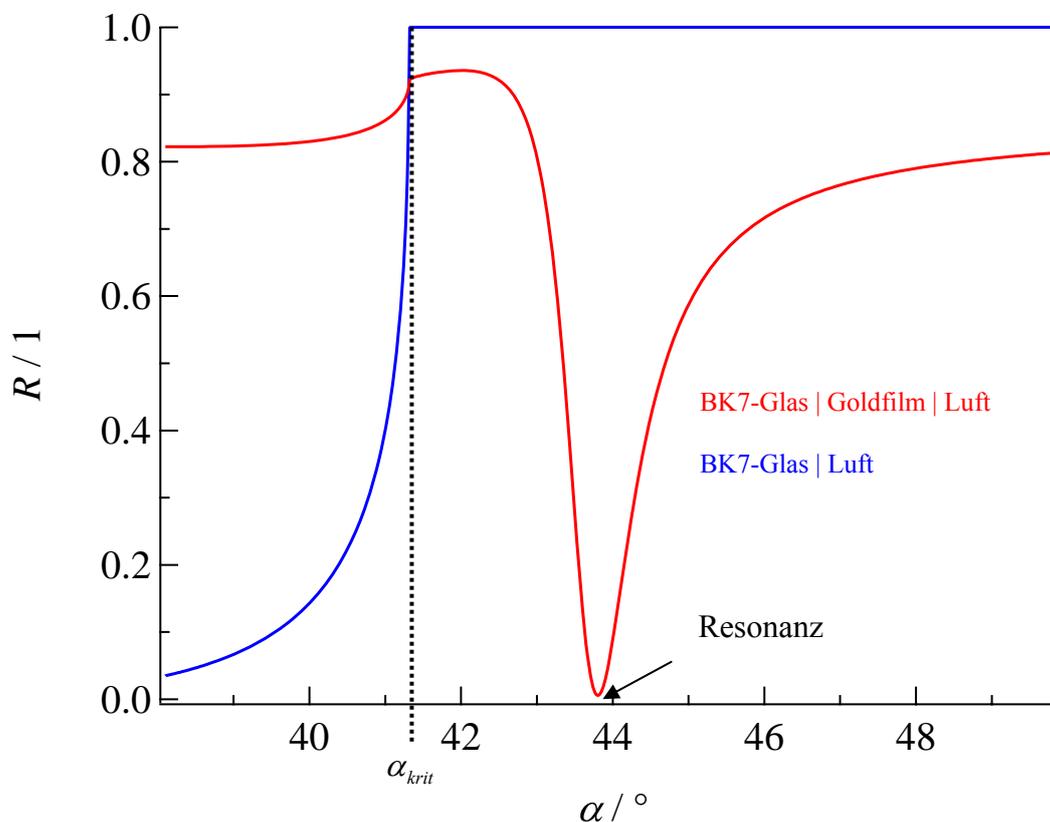


Abbildung 2.4

Graphische Auftragung des nach Abschnitt 2.4.3 berechneten Reflexionsgrads R gegen den Einfallswinkel α für einfallendes Licht der Wellenlänge $\lambda = 632,8$ nm. Dargestellt ist das System „BK7-Glas | Goldfilm | Luft“ (rot) (BK7-Glas: $n = 1,51509$ ^[61], Goldschicht: $\varepsilon = -11,73 + i \cdot 1,26$ ^[35, 62-63] und $d = 50$ nm, Luft: $n = 1,00027657$ ^[64]), dessen Resonanzbedingung oberhalb des Grenzwinkels der Totalreflexion α_{krit} erfüllt wird und somit Oberflächenplasmonen angeregt werden. Die Diskontinuität in der Resonanzkurve am kritischen Winkel α_{krit} ist eine Reminiszenz an die Totalreflexion des Systems „BK7-Glas | Luft“ (blau). Weitere Erklärungen in den Abschnitten 2.2 und 2.4.

Besteht für diese evaneszente Welle innerhalb ihrer Eindringtiefe eine Wechselwirkungsmöglichkeit, z. B. indem die Resonanzbedingung für die Anregung von Oberflächenplasmonen (► Abs. 2.2.3) erfüllt wird, so wird ein Teil ihrer Energie (Photonen) absorbiert und es kommt zur so genannten abgeschwächten Totalreflexion (ATR, engl. *Attenuated Total Reflectance*) (► Abb. 2.4) ^[54, 65-66].

2.3.3 Randbedingungen

Oberflächenplasmonen können nur durch Licht angeregt werden, das parallel zur Einfallsebene, d. h. der Ebene, die durch den einfallenden Strahl und das entsprechende Lot definiert ist, polarisiert ist (► Abb. 2.5). Nur diese p-polarisierten elektromagnetischen Wellen besitzen einen Wellenvektor \vec{k} , dessen x -Komponente sich durch Variation des Einfallswinkels α einstellen lässt ^[29, 38-39, 56].

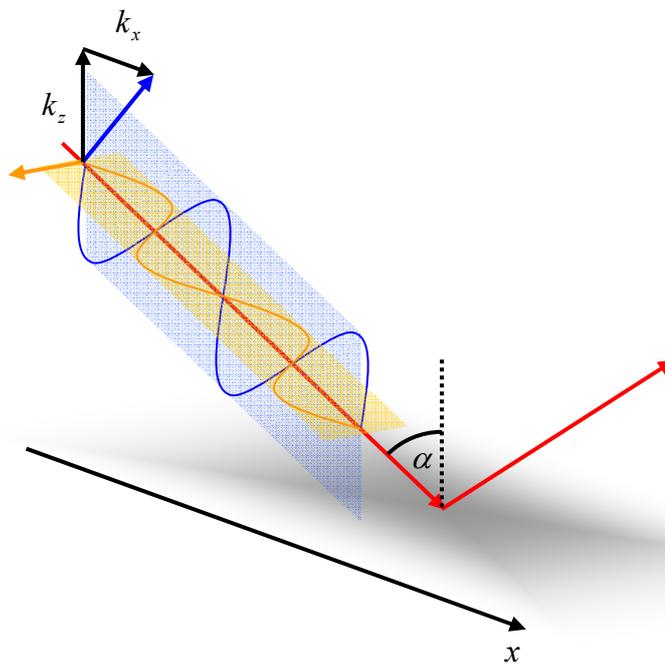


Abbildung 2.5

Darstellung von parallel (blau) und senkrecht (gelb) zur Einfallsebene, d. h. der Ebene, die durch den einfallenden Strahl und das Lot definiert ist (ebenfalls blau dargestellt), polarisiertem Licht, welches unter dem Einfallswinkel α auf eine Oberfläche trifft.

Darüber hinaus muss auch die Schichtdicke d_{met} des Metallfilms bestimmte Kriterien erfüllen, typische Dicken liegen hier im Bereich um 50 nm (► Abb. 2.6) ^[39, 56].

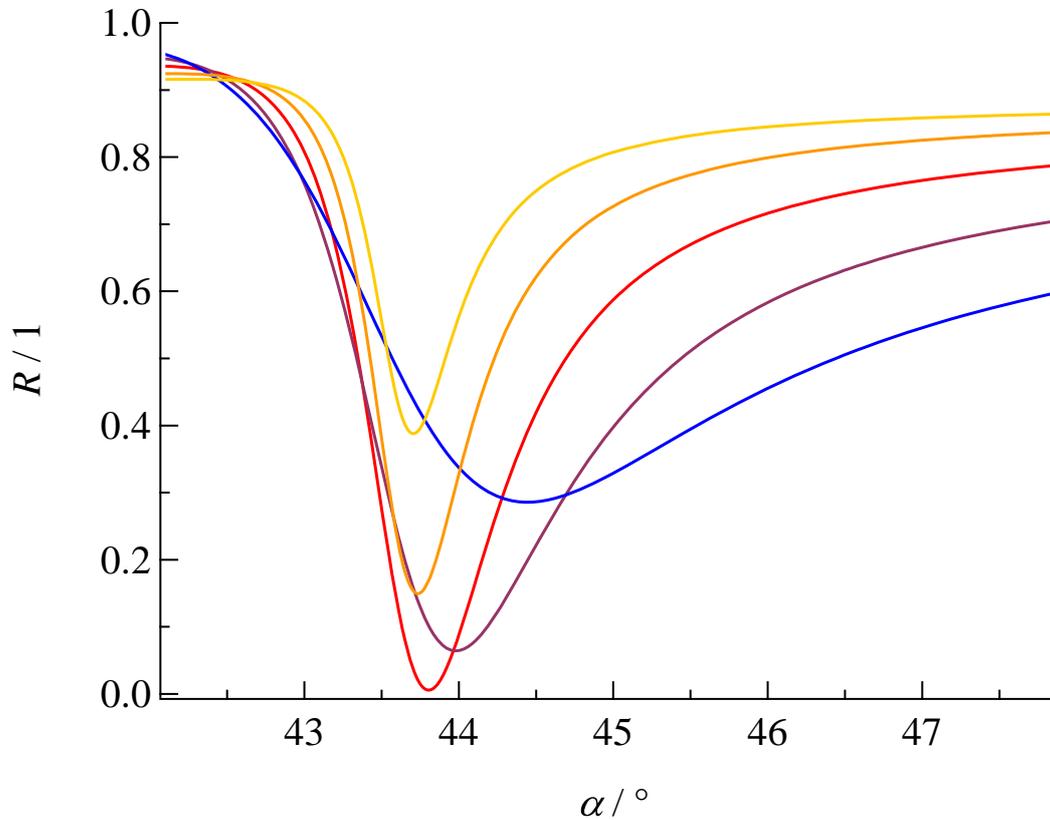


Abbildung 2.6

Darstellung des nach Abschnitt 2.4.3 berechneten Reflexionsvermögens R des Systems „BK7-Glas | Goldfilm | Luft“ (Wellenlänge $\lambda = 632,8$ nm, BK7-Glas: $n = 1,51509$ ^[61], Goldschicht: $\varepsilon = -11,73 + i \cdot 1,26$ ^[35, 62-63], Luft: $n = 1,00027657$ ^[64]) in Abhängigkeit vom Einfallswinkel α . Gezeigt ist der Resonanzbereich für die Anregung von Oberflächenplasmonen für unterschiedlich dicke Goldfilme: $d = 30$ nm (blau), $d = 40$ nm (violett), $d = 50$ nm (rot), $d = 60$ nm (orange) und $d = 70$ nm (gelb). Eine Schichtdicke von $d = 50$ nm (rot) hat sich hierbei als besonders günstig erwiesen. Weitere Informationen auch im Abschnitt 3.3.1.

2.4 Quantifizierung von Reflexion und Transmission

2.4.1 Fresnel'sche Gleichungen

Analytisch lässt sich der Resonanzfall mit Hilfe der so genannten Fresnel'schen Gleichungen zeigen, die sich aus den Maxwell'schen Gleichungen ableiten und das Verhalten elektromagnetischer Wellen an einer diskontinuierlichen, sprunghaften Phasengrenze beschreiben.

Für den Reflexionskoeffizienten r bzw. für den Transmissionskoeffizienten t des p-polarisierten Lichts, d. h. dem Verhältnis zwischen reflektierter bzw. transmittierter Amplitude zur Amplitude der einfallenden Welle, lauten diese:

$$(2.21) \quad r \equiv \frac{E_r}{E_e} = \frac{N_t \cdot \cos \alpha_e - N_e \cdot \cos \alpha_t}{N_t \cdot \cos \alpha_e + N_e \cdot \cos \alpha_t} \quad \text{bzw.}$$

$$(2.22) \quad t \equiv \frac{E_t}{E_e} = \frac{2 \cdot N_e \cdot \cos \alpha_e}{N_t \cdot \cos \alpha_e + N_e \cdot \cos \alpha_t}.$$

Hierbei steht r für den Reflexionskoeffizienten, E für das elektrische Feld, N für den komplexen Brechungsindex (► Gl. 2.17), α für den Einfalls- bzw. Brechungswinkel und t für den Transmissionskoeffizienten. Des Weiteren stehen die Indizes „ r “ für „reflektierter“, „ t “ für „transmittierter“ und „ e “ für „einfallender Lichtstrahl“^[65].

2.4.2 Optische Interferenz

Kommt es zur Überlappung von Lichtwellen gleicher bzw. unterschiedlicher Phasen, so spricht man von konstruktiver bzw. destruktiver Interferenz. Diese optische Interferenz taucht auch innerhalb eines dünnen Films (Metallschicht) auf einem Substrat (Glas) auf^[65].

2.4.3 Dreiphasenmodell

Dieses Modell beschreibt das Reflexions- und Transmissionsverhalten von Licht an den Grenzflächen einer Schicht 1 (z. B. einem Metallfilm), die von zwei semiinfiniten Phasen 0 und 2 begrenzt wird, unter Berücksichtigung optischer Interferenzen (► Abs. 2.4.2).

der so genannte Filmphasenparameter, d die Dicke und N der komplexe Brechungsindex (► Gl. 2.17) der i -ten Phase ($i > 0$) ist ^[39, 65].

Der Brechungswinkel α_i ist über das Snellius'sche Brechungsgesetz mit dem Einfallswinkel α_0 des Lichts verknüpft:

$$(2.26) \quad N_0 \cdot \sin \alpha_0 = N_i \cdot \sin \alpha_i = \textit{konst.} \quad \text{bzw.}$$

$$\alpha_i = \arcsin\left(\frac{N_0 \cdot \sin \alpha_0}{N_i}\right) \quad [39, 65].$$

Die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten r_{jk} bzw. t_{jk} an der Grenzfläche der Phasen j und k berechnen sich schließlich gemäß den Gleichungen 2.21 und 2.22 ^[39, 65].

Grundlage für dieses Modell ist neben der Annahme, dass jede Schicht optisch homogen und in lateraler Richtung infinit ist, dass sich die Übergänge zwischen zwei benachbarten Phasen als diskontinuierliche Stufenfunktionen beschreiben lassen.

2.4.4 Mehrphasenmodell

Man behandelt das Problem mehrerer Schichten (z. B. zwei dünne Filme auf einem Substrat), indem man zunächst die Koeffizienten r und t der zusätzlichen zweiten Schicht analog Abschnitt 2.4.3 berechnet:

Für den Reflexionskoeffizienten r_{123} bzw. den Transmissionskoeffizienten t_{123} des p-polarisierten Lichts ergibt sich:

$$(2.27) \quad r_{123} = \frac{r_{12} + r_{23} \cdot \exp(-2 \cdot i \cdot \beta_2)}{1 + r_{12} \cdot r_{23} \cdot \exp(-2 \cdot i \cdot \beta_2)} \quad \text{bzw.}$$

$$(2.28) \quad t_{123} = \frac{t_{12} \cdot t_{23} \cdot \exp(-i \cdot \beta_2)}{1 + r_{12} \cdot r_{23} \cdot \exp(-2 \cdot i \cdot \beta_2)} \quad [39, 65].$$

Unter Verwendung dieser Koeffizienten erhält man bei gleicher Vorgehensweise für die Gesamtkoeffizienten des Mehrphasenmodells:

$$(2.29) \quad r_{0123} = \frac{r_{01} + r_{123} \cdot \exp(-2 \cdot i \cdot \beta_1)}{1 + r_{01} \cdot r_{123} \cdot \exp(-2 \cdot i \cdot \beta_1)} \quad \text{bzw.}$$

$$(2.30) \quad t_{0123} = \frac{t_{01} \cdot t_{123} \cdot \exp(-i \cdot \beta_1)}{1 + r_{01} \cdot r_{123} \cdot \exp(-2 \cdot i \cdot \beta_1)} \quad [39, 65].$$

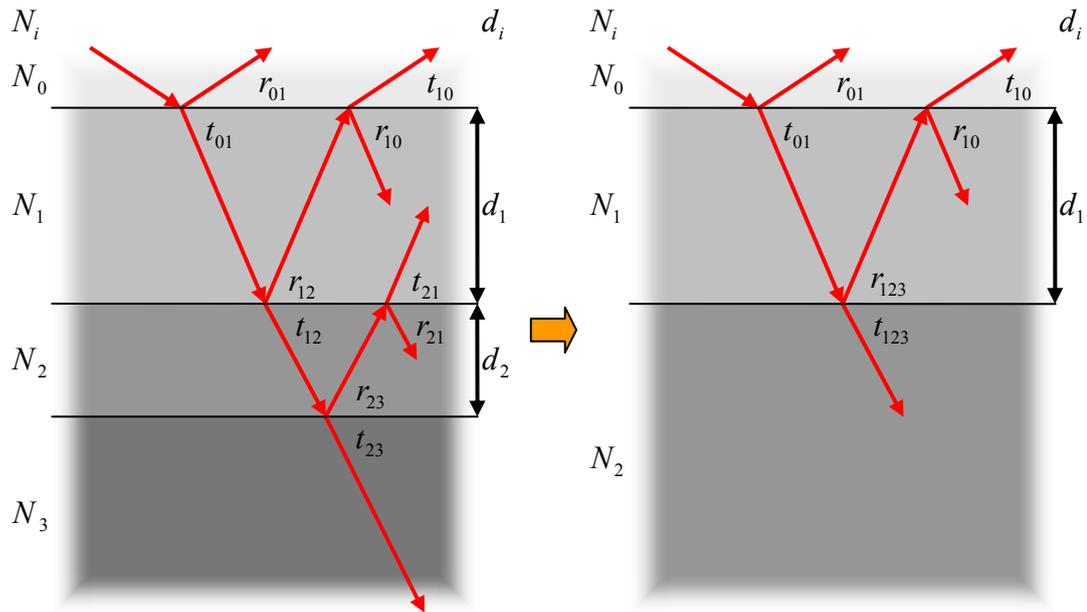


Abbildung 2.8

Optisches Modell ^[65] für vier Phasen: Umgebung | Film 1 | Film 2 | Substrat (linke Hälfte). Dieses wird zunächst als Dreiphasenmodell (rechte Hälfte) behandelt und anschließend um eine Phase erweitert.

2.4.5 Abelès Matrizen

Die im vorherigen Abschnitt 2.4.4 dargestellte Vorgehensweise zeigt, dass eine Erweiterung des Dreiphasenmodells (► Abs. 2.4.3) um beliebig viele Schichten prinzipiell möglich ist, die damit verbundenen vorgestellten Berechnungen jedoch zunehmend kompliziert und unübersichtlich werden. Eine Vereinfachung schafft hier ein von Florin Abelès beschriebener Matrizenformalismus ^[67]:

Jede Zwischenschicht i ($1 \leq i \leq m - 1$) (► Abb. 2.9) des zuvor beschriebenen Phasenmodells (► Abs. 2.4.4) wird durch eine (2×2) -Matrix für die parallelen Komponenten des elektrischen Feldes beschrieben:

$$(2.31) \quad P_i = \begin{pmatrix} \cos \beta_i & -i \cdot \frac{\cos \alpha_i}{N_i} \cdot \sin \beta_i \\ -i \cdot \frac{N_i}{\cos \alpha_i} \cdot \sin \beta_i & \cos \beta_i \end{pmatrix}.$$

Für die beiden semiinfiniten Randschichten ($i = 0$ und $i = m$) werden zwei separate Matrizen P_0 und P_m eingeführt:

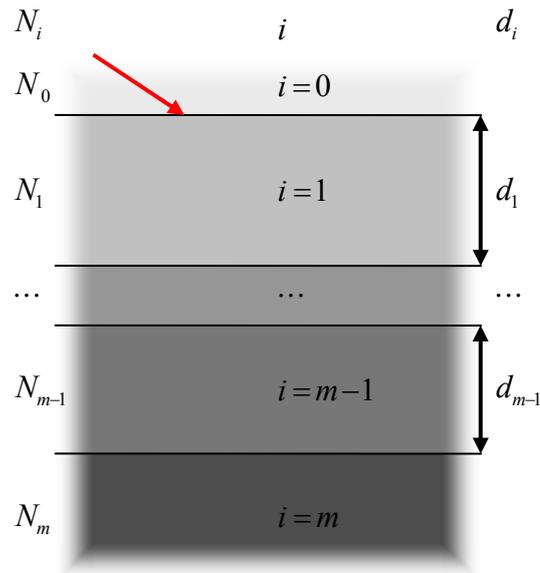


Abbildung 2.9

Optisches Modell ^[65] für $m + 1$ Phasen: Umgebung 0 | Film 1 | ... | Film $m - 1$ | Substrat m .

$$(2.32) \quad P_0 = \frac{1}{2} \cdot \begin{pmatrix} 1 & \frac{\cos \alpha_0}{N_0} \\ -1 & \frac{\cos \alpha_0}{N_0} \end{pmatrix}$$

$$(2.33) \quad P_m = \frac{1}{2} \cdot \begin{pmatrix} \frac{\cos \alpha_m}{N_m} & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Mit Hilfe zweier Komponenten der (2×2) -Ergebnismatrix M

$$(2.34) \quad M = P_0 \cdot \left(\prod_{i=1}^{m-1} P_i \right) \cdot P_m,$$

erhält man nun die (Gesamt-)Reflektivität R :

$$(2.35) \quad R = \left| \frac{M_{21}}{M_{12}} \right|^2.$$

Hinweise:

- Es wird die Notation von ^[54] unter der Vorzeichenkonvention von ^[68] verwendet.
- Im Rahmen dieser Arbeit werden beide unter Abschnitt 2.4.4 und 2.4.5 beschriebenen Verfahren zur Berechnung verwendet, um die Richtigkeit der Rechnungen zu prüfen.

3 Experimenteller Teil

Zielsetzung dieser Arbeit war es, elektrochemische Grenzflächenprozesse an dünnen Goldfilmen, die sich auf Glas als Trägermaterial befinden und als Arbeitselektrode dienen, mittels Oberflächenplasmonenresonanz

- unabhängig, d. h. ohne Beeinflussung des elektrochemischen Prozesses,
- in-situ, d. h. simultan zu einer klassischen elektrochemischen Methode,
- mit Submonolagen-Empfindlichkeit, d. h. Nachweisbarkeit von Veränderungen an der Gold-Elektrolyt-Grenzfläche im Bereich weniger Prozent einer Monolage, und
- mit hoher Zeitauflösung, d. h. einer Aufnahmezeit im unteren Millisekundenbereich, zu untersuchen und hierfür zunächst eine entsprechende Apparatur zu entwerfen und aufzubauen (► Abs. 3.1).

Während die Aufnahme der Oberflächenplasmonen bei

- statischen Potenzialen bzw. stationären Prozessen (► Abs. 3.3.1), meist keine hohe Zeitauflösung erfordert, ist diese jedoch grundlegende Voraussetzung bei
- stetigen Potenzialänderungen im Millisekundenbereich (Zyklovoltammetrie) und sprunghaften Potenzialwechseln im Mikrosekundenbereich (Pulsvoltammetrie bzw. -amperometrie) (► Abs. 3.3.2).

Mit der hier beschriebenen Apparatur werden hohe Aufnahmezeiten im Wesentlichen durch zwei Maßnahmen ermöglicht:

Zum einen werden durch den Einsatz eines Lasers als Lichtquelle optische Signale hoher Intensität generiert, so dass das schnelle, wiederholte Auslesen des Detektors ermöglicht wird. Zum anderen erlaubt der Einbau einer Optik zum Auffächern und anschließendem Fokussieren des Lasers auf die Probe in Kombination mit der Verwendung eines Zeilendetektors die zeitgleiche Aufnahme des vollständigen Winkelbereichs der Resonanz. Hierdurch entfällt eine zeitaufwendige sequenzielle Bestimmung der Intensität als Funktion des Einfallswinkels. Durch Messung der gesamten Winkelinformation bzgl. der Resonanzlage und der damit verbundenen genauen Bestimmbarkeit des Resonanzminimums wird zudem eine hohe Empfindlichkeit gegenüber subtilen Änderungen an der Metalloberfläche erreicht.

Damit Licht unabhängig vom Einfallswinkel ohne Brechung (und den damit erforderlichen Winkelumrechnungen) in das erforderliche Glas (► Abs. 2.2.3) eintreten kann, ist die Verwendung einer Halbzylinderlinse entsprechend des Kretschmann-Aufbaus (► Abs. 2.3.1) nahe liegend. Berechnungen (► Abs. 2.4) zeigten zudem, dass eine Untersuchung des gesamten Resonanzbereichs eines Systems „Glas | Goldfilm | (Adsorbatschicht) | Elektrolyt“ unter apparativ zugänglichen Winkeln nur durch den Einsatz der hochbrechenden Glassorte SF11 möglich ist (► Abb. 3.1).

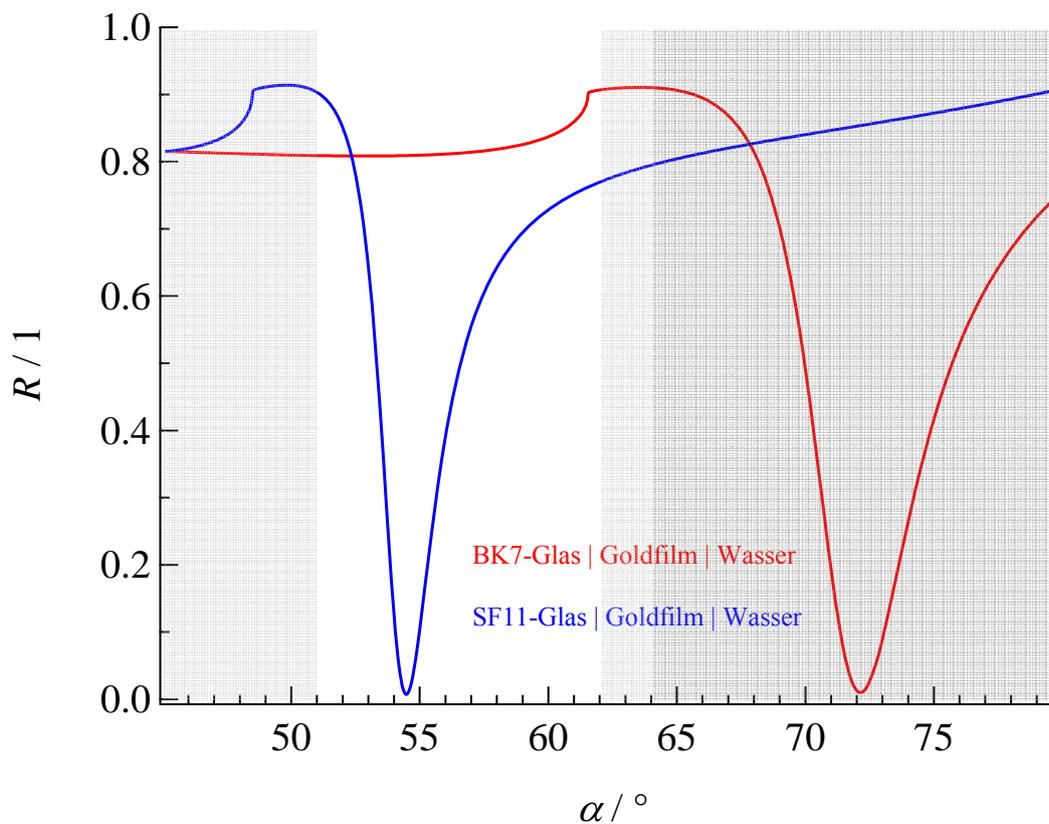


Abbildung 3.1

Vergleich zwischen dem nach Abschnitt 2.4.3 berechneten Reflexionsgrad R des Systems „SF11-Glas | Goldfilm | Wasser“ (blau) und dem Reflektionsvermögen des Systems „BK7-Glas | Goldfilm | Wasser“ (rot) (Wellenlänge $\lambda = 632,8 \text{ nm}$, SF11-Glas: $n = 1,7786$ ^[61], BK7-Glas: $n = 1,51509$ ^[61], Goldschicht: $\varepsilon = -11,73 + i \cdot 1,26$ ^[35, 62-63] und $d = 50 \text{ nm}$, Wasser: $n = 1,33211$ ^[64]) in Abhängigkeit vom Einfallswinkel α . Da der Resonanzbereich des BK7-Systems in Folge der Geometrie von Grundplatte (► Abb. 3.6) und Justiervorrichtung außerhalb des apparativ einstellbaren Winkelbereichs liegt (dunkelgrau unterlegt), wurde auf ein System mit hochbrechendem SF11-Glas zurückgegriffen und im Folgenden nur der entsprechende Resonanzbereich (weiß unterlegt) betrachtet.

Um Arbeitselektroden bzw. Proben, d. h. dünne Goldfilme auf Glas als Trägermaterial, einfach und kostengünstig wechseln zu können, werden die Goldfilme nicht direkt auf der Halbzylinderlinse aufgebracht. Stattdessen werden kleine Glasplättchen mit Gold bedampft (► Abs. 3.2.2) und diese mittels eines Immersionsmediums mit einem (entsprechend der Dicke der Glasplättchen abgeflachten) Halbzylinder in optischen Kontakt gebracht.

Der genaue apparative Aufbau wird, ebenso wie Vorbereitungen, Messungen und Nachbereitungen, im Folgenden ausführlich beschrieben. Den wesentlichen experimentellen Schwierigkeiten wird mit Abschnitt 3.5 ein separates Unterkapitel gewidmet.

3.1 Apparativer Aufbau

3.1.1 Optik

Grundlage des optischen Aufbaus der Apparatur, der schematisch in Abbildung 3.2 gezeigt wird, bildet ein in der Arbeitsgruppe bereits zuvor vorhandenes, selbst entwickeltes Goniometer mit horizontaler Drehachse^[69-70]. Optik und Goniometer gliedern sich wie folgt:

Der rechte Arm des Goniometers trägt die erste optische Schiene (I), an der sich alle Bauteile zur Auffächerung und Fokussierung des Lichtstrahls auf die Probe befinden. Die zweite optische Schiene (II), die am linken Arm befestigt ist, umfasst dagegen die Detektionseinrichtung.

Zwischen diesen beiden Schienen, d. h. in der Mitte der Apparatur, befindet sich eine Justiervorrichtung (III), bestehend aus einem xyz-Stelltisch und einer daran befestigten kardanischen Einheit, welche der Positionierung der daran angebrachten Grundplatte (9) dient. An deren Unterseite befindet sich ein der Kretschmann-Konfiguration entsprechendes System (► Abs. 2.3.1, Abb. 2.3), um den von der ersten Schiene kommenden Lichtfächer auf einen dünnen Goldfilm (12) zu lenken. Dort wird der Fächer fokussiert, reflektiert und verlässt die Grundplatte (9) als divergierender Fächer in Richtung der zweiten Schiene (II) und des Detektors (8).

Alle relevanten Komponenten werden im Folgenden einzeln genauer erläutert.

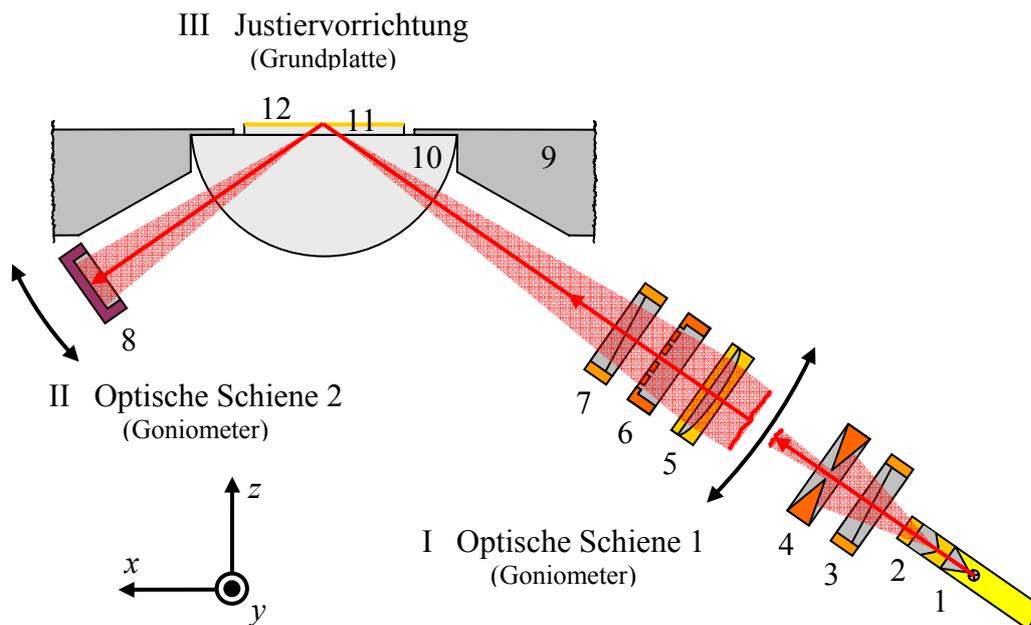


Abbildung 3.2

Schematische Darstellung des optischen Aufbaus der Versuchsapparatur, hierbei entspricht die Papierebene der Einfallsebene des Lichts. Dargestellt sind: Optische Schiene 1 mit (1) Laser, (2) Aufweitungslinse, (3) Verzögerungsplatte, (4) Spalt, (5) Sammellinse, (6) Justierblende, (7) Polarisatoren, Optische Schiene 2 mit (8) Zeilendetektor sowie Justiervorrichtung mit (9) Grundplatte, (10) Halbzylinderlinse, (11) Glasplättchen mit (12) Goldfilm.

Goniometer (0)

Das Goniometer besteht aus zwei getrennt voneinander verstellbaren Winkelarmen, an denen sich die beiden optischen Schienen (I + II) befinden. Diese lassen sich gegenüber der Horizontalen senkrecht zur Drehachse mit einer Genauigkeit von $\pm 5'$ um $+18^\circ 30'$ (nach oben) bzw. $-50^\circ 30'$ (nach unten) verstellen. Durch die auf den Schienen montierten Bauteile wird die Einfallsebene des Lichts definiert (► Abs. 2.3.3, Abb. 2.5).

Optische Schiene 1 (I)

- **Laser (1)** ^[PH 1]

Diodenlasermodule mit externer Spannungsquelle (5,5 – 6,5 V, Gleichspannung).

- Wellenlänge: 638 nm
- Leistung: 2,5 mW
- Strahldurchmesser: $3,8 \times 0,9$ mm

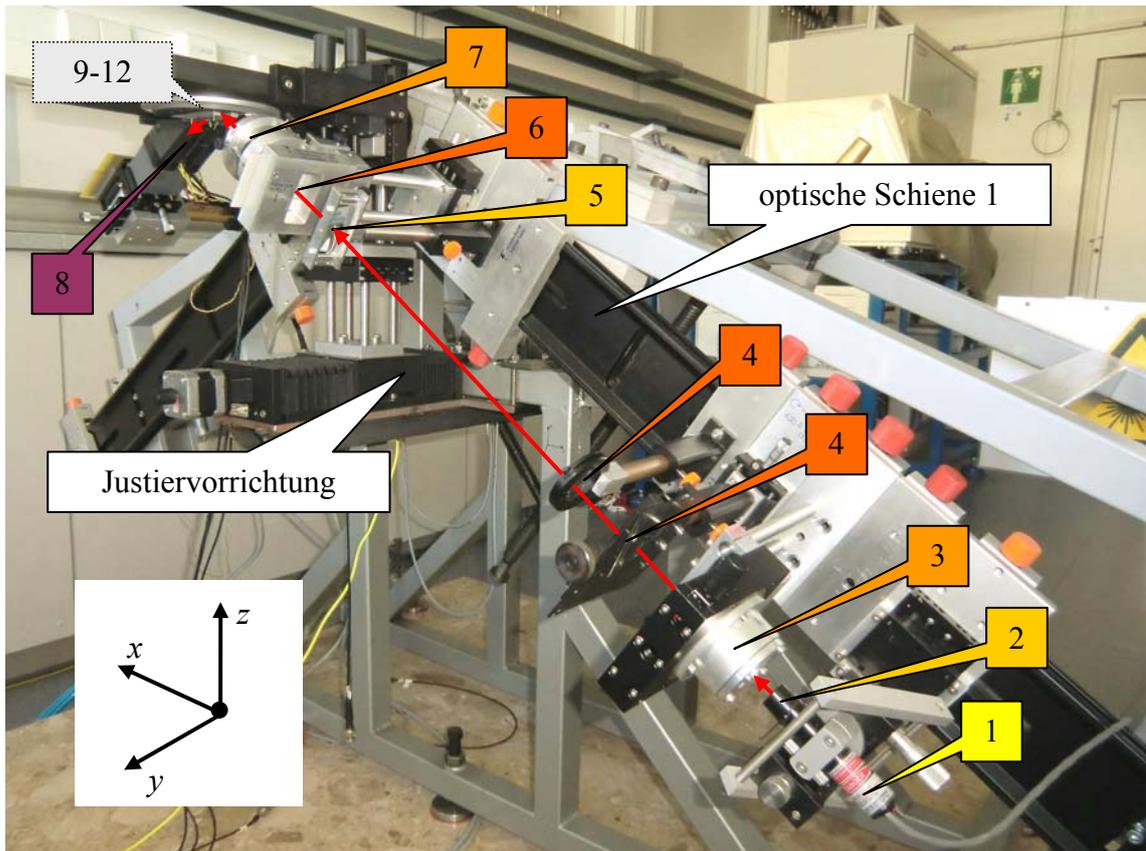


Abbildung 3.3

Teilausschnitt des optischen Aufbaus der Apparatur. In der Bilddiagonale ist die erste optische Schiene (schwarz) zu erkennen, an der sich alle Komponenten (1 – 7) zur Auffächerung und Fokussierung des Lichtstrahls auf die Probe befinden (Mittelstrahl rot angedeutet). Am linken oberen Bildrand ist die Justier Vorrichtung, bestehend aus xyz-Stelltisch und kardanischer Einheit, zu sehen, welche die Grundplatte (9) mit dem daran befindlichen optischen System (10 – 12) trägt. Ferner ist links im Hintergrund die zweite optische Schiene (ebenfalls schwarz) auszumachen, an welcher die Detektionseinrichtung (8) befestigt ist.

- **Aufweitungslinse (2)** ^[PH 2]

Liniengeneratorlinse zum Aufweiten des kollimierten Laserstrahls in einer Dimension zu einem Fächer, passend zum Diodenlasermodul (1).

- Auffächerungswinkel: 30°

- **Verzögerungsplatte (3)** ^[PH 3]

$\lambda/2$ -Platte aus einem Quarz-Einkristall zum Einstellen der vorgegebenen Polarisation des Lasers (1) parallel zur Einfallsebene (90° -Drehung).

- ausgelegt für Wellenlänge: $632,8 \text{ nm} \pm 0,5 \%$
- freie Apertur: 23 mm

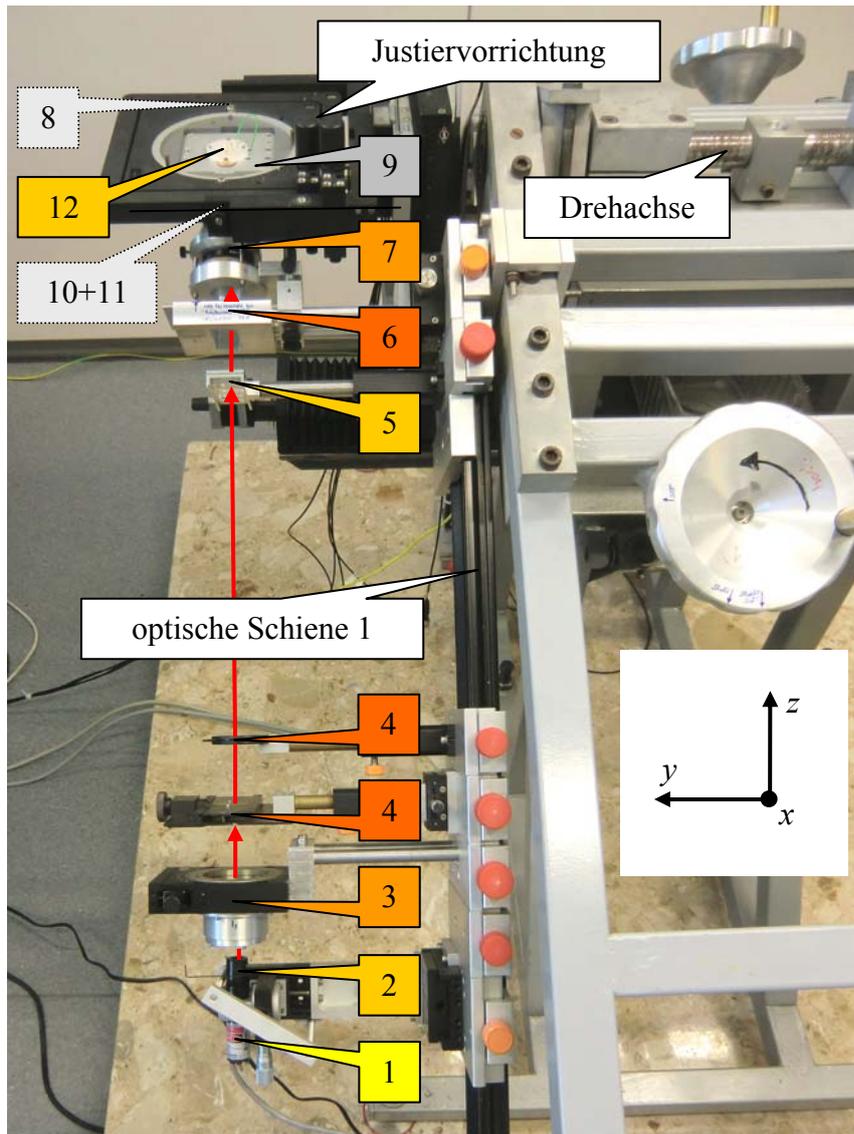


Abbildung 3.4

Teilausschnitt des optischen Bereichs der Apparatur. In der Bildmitte ist die erste optische Schiene zu erkennen (schwarz), die am Goniometer (hellgrau, rechts) angebracht ist. Am oberen Bildrand befindet sich die Justiervorrichtung (schwarz), die in Höhe der Drehachse des Goniometers die Grundplatte (9) trägt.

- **Spalt (4)** ^[PH 4]

Spalt zum Einstellen des Laserfächers auf einen kleineren Winkelbereich.

- **Sammellinse (5)** ^[PH 5]

Plankonvexlinse aus BK7-Glas.

- Größe: $50,0 \times 25,0$ mm
- Brennweite: $150,00$ mm ± 3 %

- **Justierblende (6)** ^[PH 6]

Lochblech mit definierten Schlitzabständen und -breiten zur ersten Abschätzung des Pixel-Winkel-Zusammenhangs auf dem Lineardetektor (8) (► Abs. 3.4.1) und zur Kontrolle und Minimierung der sphärischen Aberration (► Abs. 3.1.2).

- **Polarisatoren (7)** ^[PH 7]

Zwei gefasste lineare Polarisationsfilter zum Einstellen der endgültigen p-Polarisation bzgl. der Einfallsebene (Polarisator auf der Detektorseite) und zur Regulierung der Laserintensität (Polarisator auf der Laserseite) (► Abs. 2.3.3, Abb. 2.5).

- freie Apertur: 39 mm
- Polarisationsgrad: 95 %
- Transmission: 30 % (einfacher Filter) bzw. 0,15 % (zwei gekreuzte Filter)

- **Justiervorrichtung (III)** ^[PH 8]

Kombination aus xyz-Stelltisch und daran angebrachten kardanischen Einheit, welche der Justierung der drei translatorischen (Raumrichtungen) und zwei rotatorischen (Raumwinkel) Freiheitsgrade (x - und y -Verkipfung) der Grundplatte (9) mit dem daran befindlichen optischen System (10 – 12) dient (► Abs. 3.1.2 und 3.2.4).

- **Grundplatte (9)** ^[PH 9]

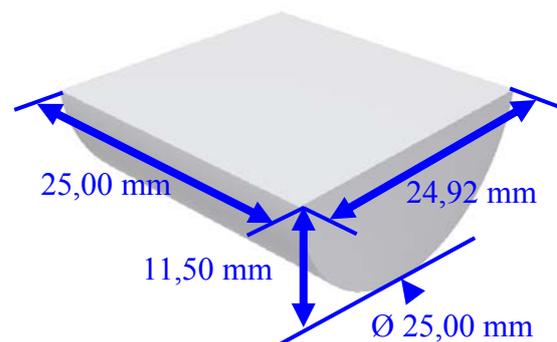
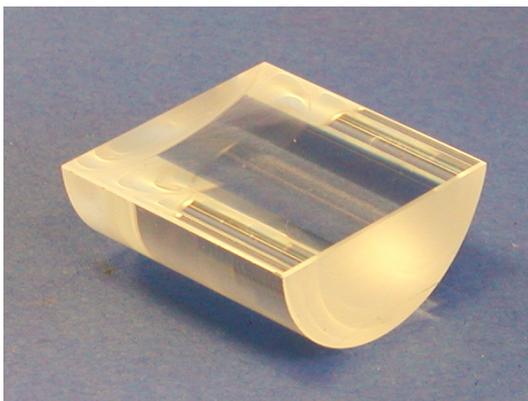


Abbildung 3.5

Foto und Schemazeichnung der Halbzylinderlinse (10) ^[PH 10].

- **Halbzylinderlinse (10)** ^[PH 10]

Unbeschichtete plankonvexe Zylinderlinse der hochbrechenden Glassorte SF11 (► Abb. 3.5).

- Krümmungsdurchmesser: 25,0 mm
- Größe: $25,0 \times 24,9 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$
- Brechungsindex: $n_{632,8 \text{ nm}}^{22^\circ \text{C}} = 1,7786$

- **Glasplättchen (11)** ^[PH 11] **mit Goldfilm (12)**

Unbeschichtete Glasplättchen ebenfalls aus hochbrechendem SF11-Glas.

- Größe: $15,0 \times 15,0 \times 1,0 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$
- Brechungsindex: $n_{632,8 \text{ nm}}^{22^\circ \text{C}} = 1,7786$

Diese wurden zunächst mit 40 nm Siliziumnitrid (SiN_xH) ^[PH 12], anschließend ohne weiteren Haftvermittler mit 50 nm Gold ^[PH 13] bedampft. Mit Hilfe von Diiodmethan ^[PH 14] als Immersionsflüssigkeit ($n_{589 \text{ nm}}^{20^\circ \text{C}} = 1,7425$ ^[71]) stehen Halbzylinderlinse (10) und Glasplättchen (11) in optischem Kontakt.

Optische Schiene 2 (II)

- **Zeilendetektor (8)** ^[PH 15]

128 × 1-Pixel-Zeilendetektor.

- Pixelgröße: 63,5 µm

3.1.2 Grundjustierung

Bei der Justierung der Anlage muss man zwischen der Grundjustierung, welche im Prinzip nur einmal notwendig ist und alle Bauteile der beiden optischen Schienen (I + II) sowie die mittig dazwischen befindliche Justiervorrichtung (III) der Grundplatte (9) umfasst, und der Feinjustierung (► Abs. 3.2.4), die u. U. nach einem Wechsel des goldbeschichteten Glasplättchens (11 + 12) (Probe) und / oder der Demontage der elektrochemischen Zelle (13) (► Abs. 3.1.3) erforderlich ist, unterscheiden. Letztere umfasst i. d. R. nur kleine Korrekturen bzgl. der y-Position der Grundplatte (9) und / oder des dem Laser (1) zugewandten Polarisators (7) (Einstellen der Laserintensität).

Die Grundjustierung schließt neben der Überprüfung der optischen Schienen (I – II) hinsichtlich Verdrehung, Verkippung, Versatz und Verwindung auch die Ausrichtung des Lasers (1) parallel zur optischen Schiene (I) in Richtung der Goniometerachse ein. Hierfür werden zwei Justierblenden, d. h. Blenden in definierter Höhe und Abstand zur optischen Schiene, verwendet. Abschließend stehen Laserstrahl und Drehachse senkrecht zueinander und kreuzen sich bei jedem vorgegebenen Goniometerwinkel.

Im Folgenden wird die Aufweitungslinse (2) auf das Lasermodul (1) gesetzt und der entstehende Laserfächer mit Hilfe eines Lots sowohl senkrecht im Raum als auch zur vorgegeben s-Polarisationsrichtung des Laser (1) orientiert.

Die Einstellung der erforderlichen p-Polarisation erfolgt mittels $\lambda/2$ -Platte (3) und Polarisator (7). Nach Einbau eines Glasplättchens (ohne Goldfilm) an der Stelle der späteren Plasmonenanregung wird anschließend die Polarisation unter Ausnutzung des Brewster'schen Gesetzes kontrolliert: Bei einem bestimmten Einfallswinkel, dem so genannten Brewster-Winkel, wird der direkte Reflex des p-polarisierten Lichts ausgelöscht ^[72]. Während sich die ungefähre Position der Sammellinse (5) mit Hilfe der Abbildungs- bzw. Linsengleichung der Optik abschätzen lässt, resultiert die exakte Positionierung aus der Fokussierung des Laserfächers auf die Goniometerachse.

Bei der Einstellung der Justiervorrichtung (III) der Grundplatte (9) ist zunächst das Ausrichten der Relativlage zur Goniometerachse relevant. Steht die daran befestigte Grundplatte (9) parallel zur Drehachse, d. h. wird ein auf deren reflektierende Stirnfläche projizierter Laserstrahl (Aufweitungslinse (2) temporär entfernt!) in seine Ursprungsrichtung zurückgeworfen, so folgt das Einstellen der Absolutposition entlang der y - und z -Richtung. Hierbei ist die Positionierung in y -Richtung aufgrund der Breite der verwendeten Halbzylinderlinse (10) und der Glasplättchen (11) unkritisch und kann nach Augenmaß vorgenommen werden.

Die Höheneinstellung (z -Richtung) erfolgt im ersten Schritt durch Einstellen der Oberkante der Grundplatte auf Höhe des zuvor waagrecht eingestellten Laserstrahls. Nun kann – vor Abschluss der Höhenjustierung – die Einstellung der beiden Raumwinkel bzw. Verkippungen in x - und y -Richtung vorgenommen werden: Zu diesem Zweck wird ein Spiegel mit seiner Spiegelfläche über die Öffnung der Grundplatte (9) (ohne Halbzylinderlinse (10)!) gelegt und an beiden Goniometerarmen ein identischer Winkel der Größenordnung 55° vorgegeben. Nach korrekter Justierung durchläuft der Laserstrahl nach Reflexion am Spiegel beide an Goniometerarm 2 befindlichen Justierblenden. Schließlich kann die Höheneinstellung durch Korrektur der z -Richtung um 0,50 mm

nach unten (die goldbedampfte Oberseite eines Glasplättchens (11 + 12) in eingebautem Zustand befindet sich 0,50 mm oberhalb der Grundplatte (9)!) abgeschlossen werden.

Abschließend erfolgt – analog der Einstellung der x - und y - Verkippung – die Justage der Absolutposition in x -Richtung, jedoch müssen zuvor die Halbzylinderlinse (10) und das goldbedampfte Glasplättchen (11 + 12) eingebaut werden.

Nach Abschluss der Justierung ist der Laserfächer lotrecht zur Drehachse orientiert und sein Fokus befindet sich nach Einkopplung in die Halbzylinderlinse (10) mittig auf dem Goldfilm des Glasplättchens (11 + 12). Der reflektierte Laserfächer trifft mittig auf den Zeilendetektor (8) und leuchtet diesen optimal aus (► Abb. 3.2 und 3.3). Außerdem ist der Einfluss der sphärischen Aberration des Linsensystems minimiert, wie durch den vorübergehenden Einbau des Justierblechs (6) überprüft werden kann: Die äquidistanten Schlitzabstände des Justierblechs werden in nahezu äquidistanten Abständen auf den Zeilendetektor projiziert.

3.1.3 Elektrochemische Zelle

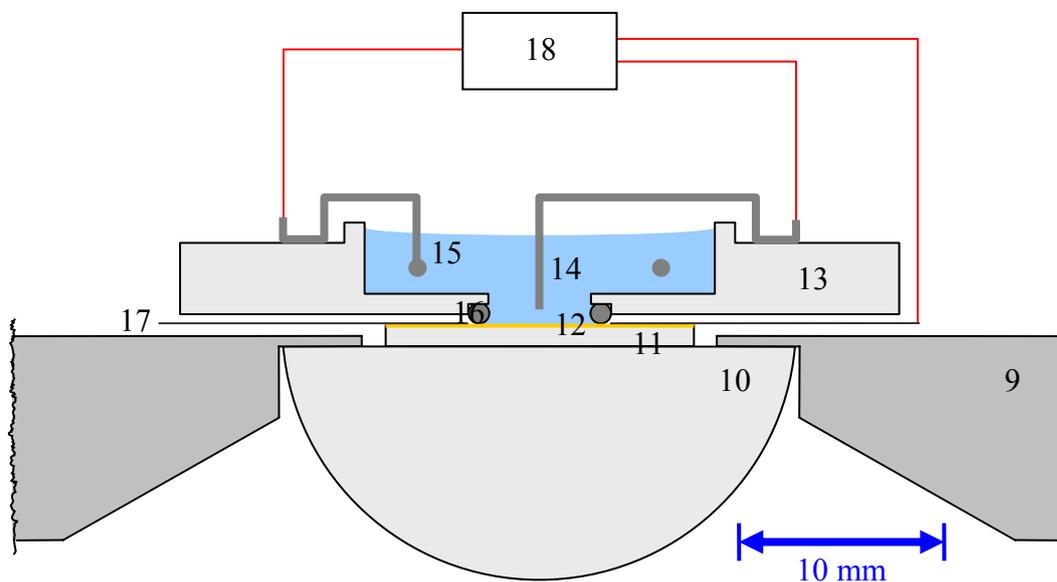


Abbildung 3.6

Schematischer Querschnitt durch die elektrochemische Zelle mit (9) Grundplatte, (10) Halbzylinderlinse, (11) Glasplättchen mit (12) Goldfilm (Arbeitselektrode), (13) elektrochemischer Zelle, (14) (Quasi-) Referenzelektrode, (15) Gegenelektrode, (16) O-Ring, (17) Kontaktspange und (18) Potenziostat.

Herzstück der Apparatur ist die in den Abbildungen 3.6 und 3.7 schematisch gezeigte elektrochemische Zelle (ECZ) (13). Diese wurde aus Polychlortrifluorethylen (PCTFE), einem chemisch resistenten, leicht zu reinigenden und mechanisch gut zu verarbeitenden Werkstoff, gefertigt. Mit einem Außendurchmesser von 35 mm und einem Innendurchmesser von 17 mm besitzt sie ein geometrisches Fassungsvermögen von ca. 0,8 mL, das effektive Füllvolumen kann jedoch aufgrund der Oberflächenspannung des Elektrolyts deutlich höher liegen.

In die Mitte des Bodens der Innenvertiefung wurde eine 5 mm große Öffnung für die Arbeitselektrode (WE, engl. *working electrode*), den Goldfilm des Glasplättchens (11 + 12) (► Abs. 3.1.1 und 3.2.2), eingelassen. Diese wird am äußeren Rand durch eine dünne, elektrochemisch vergoldete Kupferspange (17), die sich unterhalb der ECZ befindet, kontaktiert. Mit Hilfe eines $\text{Ø } 5 \times 1$ mm großen O-Rings (16) wird die Zelle nach unten hin abgedichtet.

Die (Quasi-)Referenzelektrode (14) (RE, engl. *reference electrode*) besteht – sofern nicht anderweitig angegeben – aus einem Platindraht ($\text{Ø } 0,5$ mm) (► Abs. 3.5), der mit einem Schlauchstück aus Polytetrafluorethylen (PTFE) so isoliert wurde, dass nur die mittig in der ECZ positionierte und der WE (12) zugewandte Spitze des Drahts freilieg. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden im Folgenden die Potenziaskalen auf die gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE, engl. *saturated calomel electrode*) als RE übertragen. Als Gegenelektrode (15) (CE, engl. *counter electrode*) dient ein ca. 10 mm großer Platinring, der ebenfalls aus einem Platindraht ($\text{Ø } 0,5$ mm) gebogen wurde.

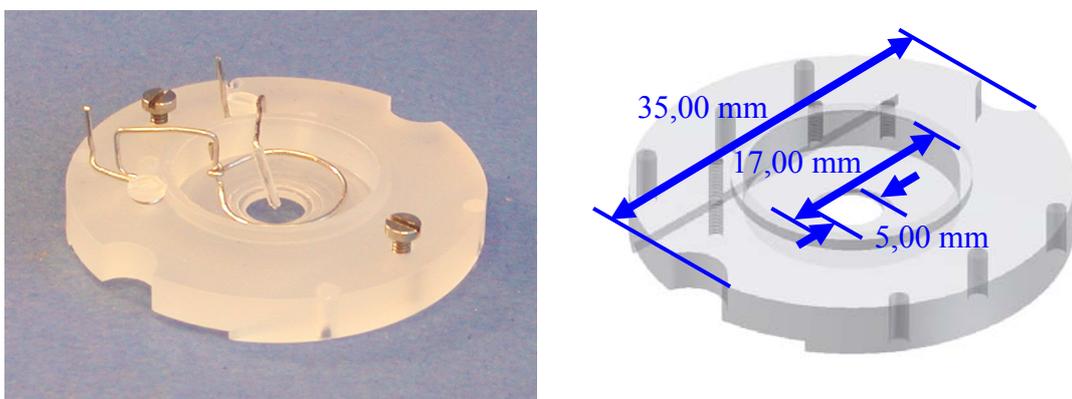


Abbildung 3.7

Foto und Schemazeichnung der elektrochemischen Zelle. Im Foto zu erkennen ist neben der mittig angebrachten Referenzelektrode und der ringförmigen Gegenelektrode aus Platin die zentrale Bohrung, unterhalb der sich im montierten Zustand die Arbeitselektrode aus Gold befindet.

3.1.4 Messen, Steuern und Regeln

Die ECZ wird mit Hilfe eines Potenziostaten ^[PH 16] betrieben. Dieser regelt die Potentialdifferenz zwischen WE und CE so, dass das zwischen WE und RE stromlos gemessene Ist-Potenzial dem gewünschten Soll-Potenzial entspricht. Hierbei muss u. U. auch der Ohm'sche Spannungsabfall zwischen WE und RE aufgrund des Stromflusses durch den Elektrolyten (engl. *IR-drop*) berücksichtigt und korrigiert werden ^[29-30].

Das Soll-Potenzial wird sowohl im Fall statischer Potentiale als auch stetiger Potentialänderungen (Zyklovoltammogramme) von einem Sollspannungsgeber ^[PH 17] vorgegeben. Mit Hilfe des Potenziostaten ist es zudem möglich, sprunghafte Potentialwechsel (Pulsvoltammetrie) zu realisieren, indem dem vom Sollspannungsgeber vorgegebenen Potenzial temporär ein Potentialpuls aufgeprägt wird. Abhängig von den jeweils auftretenden Strömen liegt die Zeitkonstante des Potenziostaten zum Einstellen des Sollpotenzials bei ca. 10 – 100 μ s.

Die Steuerung des Potenziostaten erfolgt mittels Computer (PC 1), beide stehen über eine Messkarte ^[PH 18] als Schnittstelle miteinander in Verbindung. Im Softwareprogramm *IGOR Pro* ^[PH 19] implementierte Makroprogramme dienen der Kommunikation mit der Messkarte und erlauben sowohl die Steuerung der Experimente als auch das Aufzeichnen sämtlicher Einstellungen und Messdaten.

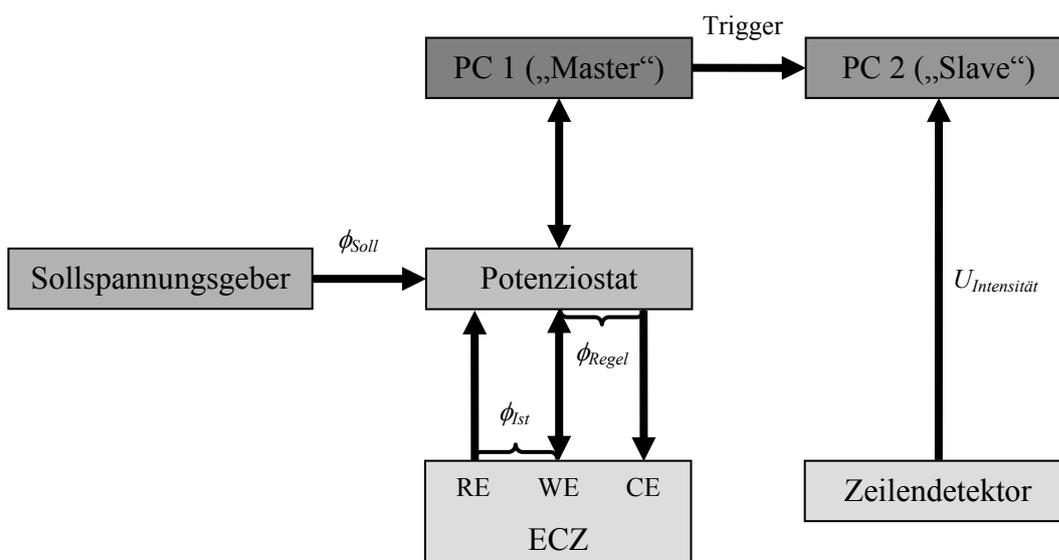


Abbildung 3.8

Prinzipische Skizze aller für Messung, Steuerung und Regelung der Experimente notwendigen Komponenten.

Auch die Aufzeichnung der Daten des Zeilendetektors erfolgt über das Softwareprogramm *IGOR Pro*, jedoch aufgrund der großen, schnell anfallenden Datenmengen mit einer zweiten Messkarte auf einem separaten Rechner (PC 2). Das Auslesen des Zeilendetektors wird durch ein von PC 1 ausgegebenes Triggersignal mit der Durchführung des elektrochemischen Experiments synchronisiert.

3.2 Vorbereitungen

3.2.1 Reinigung der Elektrochemischen Zelle

Die ECZ wurde vor jeder Versuchsreihe vollständig auseinander gebaut und ihre Bestandteile – mit Ausnahme des goldbedampften Glasplättchens (WE) – für mindestens eine Stunde Caro'scher Säure (Peroxomonoschwefelsäure, d. h. Wasserstoffperoxid^[PH 20] und Schwefelsäure^[PH 21] im Volumenverhältnis 1 : 2) ausgesetzt und anschließend mit bidestilliertem Wasser^[PH 22] gründlich gespült.

Am Ende einer Versuchsreihe wurde die Messzelle drei- bis fünfmal mit bidestilliertem Wasser gespült.

3.2.2 Präparation der Arbeitselektroden

Die als WE dienenden dünnen Goldfilme, die sich auf mit Siliziumnitrid (SiN_xH) beschichteten Glasplättchen (► Abs. 3.1.1 und 3.1.3) als Substrat befinden, erfordern bis zu ihrer Fertigstellung und Verwendung eine umfangreiche Behandlung:

Reinigung

Zunächst werden Glasplättchen des hochbrechenden Glastyps SF11 dreimal für je maximal eine Stunde mit Caro'scher Säure (► Abs. 3.2.1) gereinigt und mit bidestilliertem Wasser abgespült. Anschließend werden sie für mindestens eine Stunde mit Aceton^[PH 23] im Ultraschallbad^[PH 24] gesäubert. Zum Abschluss folgt eine kurze Nachbehandlung mit Methanol^[PH 25].

Beschichtung

Die nun vorgereinigten Plättchen werden dann – sofern nicht anderweitig angegeben – extern ^[PH 12] mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung (PECVD, engl. *Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition*) einseitig mit 40 nm Siliziumnitrid (SiN_xH) beschichtet. Anschließend werden die Glasplättchen mittels einer in der Arbeitsgruppe aufgebauten Aufdampfapparatur mit einem dünnen Goldfilm versehen. Hierbei beträgt der Basisdruck in der Aufdampfkammer $p < 10^{-6}$ mbar. Ohne Unterbrechung des Vakuums werden die zu bedampfenden Substrate (Glasplättchen) eingeschleust und ein ca. 50 nm dicker Goldfilm unter Verzicht eines weiteren Haftvermittlers mit einer Aufdampfrate von $1,2 - 1,3 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$ bei einem Druck von $p \leq 2 \cdot 10^{-6}$ mbar aufgebracht. Die Schichtdickenbestimmung erfolgt mit einer Quarzmikrowaage.

Tempern

Um den Anteil an Gold(111)-Facetten zu erhöhen, werden die goldbeschichteten Glasplättchen vor dem Einsatz als WE auf einer Heizplatte ^[PH 26] getempert. Hierzu werden die Plättchen auf eine kalte Heizplatte gelegt, mit einer Petrischale abgedeckt und für 30 min auf 300 °C erwärmt. Nach kurzem Abkühlen werden sie (ohne finales Abspülen mit bidestilliertem Wasser!) direkt als WE verwendet.

3.2.3 Zusammenbau

Abbildung 3.9 gibt den Zusammenbau der Grundplatte wieder:

Zunächst wird die Grundplatte kopfüber auf einer Montagevorrichtung angebracht (a) und die Halbzylinderlinse mittels Haltespannen auf der Unterseite der Grundplatte befestigt (b). Anschließend wird die Grundplatte gewendet und auf der Oberseite der Linse das goldbeschichtete Glasplättchen platziert (c), wobei der optische Kontakt mit Hilfe von Diiodmethan als Immersionsflüssigkeit gewährleistet wird. Hierbei werden jedoch nur geringe Mengen verwendet, um Streulichteffekte zu reduzieren. Mit einer Kontaktfeder wird das Plättchen in Position gehalten und der Goldfilm, der als WE der ECZ dient, elektrisch kontaktiert (d). Zum Schluss wird die vormontierte ECZ aufgesetzt (► Abs. 3.1.3, Abb. 3.6 und 3.7) und mit der Grundplatte verschraubt, ein O-Ring dichtet hierbei die ECZ nach unten hin ab (e).

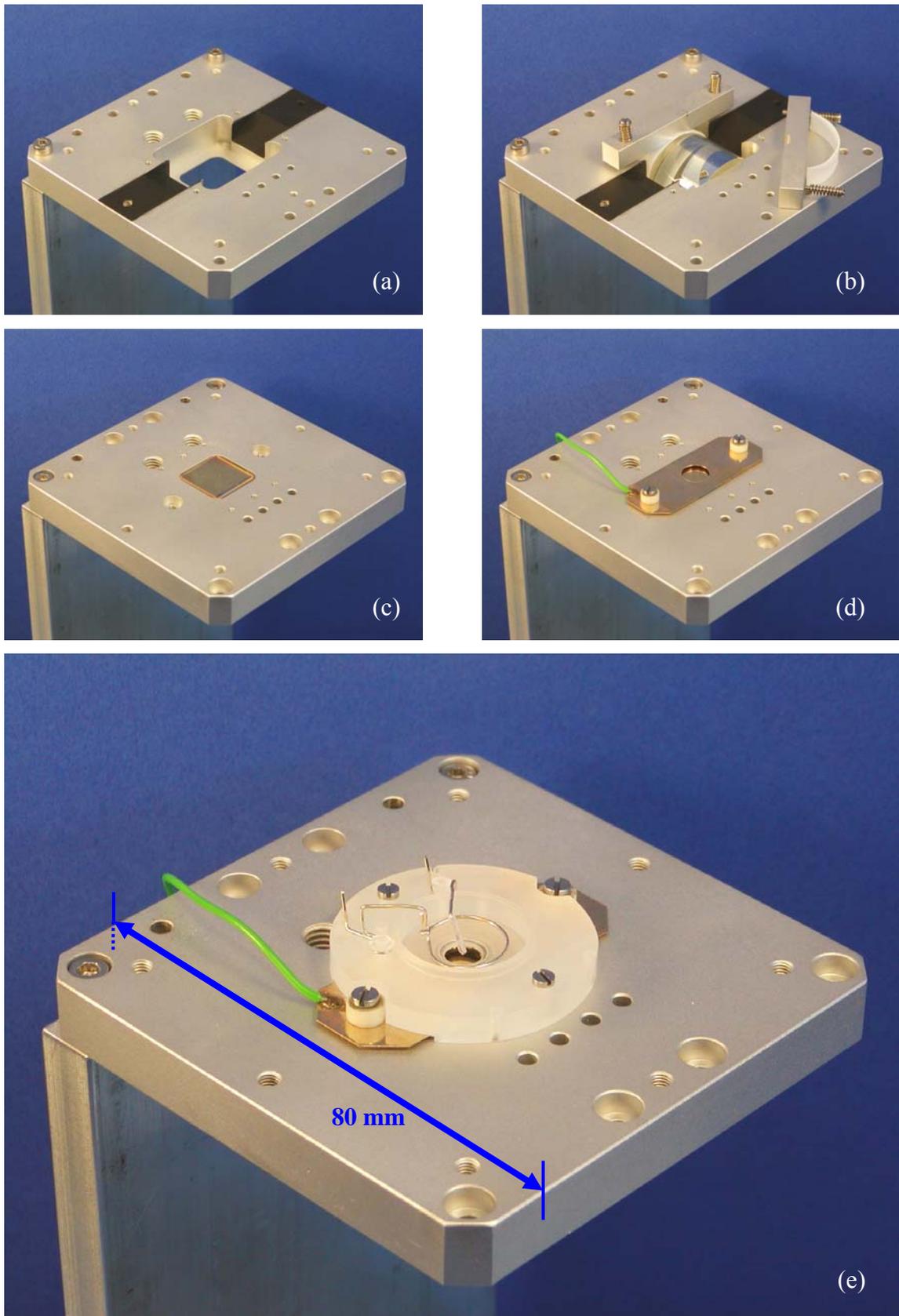


Abbildung 3.9

Fotoserie des Zusammenbaus der Grundplatte. Die Abbildungen (a) und (b) zeigen die Unterseite, die Bilder (c) bis (e) die Oberseite der Grundplatte bei der Montage.

3.2.4 Feinjustierung

Nach gewissenhaft vorgenommener Grundjustierung (► Abs. 3.1.2) müssen, etwa nach dem Wechsel eines goldbeschichteten Glasplättchens (Probe) und / oder der Demontage der ECZ (► Abs. 3.1.3 und 3.2.3), üblicherweise nur noch kleine Korrekturen vorgenommen werden:

Je nach Beschaffenheit der Glasplättchen (z. B. bei visuell erkennbaren Beschädigungen der Oberfläche, etwa Kratzer) ist eine Verstellung der Grundplatte in y -Richtung sinnvoll. Aufgrund der großzügig ausgelegten Breite von Halbzylinderlinse und Glasplättchen (15,0 mm) ist dies im Millimeterbereich problemlos möglich. Ggf. ist auch eine Nachregelung der auf den Zeilendetektor treffenden Laserintensität erforderlich. Diese wird über den dem Laser zugewandten Polarisator so eingestellt, dass die durchschnittliche Ausgabespannung des Detektors im Bereich von 2 – 3 V, auf jeden Fall jedoch deutlich unter dem Sättigungswert von 4,8 V liegt.

3.2.5 Elektrolyte

Folgende Lösungen werden verwendet:

Bidestilliertes Wasser

Zur Kalibrierung des Systems (► Abs. 3.4.1) wird bidestilliertes Wasser^[PH 22] verwendet. Der Brechungsindex hierfür beträgt $n_{632,8nm}^{20^\circ C} = 1,33211$ (zum Vergleich: $n_{632,8nm}^{10^\circ C} = 1,33282$, $n_{632,8nm}^{30^\circ C} = 1,33105$)^[64].

Kupfersulfat-Lösung

Die schwefelsaure Kupfersulfat-Lösung wird aus Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat^[PH 27] (10 mM), Schwefelsäure^[PH 21] (100 mM) und bidestilliertem Wasser^[PH 22] angesetzt. Der Brechungsindex wird refraktometrisch zu $n_D^{22^\circ C} = 1,3338$ bestimmt.

Natriumdodecylsulfat-Lösung

Als Lösung dient in bidestilliertem Wasser^[PH 22] gelöstes Natriumdodecylsulfat^[PH 28] (64 mM). Der Brechungsindex der Lösung wird mittels Refraktometer zu $n_D^{22^\circ C} = 1,3353$ (zum Vergleich: $n_D^{22^\circ C} (0,5 \text{ mM SDS} + 50 \text{ mM KClO}_4) = 1,3345$, $n_D^{22^\circ C} (16 \text{ mM}) = 1,3332$, $n_D^{22^\circ C} (32 \text{ mM}) = 1,3340$) bestimmt.

Verdünnte Schwefelsäure

Hierfür wird Schwefelsäure ^[PH 21] mit bidestilliertem Wasser ^[PH 22] auf 100 mM verdünnt. Der Brechungsindex dieser Lösung beträgt $n_D^{22^\circ C} = 1,3340$ (zum Vergleich: $n_D^{22^\circ C} (10 \text{ mM}) = 1,3328$, $n_D^{22^\circ C} (1 \text{ M}) = 1,3426$, $n_D^{22^\circ C} (10 \text{ M}) = 1,4100$).

3.3 Messungen

Ein typisches Experiment gestaltet sich entsprechend der Reihenfolge der nachstehenden Unterpunkte:

3.3.1 Grundlagen

In diesem Abschnitt umfasst die Verwendung des Begriffs „Messung“ die Aufnahme von 500 vollständigen Resonanzkurven über einen Zeitraum von 1 s sowie deren anschließende Mittelung.

Dunkelmessung

Im ersten Schritt wird zunächst einmal eine Dunkelmessung, d. h. das Ausgangssignal des Zeilendetektors ohne Lichteinfall im abgedunkelten Raum, aufgezeichnet (► Abb. 3.10a). Alle nachfolgenden Messungen werden durch Subtraktion dieses Signals, dessen Wert über alle 128 Pixel des Detektors etwa im Bereich von -325 mV liegt und aufgrund eines elektronischen Artefakts um $\pm 5 \text{ mV}$ alterniert, korrigiert.

Justiermessung

Nun wird der Laser eingeschaltet und vorab mit Hilfe der Justierblende (► Abs. 3.1.1) die Grundjustierung der Apparatur (► Abs. 3.1.2) überprüft. Hierbei müssen alle Schlitze der Blende als Intensitätsmaxima auf dem Zeilendetektor abgebildet werden, um den gewünschten Winkelbereich von ca. $\pm 3,0^\circ$ (Laserfächer) um den am Goniometer eingestellten mittleren Einfallswinkel von $55,6^\circ$ vollständig abbilden zu können. Dieser Winkel entspricht dem Einfallswinkel des Mittelstrahls, d. h. des Laserstrahls, welcher mittig auf und parallel zur optischen Schiene 1 verläuft. Er wird durch den mittleren Schlitz der Justierblende wiedergeben, dessen Projektion entsprechend mittig auf den Detektor treffen sollte (► Abb. 3.10b). Ggf. kann nun eine Feinjustierung (► Abs. 3.2.4) vorgenommen werden.

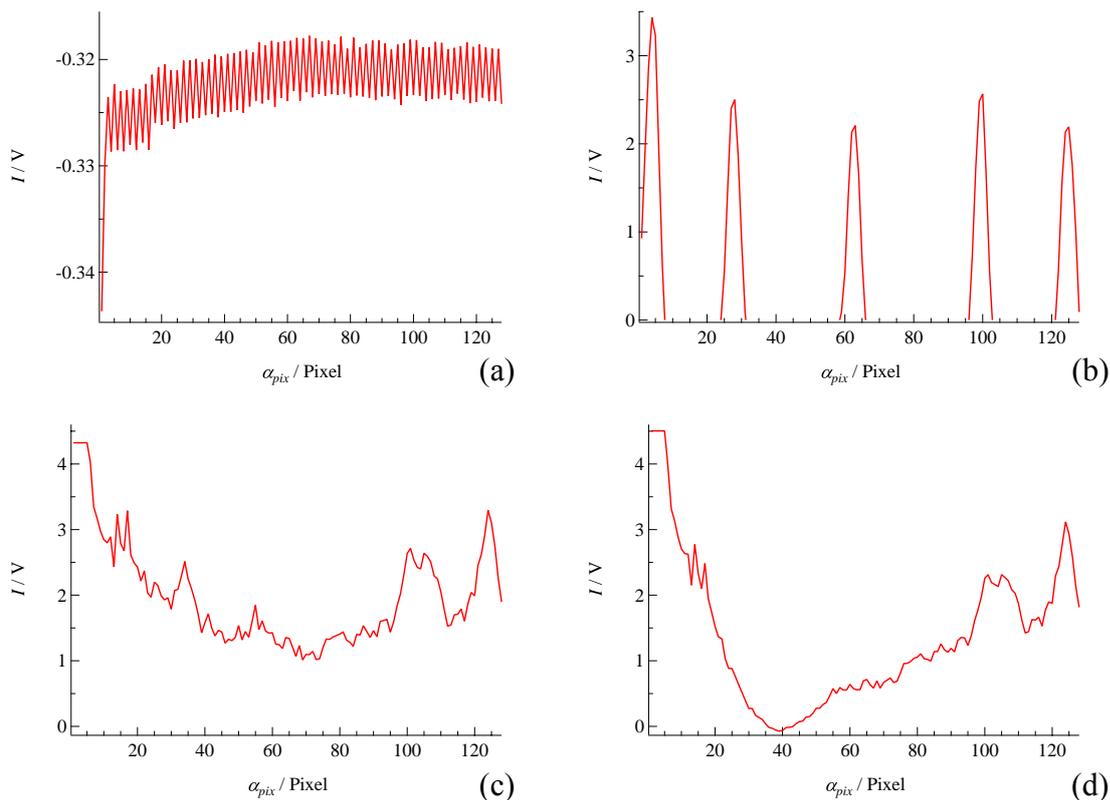


Abbildung 3.10

Graphische Auftragung der Reflektivität (hier gemessen als Intensität I in V) des Lasers nach Reflexion an einem 50 nm dicken Goldfilm in Abhängigkeit vom Einfallswinkel α (in Pixel). Dargestellt sind (a) Dunkelmessung, (b) Justiermessung, (c) Leermessung und (d) Kalibriermessung.

Aufgrund apparativer Effekte, auf die an späterer Stelle dieses Abschnitts sowie in Abschnitt 3.5 genauer eingegangen wird, kommt es bei allen nachstehenden Messungen zu auffälligen Intensitätsunterschieden von Pixel zu Pixel (► Abb. 3.10c – d).

Leermessung

Im Folgenden wird, vor dem Befüllen der ECZ, die Winkelabhängigkeit der Reflektivität R der „leeren“ ECZ erfasst, d. h. eine Leermessung gegen Luft ($n_{632,8\text{ nm}}^{20^\circ\text{C}} = 1,00027657$ [64]) (d. h. des Systems „SF11-Glas | Goldfilm | Luft“) durchgeführt (► Abb. 3.10c). Der Resonanzbereich dieses Systems liegt außerhalb des für die folgenden Kalibrier- und Elektrolytmessungen eingestellten Winkelbereichs (► Abb. 3.11).

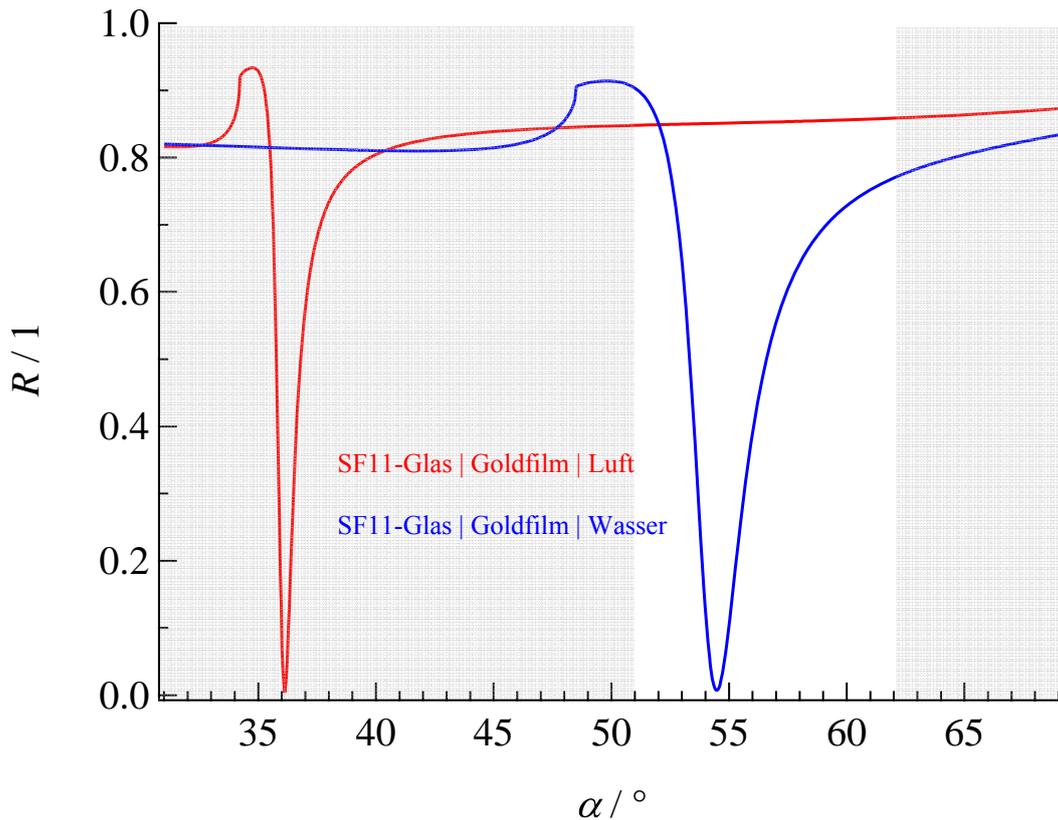


Abbildung 3.11

Darstellung der nach Abschnitt 2.4.3 berechneten Resonanzfälle für die Systeme „SF11-Glas | Goldfilm | Luft“ (rot) und „SF11-Glas | Goldfilm | Wasser“ (blau) (Wellenlänge $\lambda = 632,8$ nm, SF11-Glas: $n = 1,7786$ ^[61], Goldschicht: $\varepsilon = -11,73 + i \cdot 1,26$ ^[35, 62-63] und $d = 50$ nm, Wasser: $n = 1,33211$ ^[64], Luft: $n = 1,00027657$ ^[64]). Der Resonanzbereich der leeren ECZ liegt außerhalb des für Elektrolytmessungen eingestellten Winkelbereichs (weiß unterlegt).

Kalibriermessung

Anschließend wird die ECZ in der Betriebsweise „offenes Zellpotenzial“ (► Abs. 3.3.2) mit 750 μL bidestilliertem Wasser (► Abs. 3.2.5) befüllt und erneut die Reflektivität R (nun des Systems „SF11-Glas | Goldfilm | Wasser“) als Funktion des Winkels gemessen. Der starke Intensitätsabfall ist Folge der Anregung von Oberflächenplasmonen (► Abb. 3.10d). Die Messung des Resonanzbereichs ist für die spätere Kalibrierung (► Abs. 3.4.1) des Systems erforderlich.

Elektrolytmessung

Nach Aufnahme der Kalibriermessung mit bidestilliertem Wasser wird der zu untersuchende Elektrolyt (► Abs. 3.2.5) wahlweise dazu gegeben (250 μL , z. B. im Fall der Natriumdodecylsulfat-Lösung) oder auf den zu untersuchenden Elektrolyt umgespült

3 Experimenteller Teil

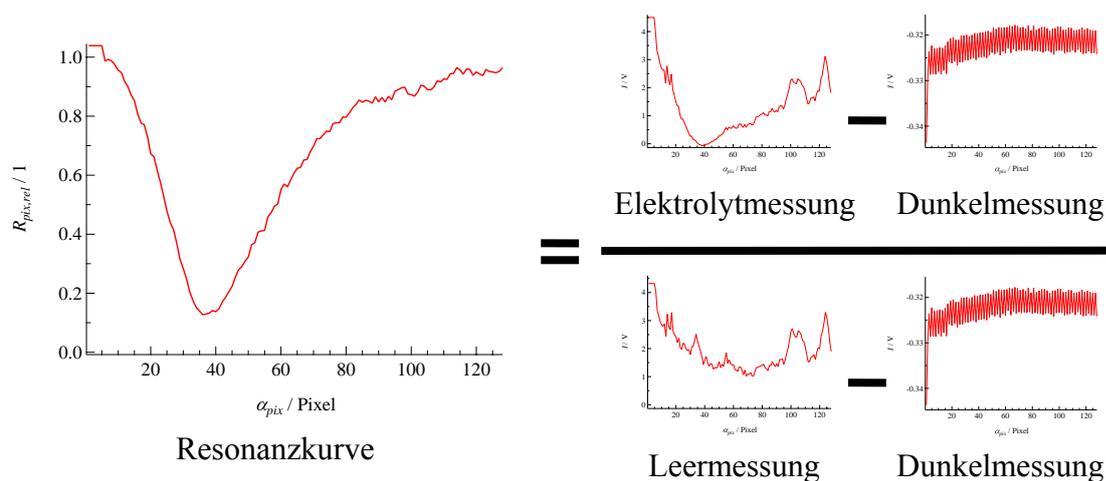
(z. B. im Fall der schwefelsauren Kupfersulfat-Lösung) und analog vermessen (System „SF11-Glas | Goldfilm | Elektrolyt“).

Relative Reflektivität

In einem nächsten Schritt werden sowohl die Kalibrier- als auch die Elektrolytmessung von apparativen Effekten (Intensitätsschwankungen durch Lasergranulation bzw. Interferenzphänomene, ► Abs. 3.5) befreit, indem für jeden Pixel des Detektors die relative Reflektivität $R_{pix,rel}$ gemäß

$$(3.1) \quad R_{pix,rel} = \frac{I_{\text{Elektrolytmessung}} - I_{\text{Dunkelmessung}}}{I_{\text{Leermessung}} - I_{\text{Dunkelmessung}}$$

berechnet wird. Werte größer Eins sind möglich. I steht hierbei für die Intensität der jeweiligen Messungen (► Abb. 3.12).



$$R_{pix,rel} = \frac{I_{\text{Elektrolytmessung}} - I_{\text{Dunkelmessung}}}{I_{\text{Leermessung}} - I_{\text{Dunkelmessung}}$$

Abbildung 3.12

Graphische Darstellung zum Erhalt experimenteller Resonanzkurven: Gemessen wird die Reflektivität des Lasers nach Reflexion am System „SF11-Glas | Goldfilm (Schichtdicke 50 nm) | Elektrolyt“ (hier gemessen als Intensität I in V) in Abhängigkeit vom Einfallswinkel α (in Pixel) (► Abb. 3.10). Zur Reduzierung optischer Störungen wird auf die Reflektivität des Systems „SF11-Glas | Goldfilm | Luft“ normiert (Division), wodurch die relative Reflektivität $R_{pix,rel}$ erhalten wird. Alle Messungen werden um den Dunkelwert, d. h. das Ausgangssignal des Zeilendetektors ohne Lichteinfall, korrigiert (Subtraktion). Mit der Kalibriermessung (System „SF11-Glas | Goldfilm (Schichtdicke 50 nm) | Wasser“) wird analog verfahren.

3.3.2 Oberflächenplasmonenresonanz in Kombination mit klassischen elektrochemischen Methoden

Die grundlegende Idee dieser Arbeit ist die simultane, unabhängige und zeitaufgelöste Verfolgung der Änderung der Oberflächenplasmonenresonanz an einem dünnen Goldfilm, während dieser als Arbeitselektrode für elektrochemische Experimente dient. Die Grundlagen dieser Experimente werden im Folgenden kurz beschrieben.

Der Begriff „Messung“ umfasst in diesem Kapitel die Aufnahme sowohl vollständiger Resonanzkurven entsprechend der Dauer der elektrochemischen Experimente mit einer Zeitauflösung von 2 ms (keine zeitliche Mittelung der Daten!) als auch der Parameter des elektrochemischen Experiments (u. a. Potenzial- und Stromverlauf) mit einer Zeitauflösung von ebenfalls 2 ms (im Fall der Zyklovoltammogramme) bzw. von 10 μ s (im Fall der Potenzialpulsexperimente).

Offenes Zellpotenzial und Startpotenzial

Zu Beginn der elektrochemischen Experimente wird zunächst das so genannte offene Zellpotenzial (OCP, engl. *open cell potential*) bestimmt. Hierbei wird die Potenzialdifferenz zwischen Arbeitselektrode (WE) und Referenzelektrode (RE) im stromlosen Zustand, d. h. bei gleichzeitig abgetrennter Gegenelektrode (CE), gemessen.

Danach wird das Startpotenzial (IP, engl. *initial potential*) der folgenden Versuche eingestellt. Dieses liegt häufig in der Nähe des OCP.

Zyklovoltammetrie

Nach Messung des offenen Zellpotenzials werden Zyklovoltammogramme (CV, engl. *Cyclic Voltammogram*), d. h. Strom-Spannungs-Kurven, erstellt. Hierzu wird der Verlauf des Stroms bzw. der Stromdichte in Abhängigkeit vom an der WE angelegten Potenzial, welches linear mit der Zeit verändert wird, aufgezeichnet. Diese Kurven können darüber Aufschluss geben, bei welchen Potenzialen beispielsweise Adsorptions- und Desorptionsprozesse, Oxidationen und Reduktionen stattfinden.

Wie in Abbildung 3.13a gezeigt, beginnt die Aufnahme eines typischen CV am IP und verläuft – im gezeigten Fall – zunächst in Richtung negativerer Potenziale (I). Hierbei wird eine Vorschubgeschwindigkeit von 50 $\frac{\text{mV}}{\text{s}}$ verwendet. Vor Erreichen des negativen Zersetzungspotenzials des wässrigen Elektrolyten (Wasserstoffentwicklung) wird die Vorschubrichtung gewechselt und das Potenzial zu positiveren Potenzialen hin geregelt (II).

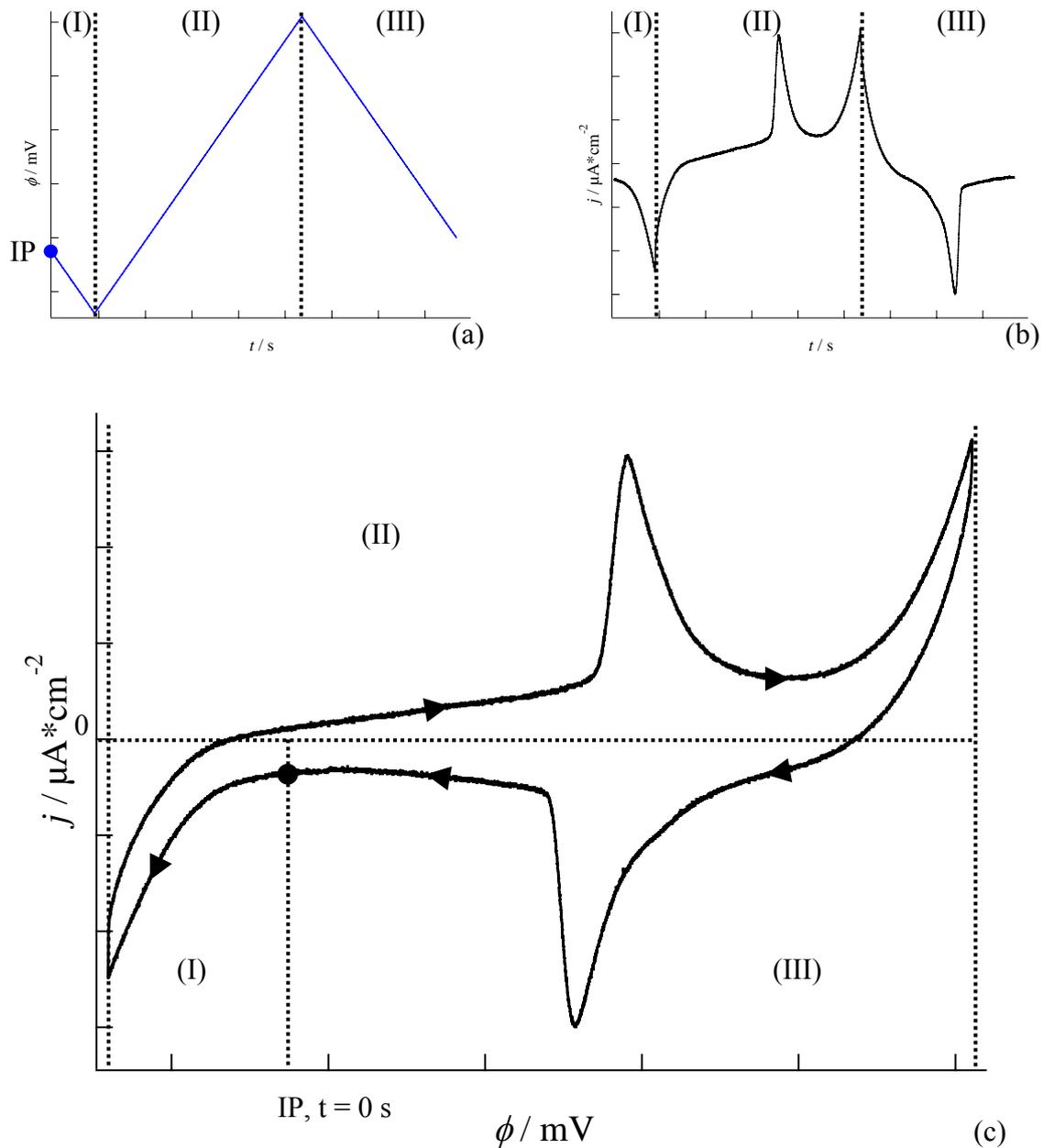


Abbildung 3.13

Zyklovoltammogramm eines dünnen Goldfilms mit (111)-Oberfläche in einer SDS-Lösung (16 mM). Hierzu wird (a) das Potenzial ϕ gleichmäßig mit der Zeit t variiert und (b) die resultierende Stromdichte j aufgezeichnet. Häufig wird anschließend (c) die Stromdichte j gegen das Potenzial ϕ aufgetragen.

Nach dem Überschreiten des IP wird die Vorschubrichtung erneut gewechselt (III), bevor man an das positive Zersetzungspotenzial des Elektrolyten (Sauerstoffentwicklung) gelangt. Mit dem Überschreiten des Ausgangspunkts schließt sich letztendlich der Zyklus.

Aufgrund des beschriebenen zeitlichen Potenzialverlaufs wird diese Methode manchmal auch als Dreiecksspannungsmethode bezeichnet. Üblicherweise „fährt“ man jedoch mehrere Zyklen, so dass sich ein sägezahnförmiger Spannungsverlauf ergibt. Häufig wird zudem der untersuchte Potenzialbereich verändert, z. B. indem von Zyklus zu Zyklus weiter auseinander liegende Wendepotenziale gewählt werden.

Zeitgleich wird der resultierende Strom(dichte)verlauf (► Abb. 3.13b) aufgezeichnet. Dieser wird meist, wie in Abbildung 3.13c dargestellt, gegen das Potenzial aufgetragen. Hierin auftretende Stromspitzen charakterisieren das System und sind Zeichen elektrochemisch induzierter Prozesse, wie z. B. Abscheidungs-, Auflösungs- oder Redoxprozesse.

Pulsvoltammetrie

Mit Hilfe der erhaltenen CV werden zuerst mögliche Ausgangsstellen (Potenziale) für die Potenzialpulse, deren Richtung und Größe festgelegt. Zudem muss die Dauer der vier Phasen, aus denen sich ein typisches Pulsexperiment zusammensetzt und die in Abbildung 3.14 dargestellt sind, definiert werden.

Für die ersten 100 ms des Experiments liegt an der WE zunächst das eingestellte IP an (I). Nach diesem Vorlauf folgt der eigentliche Potenzialpuls, dessen Vorzeichen (positiv oder negativ), Amplitude (50 mV bis 1000 mV) und Dauer (10 ms bis 500 ms) je nach Experiment variieren (II).

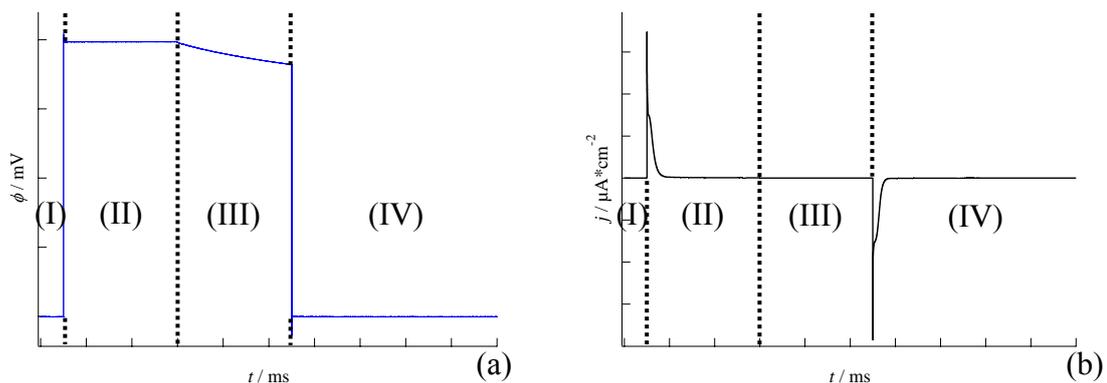


Abbildung 3.14

(a) Auftragung eines typischen Potenzialverlaufs $\phi(t)$ eines Pulsexperiments mit Potenzialkontrolle sowie
(b) der entsprechenden Stromantwort $j(t)$.

Man spricht daher auch von potenzialkontrollierten bzw. potenziostatischen Pulsen. Dieser Phase schließt sich eine 500 ms dauernde Zeitspanne an, in welcher der äußere Stromkreis zwischen WE und CE unterbrochen und das OCP gemessen wird (III). Aufgrund des durch den Puls veränderten Oberflächenzustands der WE relaxiert das Potenzial während dieser Dauer gegen das sich neu einstellende Gleichgewichtspotenzial. Abschließend wird das System für die Restzeit des insgesamt 2 s dauernden Experiments auf seinen Ausgangswert reguliert (IV) (► Abb. 3.14a).

Gleichzeitig wird der resultierende Strom(dichte)verlauf (► Abb. 3.14b) aufgenommen. Wird das IP verlassen (I ► II) oder wiedereingestellt (III ► IV) kommt es zu einer kurzen Schaltspitze und zu einem erkennbaren, jedoch zu vernachlässigenden Stromfluss; bei Umschalten auf das OCP (II ► III) wird der äußere Zellstrom auf Null geschaltet.

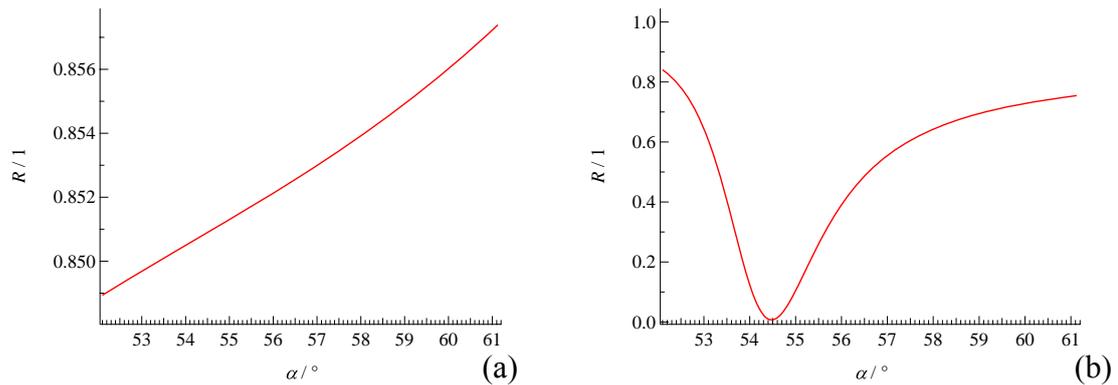
3.4 Nachbereitungen

3.4.1 Kalibrierung

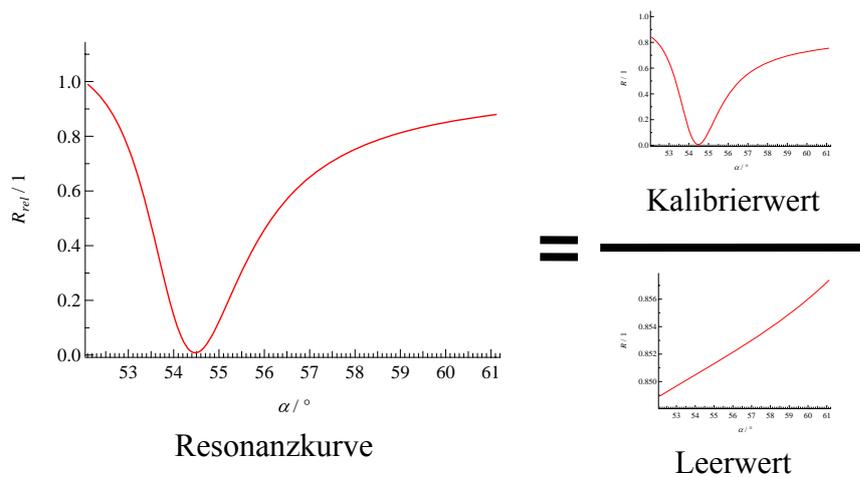
Um einen Pixel des Zeilendetektors einem Einfallswinkel zuordnen zu können, muss eine Kalibrierung vorgenommen werden.

Eine erste grobe Orientierung bietet die Verwendung der Justierblende:

Da Schlitzanzahl, Schlitzbreite und Schlitzabstände ebenso bekannt sind wie der Abstand der Blende zur Goniometerachse – und die Einstellung des Goniometerwinkels dem Einfallswinkel des Mittelstrahls entspricht (► Abs. 3.3.1), kann unter Verwendung des Strahlensatzes ein erster Zusammenhang zwischen der Pixelposition und dem Einfallswinkel berechnet werden. Allerdings wird deutlich, dass aufgrund sphärischer Aberration und nicht-idealer Justierung der optischen Bauteile die äquidistanten Schlitze keine äquidistante Projektion auf dem Zeilendetektor zur Folge haben (► Abb. 3.10b). Mittels einer nicht-linearen Fitfunktion (Anpassungsfunktion) lässt sich eine erste Näherung erzielen.

**Abbildung 3.15**

Darstellung der mit Hilfe von *IGOR Pro* entsprechend Abschnitt 2.4.4 unter Verwendung des Mehrphasenmodells erhaltenen Simulationsergebnisse des Reflexionsgrads R des Systems (a) „SF11-Glas | Goldfilm | Luft“ (Leerwertmessung) sowie (b) „SF11-Glas | Goldfilm | Wasser“ (Kalibriermessung) (Wellenlänge $\lambda = 632,8$ nm, SF11-Glas: $n = 1,7786$ ^[61], Goldschicht: $\varepsilon = -11,73 + i \cdot 1,26$ ^[35, 62-63] und $d = 50,0$ nm, Luft: $n = 1,00027657$ ^[64], Wasser: $n = 1,33211$ ^[64]) in Abhängigkeit vom Einfallswinkel α (in Grad) (Vgl. ► Abb. 3.10).

**Abbildung 3.16**

Graphische Abbildung zum Erhalt der simulierten Kalibrierkurve: Entsprechend Abbildung 3.12 wird auch hier die berechnete Reflektivität des Lasers nach Reflexion am System „SF11-Glas | Goldfilm (Schichtdicke 50,0 nm) | Wasser“ in Abhängigkeit vom Einfallswinkel α (in Grad) (► Abb. 3.15) auf die Reflektivität des Systems „SF11-Glas | Goldfilm | Luft“ normiert (Division), wodurch auch hier die relative Reflektivität R_{rel} erhalten wird.

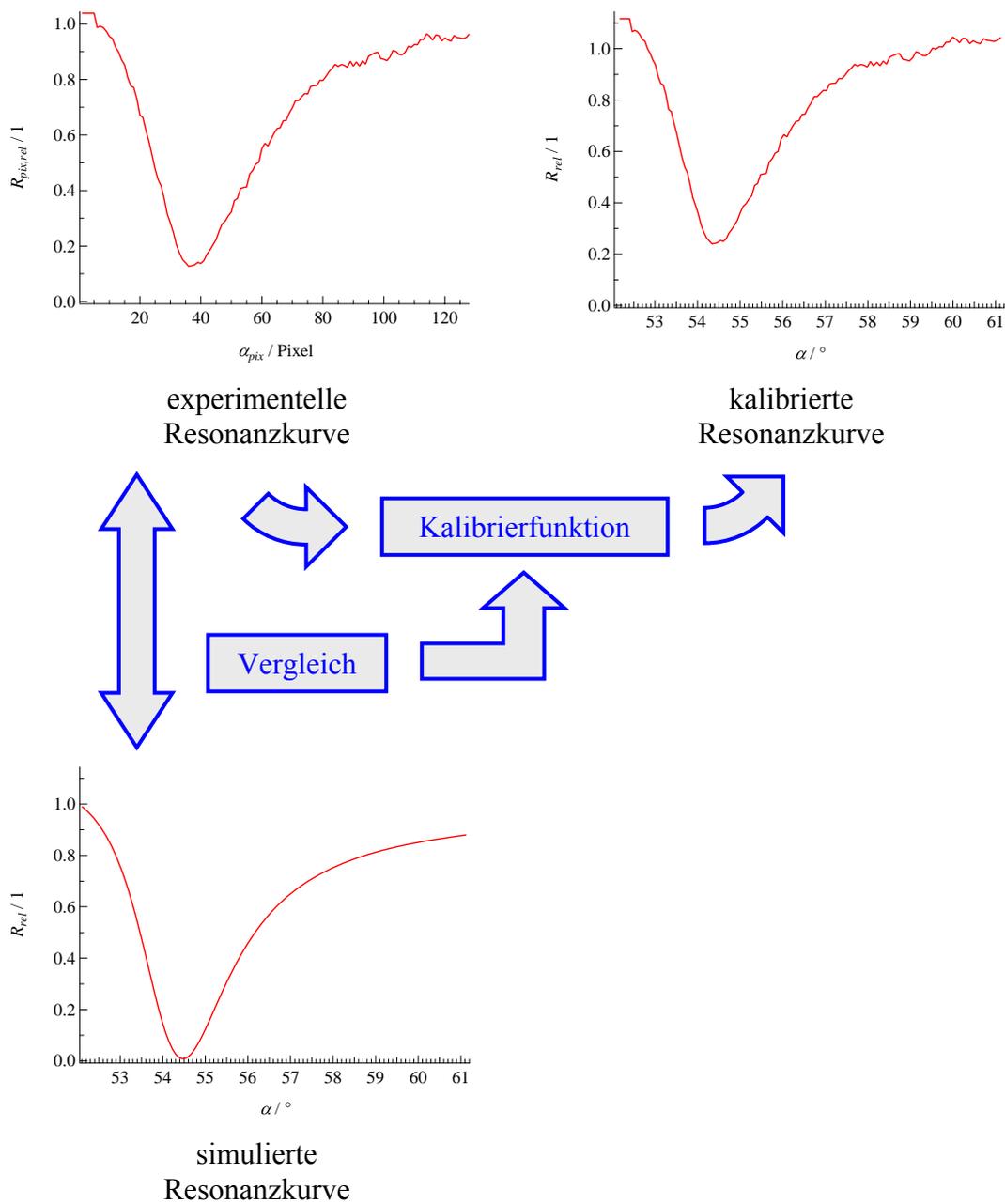


Abbildung 3.17

Prinzipskizze zur Winkelkalibrierung. Zunächst wird die experimentelle Resonanzkurve (► Abs. 3.3.1 sowie Abb. 3.12) der Kalibriermessung (Einfallswinkels α in Pixel) mit der mittels Berechnungen abgeleiteten Kalibrierkurve (Einfallswinkels α in Grad) (► Abs. 2.4 sowie Abb. 3.16) verglichen. Mit Hilfe einer nicht-linearen Kalibrierfunktion lässt sich so ein Zusammenhang zwischen Pixel und Winkel herstellen und sowohl auf die experimentelle Kalibrierkurve selbst (kalibrierte Resonanzkurve, nun Einfallswinkel α in Grad) als auch auf alle Folgemessungen anwenden. R_{rel} steht für die relative Reflektivität.

Einen genaueren Zusammenhang liefert jedoch folgende Vorgehensweise, die in den Experimenten – sofern nicht anderweitig erwähnt – Anwendung fand:

Mit Hilfe eines auf Basis des in Abschnitt 2.4.4 vorgestellten Mehrphasenmodells im Softwareprogramm *IGOR Pro* ^[PH 19] implementierten Makroprogramms lässt sich sowohl die Reflektivität des Kalibriersystems (System „SF11-Glas | Goldfilm | Wasser“) als auch der Leermessung (System „SF11-Glas | Goldfilm | Luft“) berechnen (► Abb. 3.15). Teilt man diese beiden Ergebnisse durcheinander, erhält man eine Oberflächenplasmonenresonanzkurve (► Abb. 3.16), welche analog zu Abschnitt 3.3.1 die relative Reflektivität des Kalibriersystems als Funktion des Einfallswinkels, nun jedoch in Grad, wiedergibt.

Vergleicht man die so erhaltene Resonanzkurve mit der zuvor gemessenen Resonanzkurve (Winkelinformation in Pixel, ► Abs. 3.3.1), lässt sich mittels einer polynomi-schen Abbildungsfunktion zweiter Ordnung ein Zusammenhang zwischen Pixel und Winkel herstellen und auf alle nachfolgenden Messungen übertragen (► Abb. 3.17).

3.4.2 Parametrisierung

Da ein Anpassen eines Mehrphasenmodells (► Abb. 2.4.4) an die nach Abschnitt 3.3 erhaltenen Resonanzkurven aufgrund zu vieler, nicht hinreichend voneinander unab-hängiger Parameter nicht direkt möglich ist, wird eine andere Vorgehensweise ange-wendet:

Um die Resonanzkurven hinsichtlich Form und Lage in einem knappen Satz von Para-metern beschreiben und miteinander vergleichen zu können, wird allen Resonanzkurven eine kombinierte Gauß-Lorentz-Funktion

$$(3.2) \quad R_{rel,G} = R_{rel,G,0} - h_G \cdot \exp\left(-4 \cdot \ln(2) \cdot \left(\frac{\alpha_{pix} - \alpha_{min}}{b_G}\right)^2\right) \quad \text{für } \alpha_{pix} < \alpha_{min} \quad \text{und}$$

$$(3.3) \quad R_{rel,L} = R_{rel,G,0} - h_G + h_L - h_L \cdot \frac{\left(\frac{b_L}{2}\right)^2}{\left(\frac{b_L}{2}\right)^2 + (\alpha_{pix} - \alpha_{min})^2} \quad \text{für } \alpha_{pix} \geq \alpha_{min} \quad ,$$

angepasst, wobei R für die Reflektivität, h für die Höhe und b für die Breite der jeweili-gen Kurven, die Indizes „*rel*“ für „relativ“, „*G*“ für „Gauß“, „*0*“ für „Basis“ bzw. „Start“, „*pix*“ für „Pixel“, „*min*“ für „Minimum“ und „*L*“ für „Lorentz“ stehen.

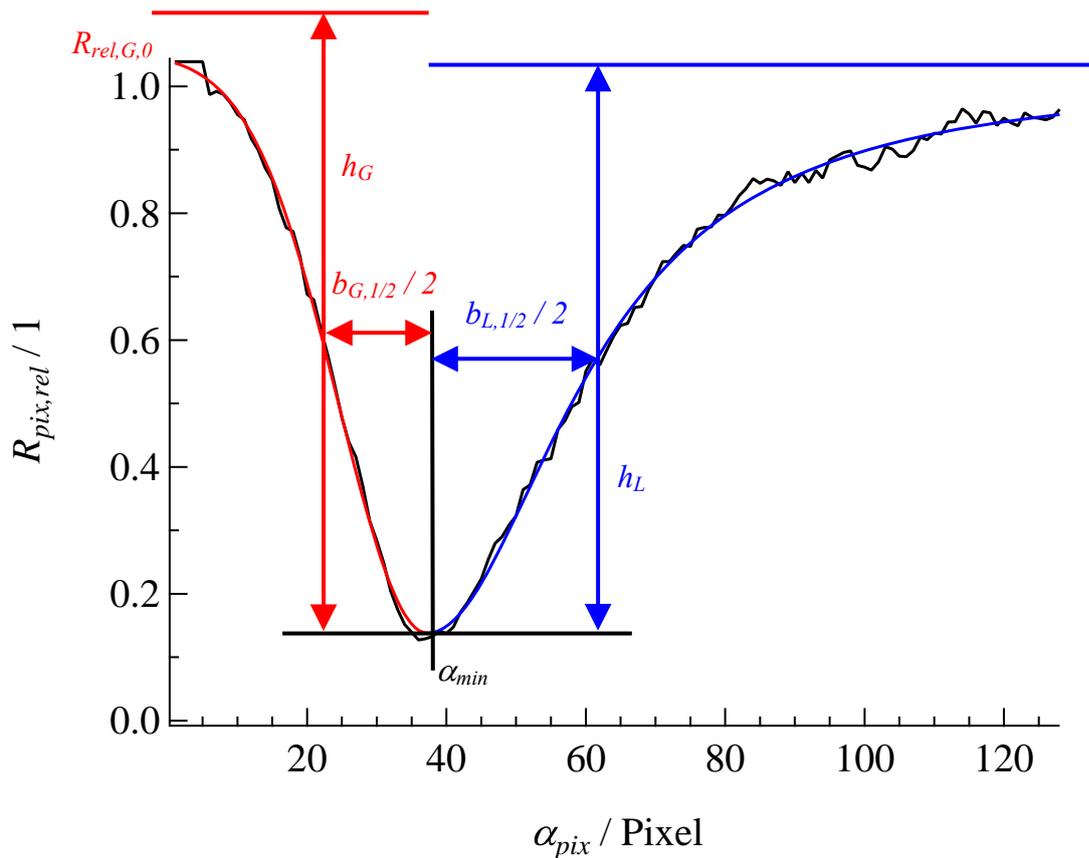


Abbildung 3.18

Visualisierung eines Gauß-Lorentz-Fits (Gauß-Lorentz-Anpassung) an eine experimentelle Resonanzkurve. Während an die linke Kurvenhälfte (rot) eine Gauß-Funktion angepasst wird, wird für die rechte Hälfte (blau) eine Lorentz-Funktion verwendet.

Im Folgenden werden Resonanzkurven über die Lage ihres Resonanzminimums α_{min} , der dort vorliegenden relativen Reflektivität $R_{pix,rel}$

$$(3.4) \quad R_{pix,rel} = R_{pix,G,0} - h_G$$

sowie über ihre Halbwertsbreite $b_{1/2}$

$$(3.5) \quad b_{1/2} = \frac{b_{1/2G} + b_{1/2L}}{2}$$

beschrieben.

Die Vorteile dieser Vorgehensweise liegen darin, dass zum einen alle 128 Pixel der Resonanzkurve zur vollständigen Charakterisierung herangezogen werden, d. h. keine Informationen ungenutzt bleiben, zum anderen, dass die mathematische Bedeutung dieser Parametrisierungsgrößen direkt ersichtlich ist.

3.5 Experimentelle Schwierigkeiten

Sowohl der apparative Aufbau (► Abs. 3.1), die vorbereitenden Maßnahmen (► Abs. 3.2) als auch die Messungen (► Abs. 3.3) weisen noch einige Schwierigkeiten auf. Folgende Probleme gibt es derzeit:

- Sowohl aufgrund der Geometrie der Justiervorrichtung als auch der Grundplatte ist zur Untersuchung der Resonanzbereiche die Verwendung der hochbrechenden Glasorte SF11 erforderlich (► Abb. 3.1). Dies zieht im Vergleich zu „Normalglas“ (BK7) – neben schlechterer Verfügbarkeit und höheren Kosten – im Wesentlichen drei Probleme nach sich:

1) Bereits die Reinigung der hochbrechenden SF11-Gläser vor der Beschichtung mit Siliziumnitrid (SiN_xH) bzw. der Bedampfung mit Gold (► Abs. 3.2.1 und 3.2.2) erweist sich mit den in der Elektrochemie üblichen Mitteln und Methoden als schwierig. Vermutlich aufgrund des Zuschneidens der Glasplättchen beim Hersteller findet sich häufig ein dünner, öliger Film auf deren Oberfläche, der sich meist nur unvollständig entfernen lässt. Durch zu langes Einwirken von Caro'scher Säure treten zudem gelegentlich Trübungen und Verfärbungen des Glases auf.

2) Gold haftet auf SF11-Glas als Substrat deutlich schlechter als auf BK7-Glas. Selbst einige Nanometer dicke Haftsichten aus Chrom bzw. Niob zwischen Substrat und Goldfilm ergeben keine wesentliche Stabilisierung der Oberfläche. Stattdessen ziehen sie weitere Probleme, z. B. Festphasendiffusion bzw. Legierungsbildung zwischen Chrom und Gold, nach sich. Der Verzicht auf einen Haftvermittler macht dünne Goldfilme allerdings besonders empfindlich gegen Gasentwicklung (Wasserstoff- oder Sauerstoffentstehung), Oxidation und Reduktion der Goldoberfläche, aber auch gegen einfache Abscheidungs- und Auflösungsprozesse (vermutlich aufgrund der Veränderung der Oberflächenspannung infolge von Elektrostriktion und Inkommensurabilität aufgrund unterschiedlicher Gitterkonstanten), sowie thermische Belastungen (Tempern). Als geeignet hat sich eine ca. 40 nm dicke Schicht Siliziumnitrid (SiN_xH) als Haftgrund erwiesen.

3) Schließlich macht der Einsatz von hochbrechendem SF11-Glas auch den Einsatz einer hochbrechenden Immersionsflüssigkeit zum Herstellen des optischen Kontakts zwischen Halbzylinderlinse und Glasplättchen erforderlich, um störende Brechungen und Reflexionen zu vermeiden. Die Auswahl möglicher Flüssigkeiten beschränkt sich auf Diiodmethan, das im Verdacht steht, gesundheitsschädlich zu sein. Diiod-

methan besitzt zudem einen hohen Dampfdruck, der die Stabilität des optischen Kontakts und damit die Messzeit auf etwa eine Stunde begrenzt.

- Bei der verwendeten Sammellinse handelt es sich um eine einfache Plankonvexlinse, die keine Korrektur der sphärischen Aberration vorsieht und hierdurch eine gewisse Unschärfe des Fokus bedingt. Ferner lassen sich aufgrund der geringen Durchmesser der Sammel- und Halbzylinderlinse Brechungen beim Ein- und Austritt des Laserfächers nicht vollständig vermeiden. Beides trägt zu einem nicht-linearen Pixel-Winkel-Zusammenhang bei, der zudem sehr empfindlich auf kleine Korrekturen der Justierung reagiert. Die Justierblende ist daher nicht geeignet, den Pixel-Winkel-Zusammenhang festzulegen (► Abs. 3.4.1), erlaubt jedoch, grobe Verzerrungen zu vermeiden.
- Das Auftreten von Lasergranulation (Laser-Speckle) bzw. Interferenzphänomenen zieht die Notwendigkeit des beschriebenen Normierungsverfahrens bzw. die Verwendung relativer Reflektivitäten nach sich (► Abs. 3.3.1). Trotzdem nimmt die Qualität der Resonanzkurven (relative Reflektivitäten) – und damit auch die Genauigkeit der sich anschließenden Parametrisierung (► Abs. 3.4.2) – infolge einer zeitlichen Veränderung des Interferenzbilds auf dem Zeilendetektor (etwa infolge des Einsatzes leichtflüchtigen Diiodmethans als Immersionsflüssigkeit) mit zunehmender Messdauer ab.
- Die Grundjustierung der Justiervorrichtung, besonders hinsichtlich der Erfüllung der in Abschnitt 3.1.2 (2. Hälfte) genannten Bedingungen (z. B. Höhenjustierung), erweist sich als zeitaufwendig und schwierig.
- Gegenwärtig unterliegt die Herstellung gut definierter Oberflächen dünner Goldfilme auf hochbrechendem SF11-Glas noch merklichen Qualitätsschwankungen, im Rahmen dieser Arbeit konnte hier noch kein Optimum erzielt werden.
- Das Potenzial des als (Quasi-)Referenzelektrode verwendeten Platindrahts zeigt sich empfindlich gegenüber Wasserstoffentwicklung bei negativen Potenzialen.

4 Natriumdodecylsulfat

4.1 Einleitung

Tenside sind amphiphile Moleküle, die aus einer hydrophoben Kohlenwasserstoffkette („Schwanz“) und einer hydrophilen, polaren Endgruppe („Kopf“) bestehen. Je nach Eigenschaft dieser Kopfgruppe differenziert man zwischen nicht-ionischen, anionischen, kationischen und amphoteren, d. h. zwitterionischen, Tensiden. Während Tenside in wässrigen Lösungen in geringer Konzentration als solvatisierte Monomere vorliegen, kommt es bei höheren Konzentrationen – bei Überschreiten der so genannten kritischen Mizellkonzentration (CMC, engl. *critical micelle concentration*) – zu kolloidaler Mizellbildung. Bei dieser Art der Aggregatbildung grenzen sich die hydrophoben Kohlenwasserstoffteile durch Ausbildung von Mizellen mit hydrophobem Innerem und hydrophiler Oberfläche von Wasser als Lösungsmittel ab ^[73-75].

Darüber hinaus sind grenzflächenaktive Moleküle in der Lage, an Fest-Flüssig-Grenzflächen zu aggregieren. Hierbei ist eine Vielzahl unterschiedlicher Anordnungen von Tensidmolekülen bekannt: Einfach- und Doppelschichten, verzahnte Lagen, halbzyklindrische und -mizellare, zylindrische und mizellare Strukturen ^[73, 76-80]. Welche Struktur sich ausbildet, hängt im Wesentlichen von der molekularen Beschaffenheit des Tensids, z. B. der Länge der Kohlenwasserstoffkette sowie der Größe und Ladung der polaren Endgruppe ^[81-82], aber auch von der Hydrophobizität ^[83] und Ladung ^[76, 81, 84] der Oberfläche ab. Zudem spielen Ionenstärke und Art des Gegenions eine entscheidende Rolle ^[85].

Ein Nachweis von Oberflächenaggregaten sowie deren Strukturaufklärung erfolgt häufig mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl. *Atomic Force Microscopy*, bzw. SFM, engl. *Scanning Force Microscopy*) ^[32, 51, 82-83, 86-96], Rastertunnelmikroskopie (STM, engl. *Scanning Tunneling Microscopy*) ^[51] und / oder Neutronenreflektometrie (NR, engl. *Neutron Reflectometry*) ^[50, 97-98].

Auf die Vielzahl industrieller Anwendungsmöglichkeiten grenzflächenaktiver Stoffe soll im Folgenden nicht näher eingegangen werden. Im Fokus dieser Arbeit steht eine weitere Bedeutung von Tensiden: In der Forschung dienen üblicherweise Doppelschichten von Phospholipiden als gängiges Modell für Biomembranen^[99-101]. Aber auch Doppellagen einfacher Tenside, die an festen Oberflächen gebunden sind, eignen sich als einfaches Modellsystem komplexer biologischer Membranen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird mit Hilfe konventioneller Elektrochemie in Form von Zyklovoltammetrie oder Pulsvoltammetrie die Anordnung von Tensiden an einer Fest-Flüssig-Grenzfläche reversibel gesteuert und kontrolliert. Typischerweise wird hierbei die Flächenladungsdichte der als Arbeitselektrode (WE) dienenden Metalloberfläche im Bereich einiger $\frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$ variiert^[50-51, 84, 98], wodurch elektrische Felder der Größenordnung $10^9 \frac{\text{V}}{\text{m}}$ ^[97] erzeugt werden. Zum Vergleich: In natürlichen biologischen Membranen sind Lipide und Proteine regelmäßig statischen elektrischen Feldern der Größenordnung $10^7 - 10^8 \frac{\text{V}}{\text{m}}$ ^[102-103] ausgesetzt. Polare und / oder geladene Moleküle können mit diesen Feldern wechselwirken und so beispielsweise an der Grenzfläche adsorbieren, aber auch Phasenübergänge zwischen verschiedenen Adsorbatstrukturen können durch Variation des Potentials induziert werden (► Abs. 4.2). Oberflächenplasmonenresonanzmessungen bieten hiervon unabhängig die Möglichkeit, zeitgleich und mit hoher zeitlicher Auflösung kleinste (ladungsabhängige) Veränderungen an der Oberfläche zu beobachten. Als System wurde „Natriumdodecylsulfat-Lösung | Gold(111)“ ausgewählt, da dies ein vergleichsweise einfaches und gut untersuchtes Modellsystem darstellt, bei welchem sowohl der Ladungsfluss als auch die entsprechende Oberflächenbedeckung über einen weiten Potenzialbereich bekannt ist^[50-51, 76, 78, 81, 91, 97].

Natriumdodecylsulfat (SDS, engl. *sodium dodecyl sulfate*), oftmals auch mit seinem Trivialnamen Natriumlaurylsulfat bezeichnet, ist das Natriumsalz des Schwefelsäuredodecylesters, d. h. ein anionisches Tensid. Hierbei handelt es sich um einen farblosen, kristallinen Feststoff^[104], der sich mit $150 \frac{\text{g}}{\text{L}}$ (20 °C) gut in Wasser löst^[61], wobei sich oberhalb einer Konzentration von $2,3 \frac{\text{g}}{\text{L}}$ (25 °C) Mizellen ausbilden (CMC: 7,8 – 8,2 mM^[51, 78, 105-107]).

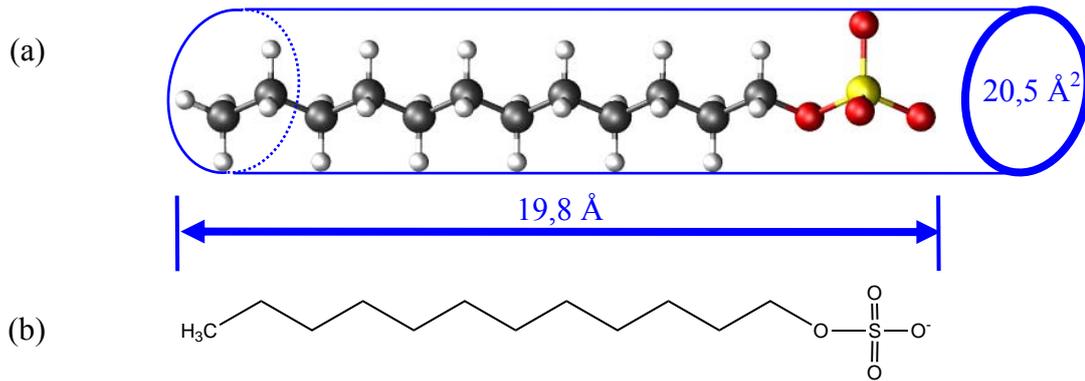


Abbildung 4.1

(a) Strukturmodell und (b) Lewisformel des Dodecylsulfat-Anions in „all-trans“-Konformation ^[50, 97].

4.2 Potenzialabhängige Ad- und Desorption von Dodecylsulfat an Gold(111)-Oberflächen

Bereits seit Ende der 1990er Jahre beschäftigt sich die Arbeitsgruppe um Jacek Lipkowski* mit dem System „Natriumdodecylsulfat-Lösung | Gold(111)“. Durch Kombination klassischer elektrochemischer Methoden, wie z. B. Zyklovoltammetrie (CV), Wechselstromvoltammetrie (ACV, engl. *Alternating Current Voltammetry*) und Chronocoulometrie (CC), mit in-situ Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskopie (AFM und STM) sowie Neutronenreflektometrie (NR) konnte bislang das im Folgenden anhand eines CV beschriebene Modell der potenzialgesteuerten Ad- und Desorption von Dodecylsulfat an Gold(111)-Oberflächen gewonnen werden ^[50-51, 97].

Abbildung 4.2 zeigt das CV einer nicht-sauerstofffreien 16 mM SDS-Lösung an einer 50 nm dicken Gold(111)-Oberfläche als Arbeitselektrode (WE) unter Verwendung von Platin als Referenzelektrode (RE). Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Potentialskala anhand des Adsorptions- / Desorptions-Peak-Paars des Phasenübergangs von halbzyklindrischer und kompakter Struktur (b + f) auf die gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE, engl. *saturated calomel electrode*) als RE übertragen. Diese dient als Basis sämtlicher Potenzialangaben.

Da sowohl SDS-Lösungen mit 32 mM als auch unterhalb der CMC das gleiche elektrochemische Verhalten aufweisen ^[50-51], kann das Aussehen des CV als charakteristisch bezeichnet werden.

* Universität Guelph, Kanada, Institut für Chemie und Biochemie

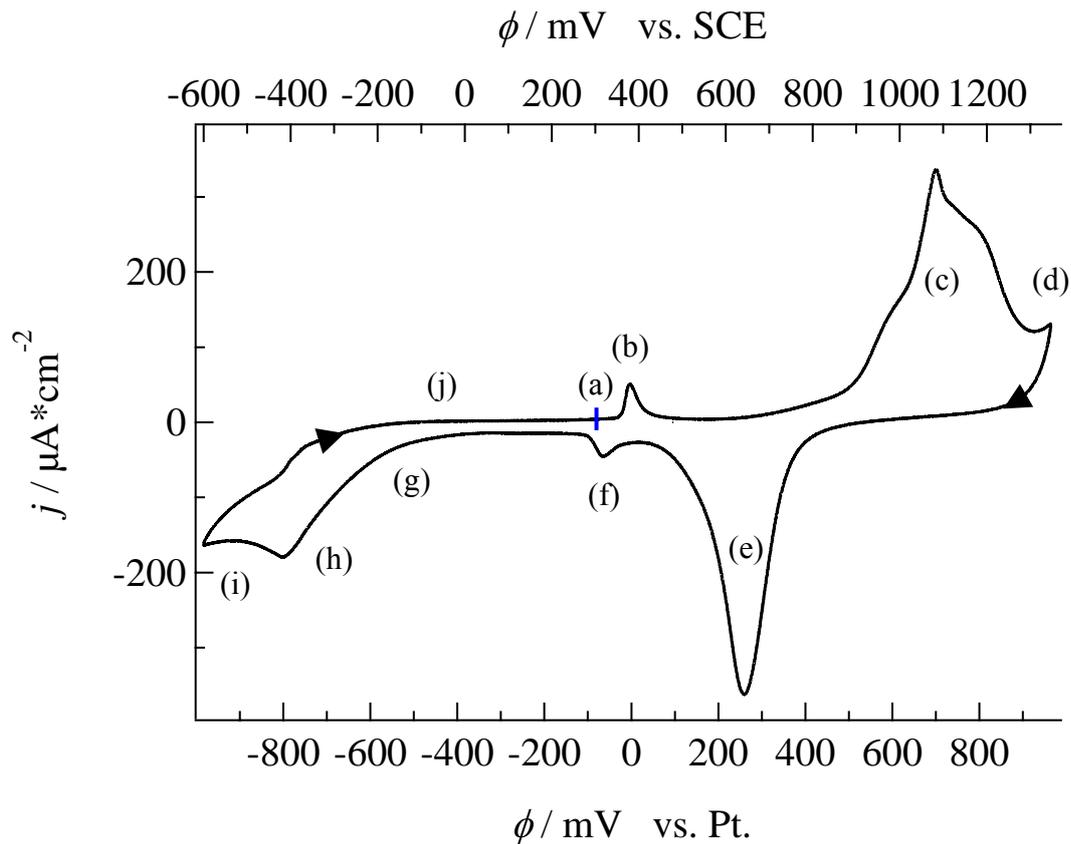


Abbildung 4.2

Zyklovoltammogramm eines 50 nm dicken Goldfilms mit (111)-Oberfläche in 16 mM SDS-Lösung. Die Spannungsrampe startete bei +300 mV vs. SCE mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von $50 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$ in positiver Potenzialrichtung.

Halbzylindrische Struktur

Die Aufnahme des CV beginnt in der Nähe des offenen Zellpotenzials (OCP) bei ca. +300 mV (a) und verläuft mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $50 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$ zunächst in positiver Potenzialrichtung. Bei diesem Ausgangspotenzial sind bereits Dodecylsulfat-Ionen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche zwischen der Gold-Arbeits Elektrode und der SDS-Lösung in halbzylindrischer Struktur (Phase I) adsorbiert.

Mit Hilfe von AFM und STM konnte gezeigt werden, dass adsorbierte Dodecylsulfat-Ionen in diesem Potenzialbereich eine weit reichende, zweidimensionale Struktur in Form periodischer Streifen annehmen (Domänen $> 1000 \times 1000 \text{ \AA}^{[51]}$). Ferner konnte die Größe einer (Adsorbat-)Einheitszelle (EZ) dieser Gitteranordnung bestimmt werden. Sie schließt mit einer Länge von 44 \AA und einer Breite von 5 \AA unter einem Winkel von 70° eine Fläche von $206 \text{ \AA}^2 \text{ ein}^{[51]}$. Zusammen mit der aus chronocoulometrischen Daten abgeleiteten Gibbs'schen Oberflächenexzesskonzentration von $4,0 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2}$

($\approx 2,4 \cdot 10^{14} \frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^2}$)^[50] (17 % einer Monolage Gold) folgt, dass jede EZ insgesamt fünf Dodecylsulfat-Ionen beherbergen muss^[50]. Da die Länge einer EZ mit 44 Å dem Durchmesser von SDS-Mizellen in Lösung ähnelt^[51], ergab sich folgende Vorstellung: Jede EZ beinhaltet zwei flach auf der Oberfläche liegende Dodecylsulfat-Ionen, die mit ihren zueinander gerichteten, jedoch beweglichen Kohlenwasserstoffketten entlang der Längsachse der EZ ausgerichtet und nur über ihre nach außen liegenden Sulfat-Gruppen auf der Oberfläche fixiert sind. Die verbleibenden drei Ionen der EZ werden als schräg bzw. senkrecht darüber stehend, ebenfalls mit ihrem hydrophoben Teil ins Zellinnere gekehrt, angenommen, so dass sich insgesamt eine halbzyklindrische Struktur ergibt^[50-51].

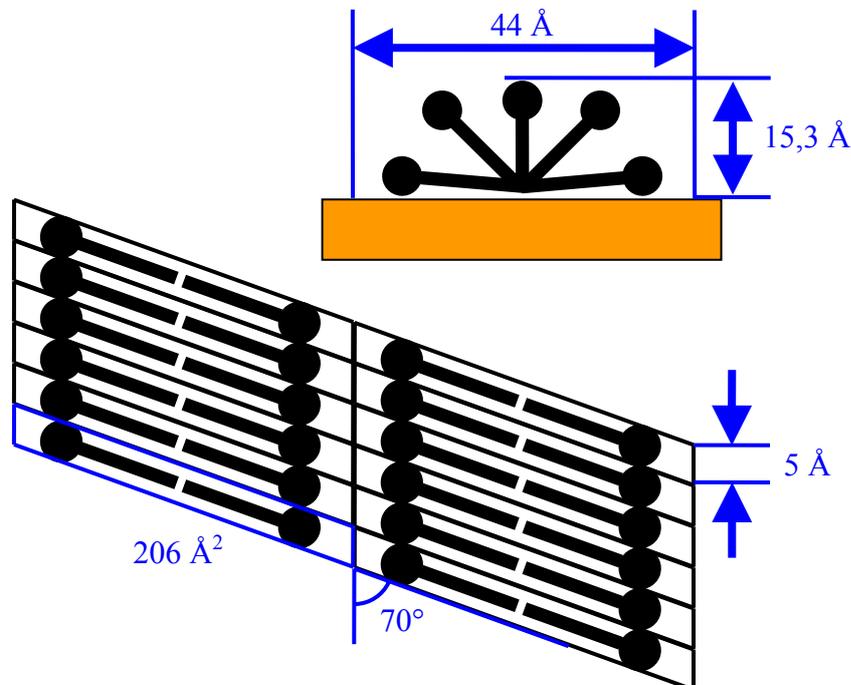


Abbildung 4.3

Modell der halbzyklindrischen Adsorptionsstruktur von Dodecylsulfat an Gold(111)-Oberflächen nach J. Lipkowski et al.^[50-51]. Dargestellt ist sowohl die in einer Einheitszelle (blau) vorherrschende Nahstruktur (oben) als auch die sich ausbildende Fernordnung (unten).

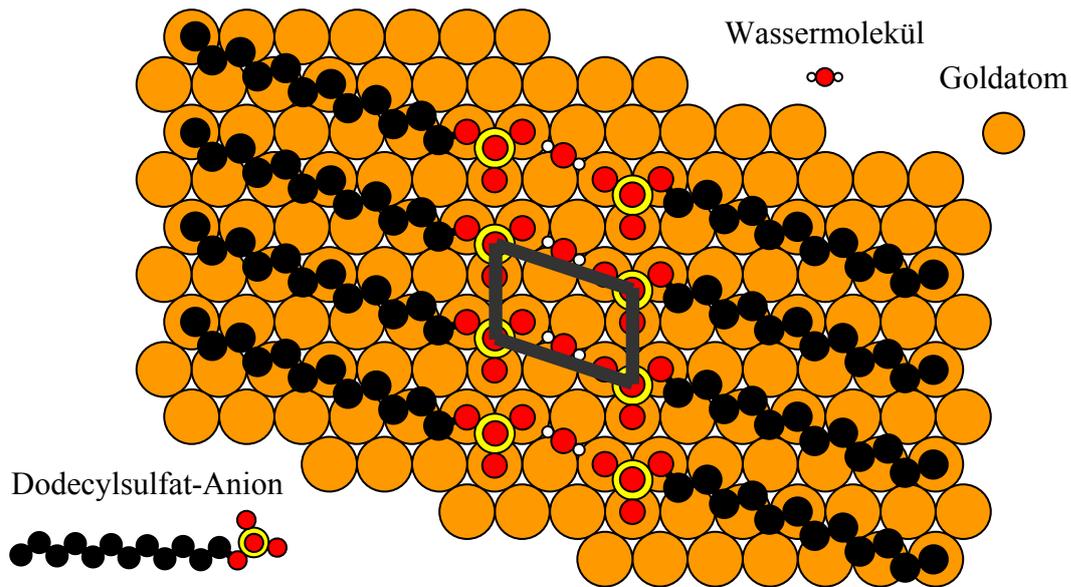


Abbildung 4.4

Modell der halbzyklrischen Adsorptionsstruktur von Dodecylsulfat an Gold(111)-Oberflächen nach J. Lipkowski et al. ^[50-51]. Dargestellt ist die sich ausbildende Fernordnung, in welcher Sulfat-Gruppen in Form einer $\sqrt{3} \times \sqrt{7}$ -Struktur über Wasserstoffbrückenbindungen mit Wassermolekülen miteinander verknüpft sind.

Die zellübergreifende Strukturordnung ergibt sich durch die weit reichenden Wechselwirkungen der Sulfat-Gruppen ^[51]:

Die Sulfat-Gruppen vierer direkt auf der Metalloberfläche aufliegender Dodecylsulfat-Ionen aus vier benachbarten EZ sind in charakteristischer $\sqrt{3} \times \sqrt{7}$ -Struktur angeordnet, wobei die Sulfat-Gruppen in $\sqrt{7}$ -Richtung über Wasserstoffbrückenbindungen zu je einem Wassermolekül miteinander verbunden sind ^[3, 6, 51]. Die Lage der Sulfat-Gruppen gleicht also der Sulfat-Adsorption auf Metall(111)-Oberflächen ^[1-3, 5, 7, 9-10, 12, 51, 108-117].

Die effektive Dicke der halbzyklrischen Dodecylsulfat-Struktur wurde mittels NR zu $15,3 \text{ \AA}$ ^[50, 97] bestimmt – zwar variiert diese Angabe geringfügig in Abhängigkeit von der Oberflächenladung, sie steht jedoch im Einklang mit den Ergebnissen ellipsometrischer Bestimmungen ^[118].

Kompakte Struktur

Lädt man die Fest-Flüssig-Grenzfläche weiter positiv auf, so kommt es im Bereich von +350 mV und +500 mV (b) durch Adsorption weiterer Dodecylsulfat-Anionen zur Umordnung der beschriebenen halbzyklindrischen Struktur – das mittels AFM und STM beobachtete Streifenmuster verschwindet^[51] – und eine kompakte Struktur (Phase II) bildet sich aus. Trotz einer Verdoppelung der Gibbs'schen Oberflächenexzesskonzentration auf $8,1 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2}$ ($\approx 4,9 \cdot 10^{14} \frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^2}$)^[50] (35 % einer Monolage Gold) ist die mit Hilfe von NR bestimmte effektive Schichtdicke von $20,5 \text{ \AA}$ ^[50] nur 34 % dicker als die der halbzyklindrischen Phase und liegt damit in der Größenordnung der Länge eines Dodecylsulfat-Ions (ca. $19,8 \text{ \AA}$ ^[50]). Aufgrund der geometrischen Daten sowie der niedrigen gemessenen Flächenladungsdichten (vollständige Adsorption bereits bei $\sim 40 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$ ^[51, 97], dies entspricht nach dem Faraday'schen Gesetz nur ca. der Hälfte der Teilchen!) wurde folgendes Bild entwickelt:

Alle adsorbierten Dodecylsulfat-Ionen richten sich senkrecht zur Grenzfläche aus, wobei die eine Hälfte der Moleküle mit ihren negativen Sulfat-Gruppen zur Elektrode / Metalloberfläche, die andere Hälfte dazwischen „verzahnt“ zum Elektrolyt hin ausgerichtet ist^[50]. Für jedes Molekül verbleibt somit eine Fläche von $20,5 \text{ \AA}^2$, die in etwa der Querschnittsfläche der Kohlenwasserstoffkette entspricht^[97]. Eine solch dichte Packung negativ geladener Teilchen wird nur dadurch ermöglicht, dass die anionischen, polaren Teile der Dodecylsulfat-Ionen teilweise durch die positive Ladung des Metalls bzw. durch die positiven Gegenionen im diffusen Teil der Doppelschicht abgeschirmt und deren Ladung kompensiert werden^[50]. Ferner stabilisieren Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Kohlenwasserstoffketten die Struktur^[50].

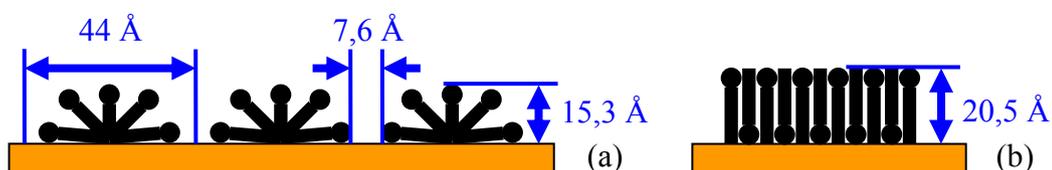


Abbildung 4.5

Modellvorstellungen der beiden potenzialabhängigen Adsorptionsstrukturen von Dodecylsulfat an Gold(111)-Oberflächen nach J. Lipkowski et al.^[50-51]: (a) halbzyklindrische (Phase I) und (b) kompakte (Phase II) Struktur.

Neuste Untersuchungen mittels Infrarot-Spektroskopie (IR) deuten an, dass die Dodecylsulfat-Ionen in unterschiedlichen Konformationen (nicht in „all-trans“-Konformation) vorliegen^[81].

Bei positiveren Potenzialen, etwa im Bereich von +900 mV bis +1300 mV, kommt es zur Oxidation der obersten Goldschicht (relatives Maximum bei ca. +1100 mV) (c), bei noch positiverem Potenzial zur Entstehung von Sauerstoff an der WE (d). Nach Umkehr des Potenzialverlaufs kommt es im Bereich von +850 mV bis +450 mV (e) zunächst zur Reduktion der Goldoberfläche, im Potenzialbereich zwischen +430 mV und +280 mV desorbieren rund die Hälfte der Dodecylsulfat-Teilchen unter Umwandlung der kompakten Struktur zurück in die halbzyklindrische Struktur (f).

Vollständige Desorption

Ab einem Potenzial von etwa -100 mV kommt es schließlich zur vollständigen Desorption (Phase 0) der Dodecylsulfat-Anionen (g), d. h. alle Teilchen gehen vollständig in Lösung, wobei sich – je nach Konzentration (► Abs. 4.1) – Mizellen ausbilden.

AFM-Aufnahmen zeigten, dass die Desorption über nanometer-große „Tropfen“ (engl. *nanodroplets*) erfolgt^[51]. Der entsprechende Peak (relatives Minimum bei ca. -420 mV) zeigt eine deutliche Unschärfe und wird zudem von Sauerstoffreduktion und der beginnenden Wasserstoffentwicklung an der WE überlagert (h) – (i).

Nach erneuter Potenzialumkehr kommt es über einen breiten, nicht klar zu erkennenden Potenzialbereich zur Adsorption von Dodecylsulfat-Ionen unter Anordnung in halbzyklindrischer Struktur (j), schließlich erreicht man das Ausgangspotenzial.

In den folgenden Experimenten wird das Potenzial nur im Bereich des Phasenübergangs von halbzyklindrischer zur kompakten Struktur variiert (► Abb. 4.9) und Wasserstoffentwicklung und Goldoxidation zwecks Schonung der RE bzw. WE vermieden (► Abs. 3.5). Aufgrund der Überlagerung des Prozesses der vollständigen Desorption bzw. der ersten Adsorption von Dodecylsulfat-Ionen unter Ausbildung der halbzyklindrischen Struktur mit der Wasserstoffentstehung konnte diese nicht weiter untersucht werden.

4.3 Adsorptionszustände von Dodecylsulfat an Gold(111)- Oberflächen bei ausgewählten statischen Potenzialen

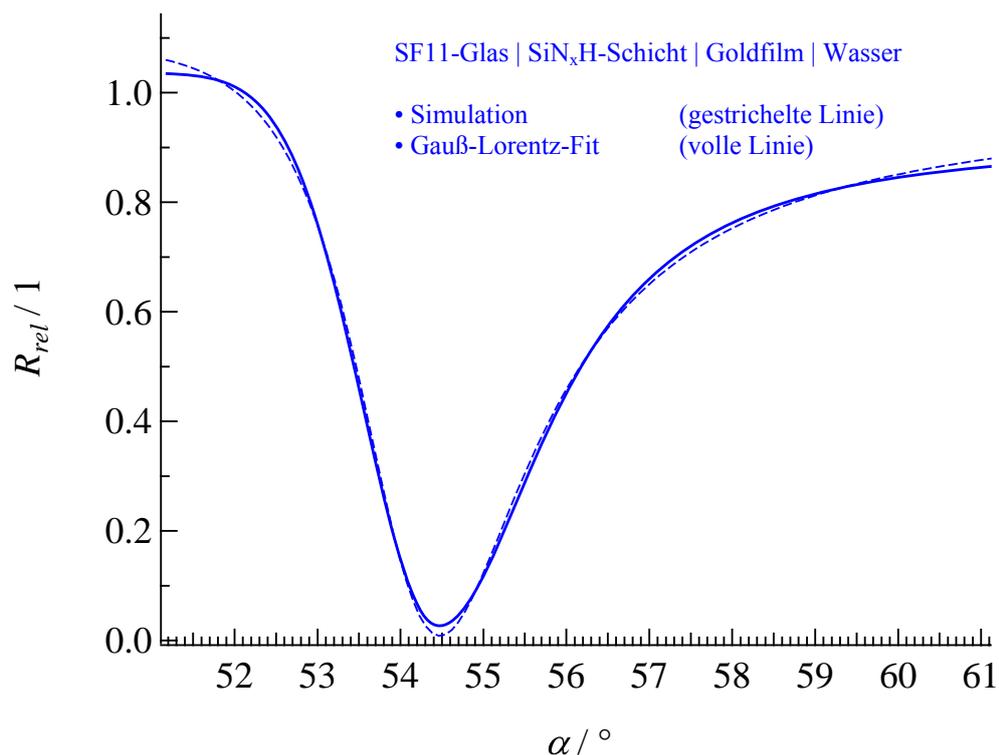
Alle im Folgenden vorgestellten Ergebnisse wurden gemäß der Abschnitte 3.3 und 3.4 aus dem System „Natriumdodecylsulfat-Lösung (16 mM) | Gold(111)“ gewonnen.

Den in diesem Abschnitt aufgeführten Experimenten lagen folgende Zielsetzungen zugrunde:

- Charakterisierung der Oberflächenplasmonenresonanz des Systems „SF11-Glas | Goldfilm (50 nm, (111)-Oberfläche) | Dodecylsulfat-Adsorbatschicht | SDS-Lösung (16 mM)“ für die in Abschnitt 4.2 vorgestellte halbzyklindrische und kompakte Dodecylsulfat-Adsorbatschichtstruktur.
- Bestimmung der optischen Eigenschaften der halbzyklindrischen und kompakten Dodecylsulfat-Adsorbatschicht.
- Überprüfung, ob die Ergebnisse im Rahmen eines Mehrphasenmodells und eines theoretischen Berechnungsansatzes nach Maxwell Garnett im Einklang mit den bestehenden Modellvorstellungen zu halbzyklindrischer und kompakter Dodecylsulfat-Adsorbatschichtstruktur sind.

4.3.1 Kalibrierung

Abbildung 4.6 zeigt die zur Kalibrierung der folgenden Messungen mittels *IGOR Pro* unter Anwendung des Mehrphasenmodells simulierte Resonanzkurve, die dem normierten System „SF11-Glas | Goldfilm | Wasser“ entspricht. Als Basis hierfür dienten die in Tabelle 4.1 aufgeführten Daten (► Abs. 2.4.4, 3.3.1 und 3.4.1). Da die hierin aufgeführte 40 nm dicke Siliziumnitrid-Schicht (Phase 1), wie unabhängige Berechnungen mittels Mehrphasenmodell zeigten, keinen nennenswerten Einfluss auf Aussehen und Lage der Resonanzkurve hat, wurde diese im Folgenden zur Vereinfachung des Systems vernachlässigt. Abbildung 4.6 zeigt außerdem den durchgeführten Gauß-Lorentz-Fit, mit dessen Hilfe sich die simulierte Resonanzkurve durch die in Tabelle 4.2 aufgeführten Parameter beschreiben lässt (► Abs. 3.4.2).

**Abbildung 4.6**

Darstellung der zur Kalibrierung mit Hilfe von *IGOR Pro* unter Verwendung des Mehrphasenmodells simulierten Resonanzkurve (► Abs. 2.4.4 und 3.4.1, Abb. 3.15 und 3.16), die auf Basis der in Tabelle 4.1 aufgeführten Daten berechnet wurde (gestrichelte Linie), sowie eines durchgeführten Gauß-Lorentz-Fits (volle Linie) (► Abs. 3.4.2), dessen Ergebnisse in Tabelle 4.2 zusammengefasst sind.

Tabelle 4.1

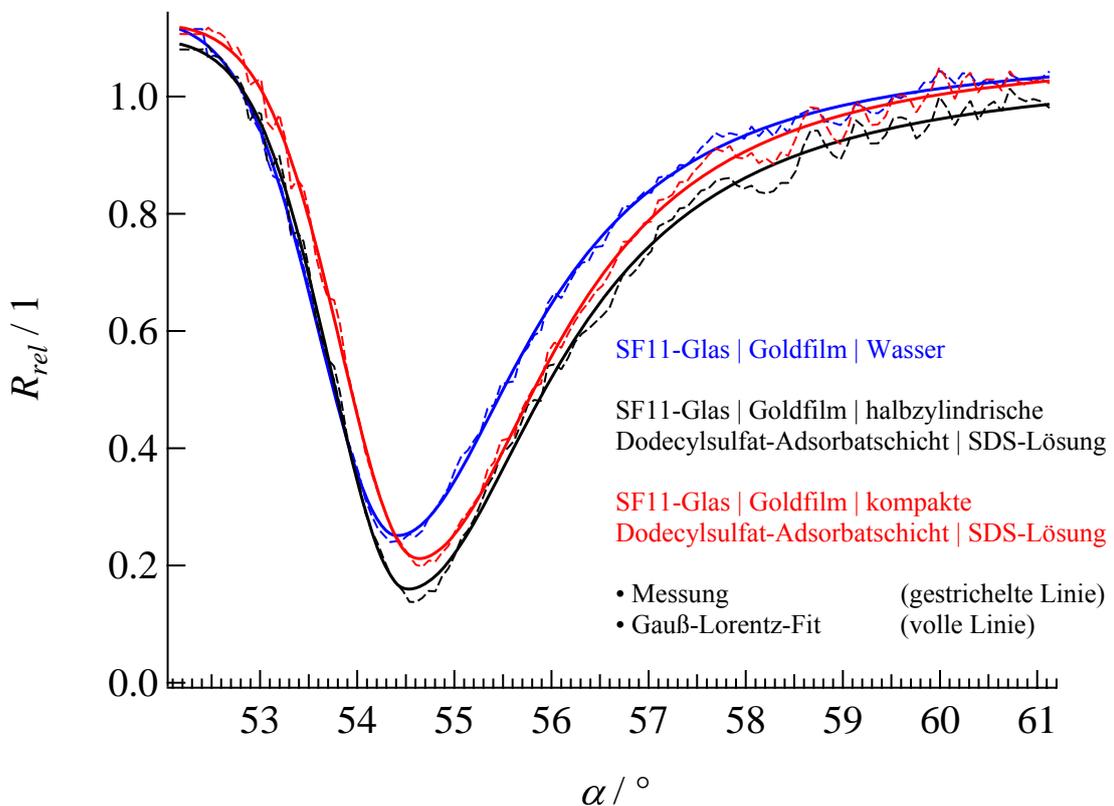
Übersicht der in die Berechnung der Kalibrier-Resonanzkurve (► Abb. 4.6) eingehenden Daten. Hierbei bezieht sich der Ausdruck „Phase“ auf das in Abschnitt 2.4.4 vorgestellte Mehrphasenmodell, die Begriffe „Zähler“ und „Nenner“ auf das in den Abschnitten 3.3.1 und 3.4.1 beschriebene Normierungsverfahren.

Allgemeines			$\lambda = 632,8 \text{ nm}, \quad 51,2^\circ \leq \alpha \leq 61,1^\circ$	
Phase 0	Zähler	SF11-Glas	<i>semiinfini</i>	$n_0 = 1,7786$ ^[61]
	Nenner			
Phase 1	Zähler	SiN _x H-Schicht	$d_1 = 40 \text{ nm}$	$n_1 = 2,0105$ ^[61]
	Nenner			
Phase 2	Zähler	Goldfilm	$d_2 = 50 \text{ nm}$	$\varepsilon_2 = -11,73 + i \cdot 1,26$ ^[35, 62-63]
	Nenner			
Phase 3	Zähler	Wasser	<i>semiinfini</i>	$n_3 = 1,33211$ ^[64]
	Nenner	Luft		

Tabelle 4.2

Übersichtstabelle der Parameter, welche die simulierte Resonanzkurve wiedergeben (► Abb. 4.6).

$\chi^2 / 1$	0,0156		
$\alpha_{min} / ^\circ$	$54,457^\circ \pm 0,010^\circ$	$R_{rel,G,0} / 1$	$1,0363 \pm 0,0034$
$b_{1/2,G} / ^\circ$	$2,131^\circ \pm 0,025^\circ$	$h_G / 1$	$1,0096 \pm 0,0044$
$b_{1/2,L} / ^\circ$	$3,222^\circ \pm 0,041^\circ$	$h_L / 1$	$0,8877 \pm 0,0037$
$b_{1/2} / ^\circ$	$2,676^\circ \pm 0,024^\circ$	$R_{rel,min} / 1$	$0,0267 \pm 0,0055$

**Abbildung 4.7**

Gegenüberstellung folgender zu Beginn der elektrochemischen Experimente erhaltener, normierter (► Abs. 3.3.1) und kalibrierter (► Abs. 3.4.1) Resonanzkurven: System „SF11-Glas | Goldfilm | Wasser“ (Kalibriermessung, blau gestrichelte Linie), „SF11-Glas | Goldfilm (+180 mV vs. SCE bzw. ~ -200 mV vs. Pt) | Dodecylsulfat-Adsorbatschicht in halbzylindrischer Struktur (Phase I) | SDS-Lösung (16 mM)“ (schwarz gestrichelte Linie) und „SF11-Glas | Goldfilm (+580 mV vs. SCE bzw. $\sim +200$ mV vs. Pt) | Dodecylsulfat-Adsorbatschicht in kompakter Struktur (Phase II) | SDS-Lösung (16 mM)“ (rot gestrichelte Linie) sowie die entsprechenden Kurven der Gauß-Lorentz-Fits (volle Linien) (► Abs. 3.4.2).

Tabelle 4.3

Vergleichstabelle der aus Messungen zu Versuchsbeginn und -ende gemittelten Parameter, welche die normierten und kalibrierten Elektrolytmessungen mit halbzyklrischer (Phase I) und kompakter (Phase II) Adsorbatschicht beschreiben (► Abs. 3.4.2), sowie deren absolute Fehler (Berücksichtigung der Fitroutine sowie der Kalibrierfunktion). Zum Vergleich die Werte der Kalibriermessung (Wasser).

System	$\chi^2 / ^\circ$	$\alpha_{min} / ^\circ$	$R_{rel,min} / 1$	$b_{1/2} / ^\circ$
halbzyklrische Dodecylsulfat- Adsorbatschicht	0,0707	54,532° ± 0,036°	0,1792 ± 0,0105	2,689° ± 0,058°
kompakte Dodecylsulfat- Adsorbatschicht	0,0697	54,631° ± 0,037°	0,2125 ± 0,0099	2,647° ± 0,057°
Wasser	0,0217	54,424° ± 0,046°	0,2503 ± 0,0101	2,633° ± 0,066°

Entsprechend Abschnitt 3.4.1 wird der simulierten Resonanzkurve (► Abb. 4.6) im Folgenden die experimentelle Resonanzkurve (► Abb. 4.7) gegenübergestellt (► Abb. 3.17).

Abbildung 4.7 zeigt in blau die der Simulation entsprechende, normierte und kalibrierte, experimentell gewonnene Resonanzkurve mit Wasser (Kalibriermessung), die über den in Tabelle 4.3 aufgeführten Satz an Parametern beschrieben werden kann (► Abs. 3.3.1, 3.4.1 und 3.4.2, Abb. 3.10, 3.12, 3.15 bis 3.17).

4.3.2 Charakterisierung der Oberflächenplasmonenresonanz von halbzyklrischer und kompakter Dodecylsulfat-Adsorbatstruktur

Nach erster Charakterisierung des vorliegenden Systems „Natriumdodecylsulfat-Lösung (16 mM) | Gold(111)“ mittels Zyklovoltammetrie (CV) (► Abs. 4.4) wurde das Potenzial der Goldoberfläche zunächst auf +580 mV vs. SCE (~ +200 mV vs. Pt) geregelt, wodurch Dodecylsulfat-Ionen in kompakter Struktur an der Oberfläche adsorbierten. Nach Aufnahme der entsprechenden Resonanzkurve (Elektrolytmessungen) wurde das Potenzial auf +180 mV vs. SCE (~ -200 mV vs. Pt) eingestellt, wodurch rund die Hälfte der zuvor adsorbierten Dodecylsulfat-Teilchen wieder desorbierten und sich die halbzyklrische Struktur ausbildete, und ebenfalls eine Messung gemacht (► Abb. 4.7).

Nach Abschluss sämtlicher elektrochemischer Experimente und der damit induzierten Prozesse (z. B. Ad- und Desorption von Teilchen an der Metalloberfläche, Oxidation und Reduktion der Arbeitselektrode, evtl. Gasentwicklung), welche die Goldoberfläche beanspruchen, wurden die oben genannten Aufzeichnungen wiederholt und die beiden Ergebnisse (zu Versuchsbeginn und -ende) jeder Phase gemittelt. Tabelle 4.3 gibt eine Übersicht über die entsprechend gewonnenen Parameter und deren Fehler, die sich aus der Fitroutine ergeben.

Zusammenfassend lassen sich folgende Aussagen treffen:

- In Abbildung 4.7 fällt auf, dass es in den Randbereichen der Resonanzkurven sowie an den Minima zu auffälligen Abweichungen in Form einer stärkeren Streuung zwischen den Messungen und den Gauß-Lorentz-Fits kommt. Diese zeigen jedoch kaum Auswirkungen auf die gute Bestimmbarkeit der Resonanzminima, die im Wesentlichen durch die Bereiche der Flanken bestimmt werden. Die entsprechenden Fehler der Fitroutine liegen im Bereich weniger Hundertstel Grad (► Tab. 4.3).
- Auch die Abweichungen der Absolutpositionen der Resonanzminima zwischen den berechneten und gemessenen Resonanzkurven liegen in der Größenordnung weniger Hundertstel Grad: So ergibt sich z. B. für die Kalibrierung mit Wasser ein theoretisches Minimum bei $54,457^\circ$ (► Tab. 4.2), im Experiment von $54,424^\circ$ (► Tab. 4.3). Diese Differenz ist ein Maß für die Qualität der Kalibrierung, welche sich aus der vollständigen Resonanzkurve ergibt.
- Bedeutsamer als die absoluten Positionen der Resonanzminima sind jedoch ihre relativen Lagen zueinander sowie deren gute Reproduzierbarkeit innerhalb eines Experiments. Oftmals lassen sich die Resonanzminima mit einer Präzision genauer als ein Hundertstel Grad wiedergeben: So ergibt sich z. B. für das Resonanzminimum der halbzyllindrischen Dodecylsulfat-Adsorbatstruktur zu Versuchsbeginn ein Winkel von $54,533^\circ$, nach Abschluss aller elektrochemischen Experimente ein Wert von $54,531^\circ$. Die Differenz beträgt somit $0,002^\circ$ und kann daher vernachlässigt werden.
- Die Winkellagen der Resonanzminima α_{min} von Wasser, halbzyllindrischer und kompakter Dodecylsulfat-Adsorbatstruktur zeigen mit Werten von $54,424^\circ$, $54,532^\circ$ und $54,631^\circ$ nahezu äquidistante Winkelabstände $\Delta\alpha_{min}$ der Größenordnung von einem Zehntel Grad.

- Die relativen Reflektivitäten am Resonanzminimum $R_{rel,min}$ stellen den Fitparameter mit der geringsten Aussagekraft dar:

Während die in den Randbereichen der Resonanzkurven auftretenden Abweichungen zwischen den Messungen und den Gauß-Lorentz-Fits sich kaum auf die Winkellagen der Resonanzminima α_{min} auswirken, zeigen diese einen deutlich stärkeren Effekt auf die dazugehörigen relativen Reflektivitäten $R_{rel,min}$. Die von der Fitroutine angegebenen Fehler liegen im Bereich von 5 – 10 % der Angaben (► Tab. 4.3), die Reproduzierbarkeit der Daten unterliegt Schwankungen von bis zu 25 %.

Ferner zeigen die Minima der berechneten und experimentellen Resonanzkurven starke Unterschiede, die in apparativen Gegebenheiten (z. B. nicht-ideale Polarisation des Lichts etc.) begründet sind: So ergibt sich z. B. für die Kalibrierung mit Wasser ein theoretisches Minimum von 2,67 % (► Tab. 4.2), im Experiment jedoch von 25,03 % (► Tab. 4.3).

- Während die relative Reflektivität $R_{rel,min}$ bei Wasser nur auf 25,03 % abfällt, liegen die Minima für die halbzyklindrische (17,92 %) und kompakte (21,25 %) Dodecylsulfat-Adsorbatstruktur bei geringeren Intensitäten.
- Die Halbwertsbreiten $b_{1/2}$ werden durch die Fitroutine mit einem Fehler von einigen Hundertstel Grad angegeben (► Tab. 4.3).
- In der Größenordnung einiger Hundertstel Grad liegen auch die Abweichungen der Halbwertsbreiten $b_{1/2}$ zwischen den berechneten und gemessenen Resonanzkurven: So beträgt z. B. die Halbwertsbreite $b_{1/2}$ für die Kalibrierung mit Wasser in der Simulation 2,676° (► Tab. 4.2), im Experiment 2,633° (► Tab. 4.3).
- Schließlich liegt die Reproduzierbarkeit der Messungen ebenso im Bereich einiger Hundertstel Grad: So ergibt sich z. B. für die Halbwertsbreite der halbzyklindrischen Dodecylsulfat-Adsorbatstruktur zu Versuchsbeginn ein Wert von 2,737°, nach Abschluss aller elektrochemischen Experimente 2,642° – und somit eine Abweichung von 0,048°.
- Die Halbwertsbreiten $b_{1/2}$ der Systeme unterscheiden sich um wenige Hundertstel Grad, wobei Wasser mit 2,633° die geringste Halbwertsbreite aufweist und die kompakte Dodecylsulfat-Adsorbatstruktur (2,647°) diesem Wert näher kommt als die halbzyklindrische Struktur (2,689°).

4.3.3 Interpretation der Oberflächenplasmonenresonanz von halbzyklindrischer und kompakter Dodecylsulfat-Adsorbatsstruktur

Unter Verwendung der eben vorgestellten experimentellen Resonanzkurven wurden nun optische Eigenschaften der halbzyklindrischen und kompakten Dodecylsulfat-Adsorbatschicht abgeleitet. Hierzu wurde ein Mehrphasenmodell mit vier Phasen auf Basis der jeweiligen bestehenden Modellvorstellungen der Adsorption von Dodecylsulfat an Gold(111)-Oberflächen (► Abs. 2.4.4 und 4.2) aufgestellt.

Wie in Tabelle 4.4 gezeigt, wurden sowohl für SF11-Glas (Phase 0), Goldfilm (Phase 1) als auch für Luft (Phase 3, Nenner) die bereits zur Berechnung der Kalibrierkurve verwendeten Größen eingesetzt (► Tab. 4.1).

Tabelle 4.4

Übersicht der zur Herleitung der optischen Daten der Dodecylsulfat-Adsorbatschichten durch Anpassen eines Mehrphasenmodells (► Abs. 2.4.4) an die experimentellen Resonanzkurven verwendeten Phasendicken und Brechungsindizes. Auch hier beziehen sich die Begriffe „Zähler“ und „Nenner“ auf das in Abschnitt 3 eingeführte Normierungsverfahren.

Allgemeines			$\lambda = 632,8 \text{ nm}, \quad 128 \text{ Datenpunkte}$	
Phase 0	Zähler	SF11-Glas	<i>semiinfinit</i>	$n_0 = 1,7786$ ^[61]
	Nenner			
Phase 1	Zähler	Goldfilm	$d_1 = 50 \text{ nm}$	$\varepsilon_1 = -11,73 + i \cdot 1,26$ ^[35, 62-63]
	Nenner			
Phase 2	Zähler	halbzyklindrische Dodecylsulfat-Adsorbatschicht	$d_2 = 1,53 \text{ nm}$ ^[50, 97]	-
	Zähler	kompakte Dodecylsulfat-Adsorbatschicht	$d_2 = 2,05 \text{ nm}$ ^[50]	-
	Nenner	-	-	-
Phase 3	Zähler	SDS-Lösung	<i>semiinfinit</i>	$n_3 = 1,3332$
	Nenner	Luft		$n_3 = 1,00027657$ ^[64]

Ferner wurde der refraktometrisch zu $n_D^{22^\circ\text{C}} = 1,3332$ bestimmte Brechungsindex einer 16 mM SDS-Lösung für das semi-infinite Elektrolyt-Medium (Phase 3, Zähler) und die mittels Neutronenreflektometrie bestimmte Schichtdicke der Adsorbatschicht (Phase 2, Zähler) – 15,3 Å^[50, 97] bei halbzyklindrischer, 20,5 Å^[50] bei kompakter Struktur – verwendet. Wie Abbildung 4.8 zeigt, haben eventuell mögliche Abweichungen dieser Schichtdickenangaben im Bereich einiger Zehntel Ångström keinen wesentlichen Einfluss auf das System und konnten daher vernachlässigt werden. Die optischen Eigenschaften (d. h. Brechungsindizes) der Dodecylsulfat-Adsorbatschicht wurden als offene Fitparameter definiert und an den entsprechenden Datensatz angepasst.

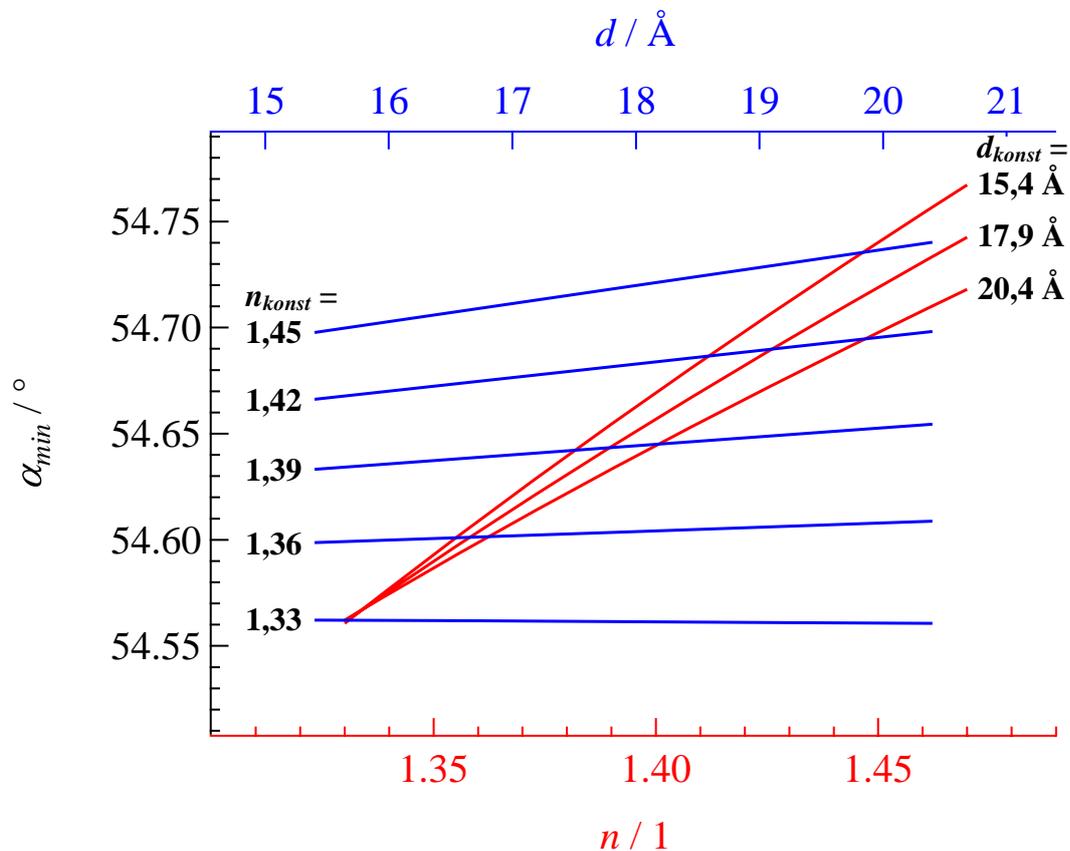


Abbildung 4.8

Vergleich des Einflusses der Phasendicke d (blau) und des Brechungsindex n (rot) der Adsorbatschicht des Systems „SF11-Glas | Goldfilm | Adsorbatschicht | SDS-Lösung“ (Wellenlänge $\lambda = 632,8 \text{ nm}$, SF11-Glas: $n = 1,7786$ ^[61], Goldschicht: $\varepsilon = -11,73 + i \cdot 1,26$ ^[35, 62-63] und $d = 50 \text{ nm}$, SDS-Lösung: $n = 1,3332$, Luft: $n = 1,00027657$ ^[64]) auf die Winkellage des Resonanzminimums α_{min} . Während eine Variation der Phasendicke d bei konstantem Brechungsindex n (blau) auf den Resonanzwinkel α_{min} nur einen Einfluss im Bereich weniger Hundertstel Grad zeigt, ist der Einfluss einer Veränderung des Brechungsindex n bei konstanter Phasendicke d (rot) in der Größenordnung einiger Zehntel Grad und damit deutlich stärker.

Die aus dem Fit abgeleiteten Brechungsindizes betragen im Fall der halbzyklindrischen Dodecylsulfat-Adsorbatstruktur $n = 1,399 \pm 0,005$, im Fall der kompakten Struktur $n = 1,429 \pm 0,006$.

Diese optischen Eigenschaften der halbzyklindrischen und kompakten Dodecylsulfat-Adsorbatschicht können durch einen Berechnungsansatz nach Maxwell Garnett nachvollzogen werden ^[62, 119]. In dieser Modellvorstellung wird die Dodecylsulfat-Adsorbatschicht als ein „effektives Medium“ betrachtet, deren Grundlage eine Matrix aus Dodecylsulfat-Ionen ist. Diese wiederum inkludiert in ihren Zwischenräumen einen bestimmten Volumenanteil an Elektrolytlösung. Für die dielektrische Funktion des effektiven Mediums ε_{eff} ergibt sich:

$$(4.1) \quad \varepsilon_{eff} = \varepsilon_M \frac{\varepsilon_I \cdot (1 + 2 \cdot \phi_I) - \varepsilon_M \cdot (2 \cdot \phi_I - 2)}{\varepsilon_M \cdot (2 + \phi_I) + \varepsilon_I \cdot (1 - \phi_I)} \quad [119]$$

Hierin steht ε für die dielektrische Funktion und ϕ für den Volumenanteil, des Weiteren die Indizes „*eff*“ für „effektives Medium“, „*M*“ für „Matrix“ sowie „*I*“ für „Inklusion“.

Für die kompakte Dodecylsulfat-Adsorbatstruktur ergibt sich unter Verwendung der Gleichungen 2.17 und 2.18, des für die Matrix (mangels anderer Daten) verwendeten Brechungsindex von kristallinem SDS $n_M = 1,4635$ ^[104] ($n_M = 1,44$ nach ^[118]), des refraktometrisch bestimmten Brechungsindex der 16 mM SDS-Lösung $n_I = 1,3332$ sowie des in der Literatur beschriebenen Zwischenraumvolumens von $\phi_I = 0,25$ ^[50] ein Wert von $n_{eff} = 1,431$.

Nimmt man für die halbzyklindrische Dodecylsulfat-Adsorbatstruktur aufgrund der – im Vergleich zur kompakten Dodecylsulfat-Adsorbatstruktur – nur etwa halb so großen Gibbs’schen Oberflächenexzesskonzentration und einer um ein Viertel reduzierten Schichtdicke ein Zwischenraumvolumen von $\phi_I = 0,50$ an, so ergibt sich ein Brechungsindex von $n_{eff} = 1,398$.

Zusammenfassend lässt sich folgende Aussage treffen:

- Die aus den experimentellen Resonanzkurven abgeleiteten optischen Eigenschaften entsprechen sowohl für die halbzyklindrische ($n = 1,399 \pm 0,005$) als auch die kompakte Adsorbatstruktur ($n = 1,429 \pm 0,006$) den mit Hilfe des theoretischen Ansatzes nach Maxwell Garnett berechneten Brechungsindizes ($n = 1,398$ bzw. $n = 1,431$).

Fazit:

- Alle erhaltenen Daten erscheinen schlüssig und untermauern die bestehende Modellvorstellung der potenzialabhängigen Adsorption von Dodecylsulfat-Ionen an Gold(111)-Oberflächen nach J. Lipkowski et al. ^[50-51] (► Abs. 4.2).
- Die Oberflächenplasmonen der halbzyllindrischen und kompakten Dodecylsulfat-Adsorbatstruktur unterscheiden sich charakteristisch, wobei der Winkel des Resonanzminimums einen geeigneten Parameter zur Unterscheidung der beiden Strukturen darstellt.
- Die optischen Eigenschaften der halbzyllindrischen und kompakten Dodecylsulfat-Adsorbatstruktur lassen sich aus den experimentellen Daten bestimmen und im Rahmen sinnvoller Annahmen interpretieren.

4.4 Adsorptionsverhalten von Dodecylsulfat an Gold(111)-Oberflächen bei stetigen Potenzialänderungen – Zyklovoltammetrie

Nach der Bestimmung der statischen Eigenschaften der Oberflächenplasmonenresonanz von halbzyllindrischer und kompakter Dodecylsulfat-Adsorbatstruktur (► Abs. 4.3) waren nachstehende Fragestellungen für die in diesem Kapitel vorgestellten Experimente grundlegend:

- Wie verändert sich die Oberflächenplasmonenresonanz des Systems „SF11-Glas | Goldfilm (50 nm, (111)-Oberfläche) | Dodecylsulfat-Adsorbatschicht | SDS-Lösung (16 mM)“ bei kontinuierlicher Variation des Potentials der Metalloberfläche?
Wie ist der Verlauf der Winkellage des Resonanzminimums beim Phasenübergang von halbzyllindrischer zu kompakter Dodecylsulfat-Adsorbatstruktur?
Gibt es einen Zusammenhang zwischen Eigenschaften der Resonanzkurve und der Bedeckung der Metall-Elektrolyt-Grenzfläche durch Dodecylsulfat?

Abbildung 4.9 zeigt den Ausschnitt eines Zyklovoltammogramms (CV) im Bereich des Phasenübergangs von halbzyllindrischer zu kompakter Struktur. Als zusätzliche Information beinhaltet es die simultan gemessene Lage des Resonanzminimums α_{min} .

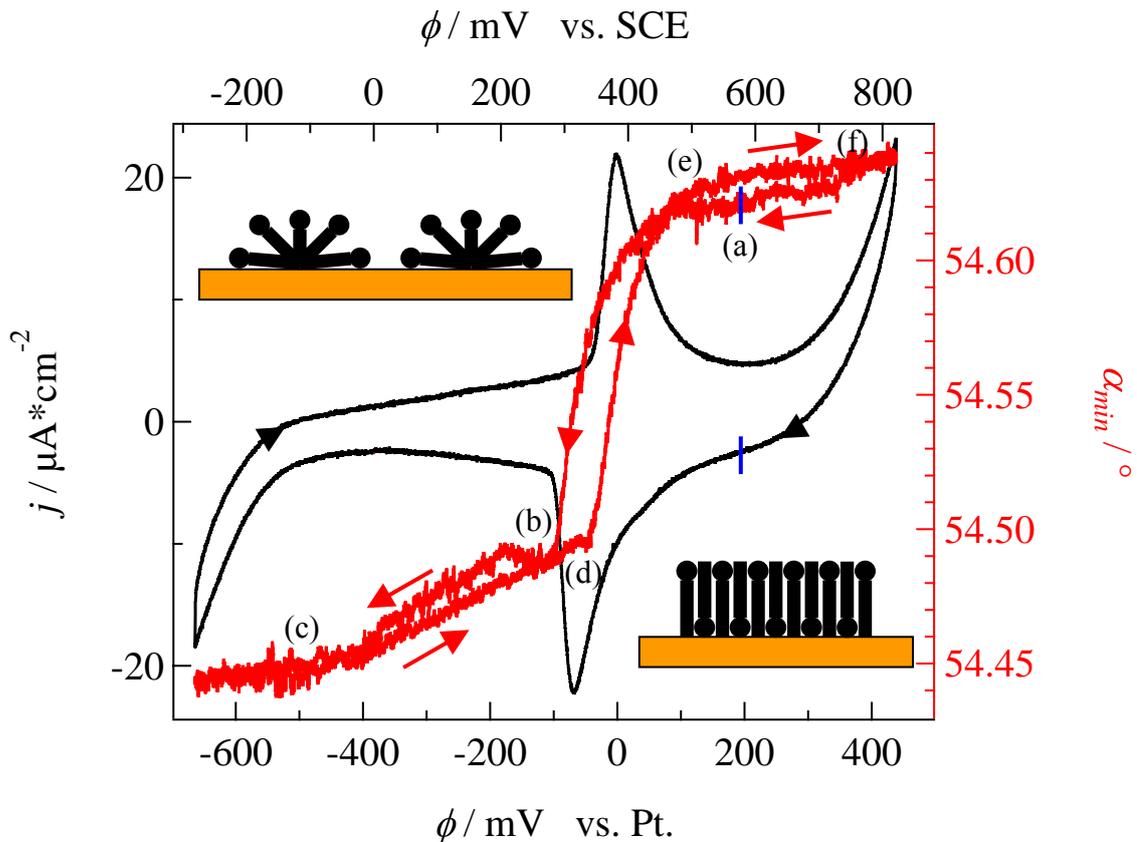


Abbildung 4.9

Zyklovoltammogramm (schwarz) des Systems „SDS-Lösung (16 mM) | Gold (50 nm, (111)-Oberfläche)“ im Bereich des Phasenübergangs von halbzyklindrischer zu kompakter Adsorbatstruktur. Die Aufnahme startet bei +580 mV vs. SCE mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $50 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$ in negativer Potenzialrichtung. Ferner ist die simultan gemessene Lage des Resonanzminimums α_{min} (rot) dargestellt.

Am Ausgangspunkt, der hier bei +580 mV vs. SCE liegt, beträgt der Winkel des Minimums ca. $54,62^\circ$ (a). Dieser nimmt mit dem Phasenübergang von kompakter zu halbzyklindrischer Struktur, d. h. im Bereich von +430 mV bis +280 mV, steil ab $\left(-\frac{0,13^\circ}{100\text{mV}}\right)$ und erreicht nach dem Ende der Stromspitze (+280 mV) ein Zwischenniveau von ca. $54,49^\circ$ (b). Auch im folgenden Abschnitt bis -120 mV verschiebt sich die Resonanzlage, nun jedoch in der Größenordnung von $-\frac{0,01^\circ}{100\text{mV}}$, so dass mit dem Einsetzen der vollständigen Desorption ca. $54,45^\circ$ erreicht wird (c).

Mit der Wende des Potenzialverlaufs kommt es auch zur Umkehr der Resonanzverschiebung: Die Steigung der Kurve beträgt nun $+\frac{0,01^\circ}{100\text{mV}}$ (d). Im Bereich von +350 mV bis +500 mV, d. h. dem Phasenübergang von halbzyklindrischer zu kompakter Struktur,

steigt der Winkel von $54,50^\circ$ auf seinen Ausgangswert von $54,62^\circ$ zurück (e). Schließlich kommt es im Potenzialbereich bis $+800\text{ mV}$ zu einem leichten Anstieg um $+0,02^\circ$ (f).

Die Stromdichtekurve des gezeigten CV wurde sowohl im Potenzialbereich des Phasenübergangs von halbzylindrischer zu kompakter Dodecylsulfat-Adsorbatstruktur ($+180\text{ mV}$ bis $+580\text{ mV}$ vs. SCE) als auch im Potenzialintervall des Umkehrprozesses (gleiche Potenzialgrenzen) über die Zeit integriert.

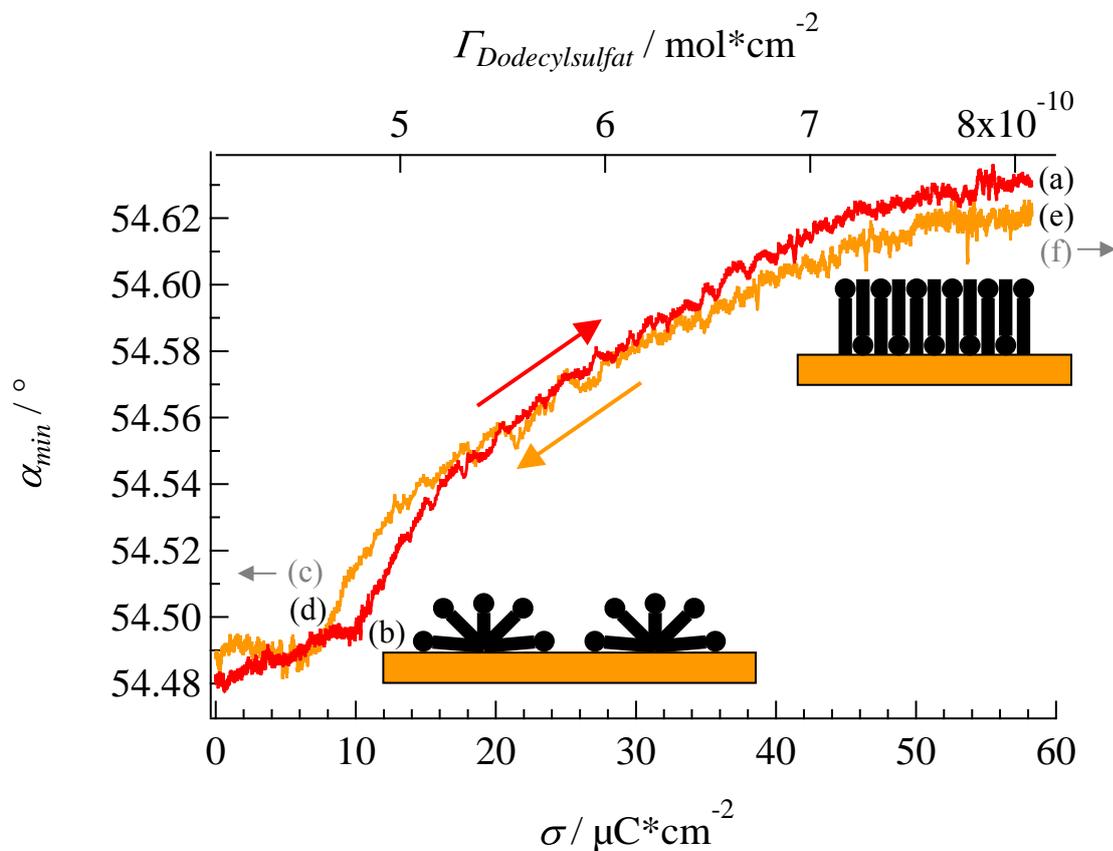


Abbildung 4.10

Auftragung des Winkels des Resonanzminimums α_{min} in Abhängigkeit von der zyklometrisch bestimmten Ladungsdichte σ (► Abb. 4.9, System „SDS-Lösung (16 mM) | Gold (50 nm, (111)-Oberfläche)“, Durchlaufgeschwindigkeit $50 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$, Integration von $+180\text{ mV}$ bis $+580\text{ mV}$ vs. SCE), die beim Phasenübergang von halbzylindrischer zu kompakter Dodecylsulfat-Adsorbatstruktur (rot) bzw. umgekehrt (orange) fließt. Aufgetragen ist zudem die mit der geflossenen Ladung korrelierende Gibbs'sche Oberflächenexzesskonzentration an Dodecylsulfat $\Gamma_{Dodecylsulfat}$ ^[50-51].

Abbildung 4.10 zeigt die Veränderung der Lage des Resonanzminimums in Abhängigkeit von der Ladungsdichte. Auffallend im Verlauf der Winkellage ist hier – wie auch schon in Abbildung 4.9 – die deutliche Steigungsänderung am Punkt (b) bzw. (d). Diese Stelle entspricht mit ca. $10 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$ etwa einem Sechstel der insgesamt geflossenen Ladung. Darüber hinaus ist auch die mit der geflossenen Ladung korrelierende Gibbs'sche Oberflächenexzesskonzentration von Dodecylsulfat aufgetragen. Der entsprechende Zusammenhang leitet sich aus den chronocoulometrischen Messungen zum vollständigen Phasenübergang von halbzyklindrischer zu kompakter Dodecylsulfat-Adsorbatstruktur von I. J. Burgess et al. ab ^[50-52, 120].

Folgende Aussagen lassen sich treffen:

- Dem Phasenübergang zwischen halbzyklindrischer und kompakter Struktur kann – im gezeigten Beispiel in Abbildung 4.9 nach Integration von +180 mV bis +580 mV vs. SCE – ein (Gesamt-)Ladungsfluss von ca. $58,4 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$ zugeordnet werden. Hiervon entfallen ca. $25 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$ auf die Fläche unterhalb der Basislinie und können als „kapazitiver“ Ladungsanteil verstanden werden. Die insgesamt geflossene Ladung liegt ca. 46 % über der in der Literatur beschriebenen Flächenladungsdichte von $40 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$ ^[52, 121].
- Die beiden dem Phasenübergang zuzuordnenden Peaks des Stromdichteverlaufs liegen nur ca. 67 mV auseinander, was vor dem Hintergrund der Zeitskala des Zyklovoltammogramms auf einen reversiblen Vorgang hinweist (► Abb. 4.9). Dieser Wert entspricht bestehenden Literaturangaben ^[52].
- Anhand der steilen Flanken ($R \approx 2 \frac{k\Omega}{\text{cm}^2}$) der Peaks des Stromdichteverlaufs kann ein starker Spannungsabfall (IR-Drop) infolge des Elektrolytwiderstands bzw. Abstands zwischen WE und RE ausgeschlossen werden (► Abb. 4.9).
- Die Resonanzlagen vor und nach der Phasenumwandlung entsprechen – bei Erreichen der gleichen Potentiale – den bei statischen Potentialen zugeordneten Resonanzlagen bzw. liegen innerhalb der entsprechenden Fehlergrenzen (► Abb. 4.9 sowie Abs. 4.3.2).
- Darüber hinaus zeigt die Verschiebung der Winkellage des Resonanzminimums im Bereich des Phasenübergangs völlige Reversibilität. Die hierbei auftretende Hysterese korreliert bzgl. ihrer Potenziallage gut mit den beiden Peaks des Stromdichteverlaufs (► Abb. 4.9).

- Der in Abbildung 4.9 im Verlauf der Lage des Resonanzminimums bei Potenzialen von +280 mV (b) bzw. +350 mV vs. SCE (d) auftretende „Knick“ findet sich auch in Abbildung 4.10 nach ca. einem Sechstel der geflossenen Ladung wieder.

Die Ursache hierfür ist nicht eindeutig zu benennen, denkbar ist jedoch, dass zunächst ca. 15 – 20 % der beim Phasenübergang von halbzyklindrischer zu kompakter Struktur zusätzlich adsorbierten Dodecylsulfat-Ionen adsorbieren, ohne die halbzyklindrische Struktur aufzubrechen. Die vermehrte Anzahl negativer Dodecylsulfat-Ionen in der Nähe der zunehmend positiv geladenen Goldoberfläche wiederum erhöht – wegen der leicht polarisierbaren Sulfat-Gruppen – den Brechungsindex der Elektrolytschicht und führt somit zu einer Verschiebung der Resonanzlage hin zu höheren Winkeln. Erst durch Überschreiten einer bestimmten Menge adsorbierter Moleküle bricht die halbzyklindrische Struktur auf und es kommt zur Ausbildung einer kompakten Phase. Diese Strukturveränderung hat primär zwei Folgen:

Zum einen kommt es zur Abnahme der Schichtdicke (► Abs. 4.2), zum anderen zur Erhöhung des Brechungsindex (► Abs. 4.3.3). Hierbei überkompensiert – wie Abbildung 4.8 verdeutlicht – die Zunahme des Brechungsindex, welche zu einem Anstieg des Resonanzwinkels führt, den gegenläufigen Effekt infolge der Verringerung der Schichtdicke. Es kommt zu einem deutlichen Anstieg der Winkellage des Resonanzminimums und damit zur Ausbildung eines „Knicks“.

- Alle Ergebnisse sind im Einklang mit den zuvor bei ausgewählten, statischen Potenzialen gewonnenen Erkenntnissen (► Abs. 4.3).

4.5 Adsorptionsverhalten von Dodecylsulfat an Gold(111)- Oberflächen bei sprunghaften Potenzialwechseln – Pulsvoltammetrie

Nachdem die Oberflächenplasmonenresonanz der halbzyllindrischen und kompakten Dodecylsulfat-Adsorbatstruktur als „Fixpunkte“ bekannt war (► Abs. 4.3) und eine Veränderung des Oberflächenplasmons bei kontinuierlicher Potenzialänderung gezeigt werden konnte (► Abs. 4.4), standen folgende Punkte im Fokus der in diesem Abschnitt vorgestellten Experimente:

- Bestimmung der Dauer des vollständigen Phasenübergangs sowohl von halbzyllindrischer zu kompakter Dodecylsulfat-Adsorbatstruktur als auch umgekehrt.
- Untersuchung, ob die Verschiebung der Winkellage des Resonanzminimums das gleiche zeitliche Verhalten aufweist wie die hierfür ursächliche Änderung der Flächenladungsdichte.
- Beantwortung der Frage, welchen Einfluss die Diffusion von Dodecylsulfat-Ionen an die Metalloberfläche für die Adsorptionsgeschwindigkeit hat.
- Aufklärung, ob dem eigentlichen Adsorptions- bzw. Desorptionsprozess weitere Schritte, zum Beispiel (Um-)Ordnungsprozesse, nachgelagert sind.

Mit Hilfe der Pulsvoltammetrie, d. h. schnellen, sprunghaften Potenzialwechseln, kann ein Beitrag zur Beantwortung geleistet werden.

Als Ausgangspotenziale verschiedener Potenzialpulsexperimente (PE), deren Ergebnisse im Folgenden erläutert und anhand einiger ausgewählter, repräsentativer Beispiele verdeutlicht werden, dienen die bereits zur Aufnahme der Resonanzkurven von halbzyllindrischer und kompakter Dodecylsulfat-Adsorbatschicht eingestellten Potenziale von +180 mV bzw. +580 mV vs. SCE (~ -200 mV bzw. $\sim +200$ mV vs. Pt) (► Abs. 4.3.2). Als Pulsamplitude wurde die Potenzialdifferenz von 400 mV zum jeweils anderen Ausgangspunkt (► Abb. 4.11) gewählt und die verschiedenen Potenzialschaltsschritte entsprechend Abschnitt 3.3.2 durchgeführt.

Alle aufgeführten Resultate sind Ergebnisse mehrfacher Versuchsdurchführungen (Mittelwerte) und können daher als charakteristisch und reproduzierbar bezeichnet werden.

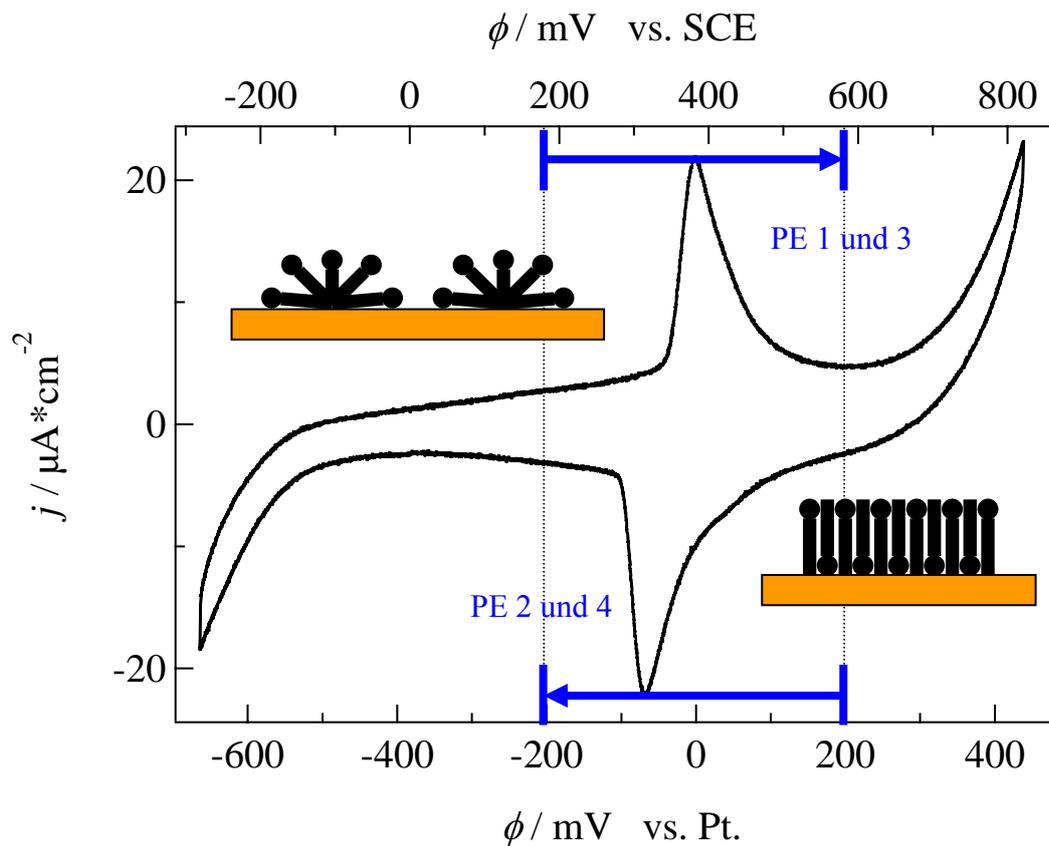
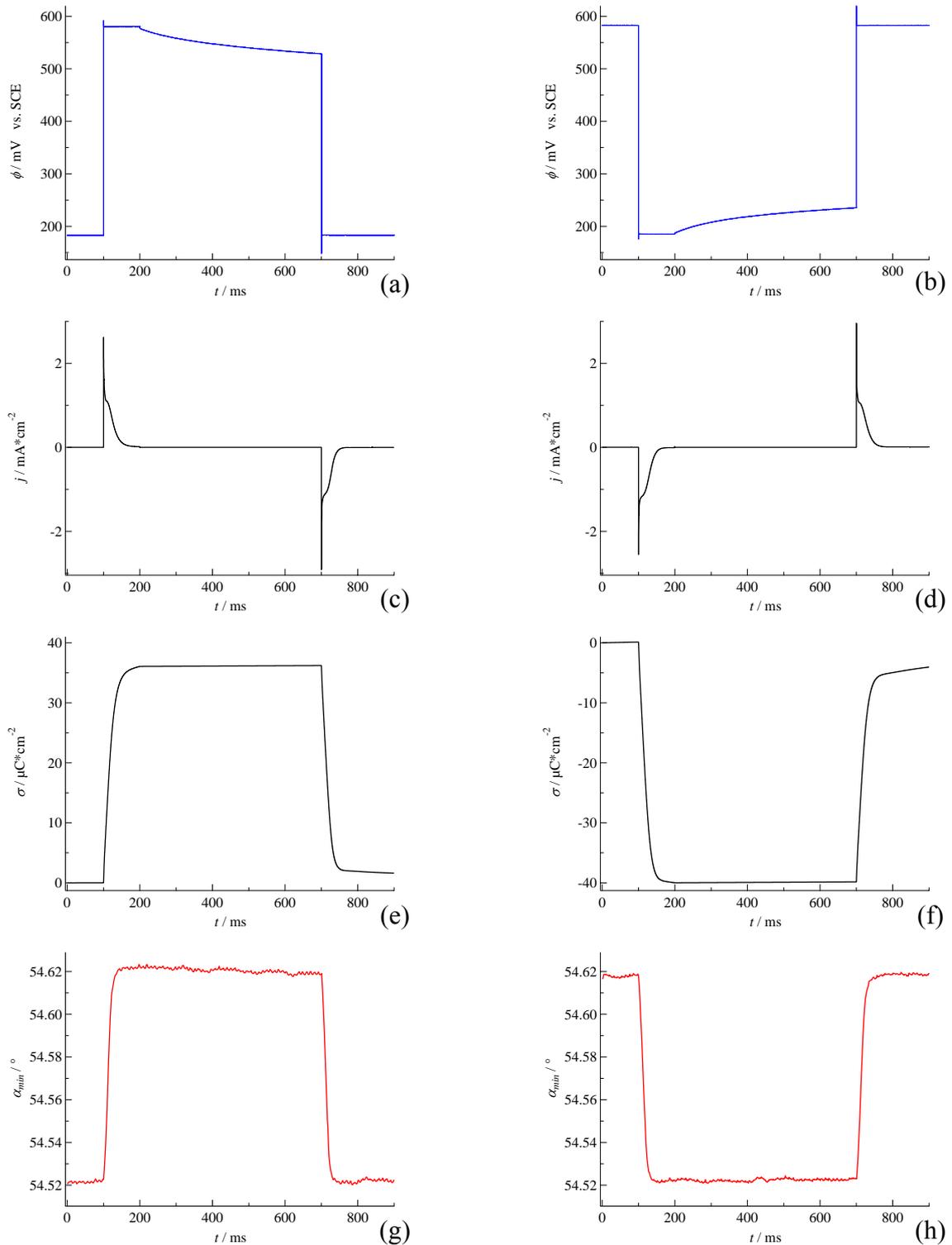


Abbildung 4.11

Darstellung der Startpotenziale, Potenzialpulsrichtungen und -größen der Potenzialpulsexperimente (blau), die auf Grundlage des zuvor aufgenommenen Zyklovoltammogramms des Systems „SDS-Lösung (16 mM) | Gold (50 nm, (111)-Oberfläche)“ im Bereich des Phasenübergangs von halbzyklindrischer zu kompakter Adsorbatstruktur (schwarz) festgelegt wurden.

Abbildung 4.12 zeigt die Ergebnisse zweier Potenzialpulsexperimente (PE 1 und 2) mit 100 ms Potenzialpulsdauer, die mit einer 16 mM SDS-Lösung an einer 50 nm dicken Gold(111)-Oberfläche als Arbeitselektrode (WE) und unter Verwendung von Platin als Referenzelektrode (RE) durchgeführt wurden. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden auch hier alle Potenziale auf die SCE umgerechnet und werden im Folgenden auf diese Referenzelektrode bezogen (► Abs. 4.2).

**Abbildung 4.12**

Verlauf des Potentials ϕ (blau), der Stromdichte j (schwarz), der Flächenladungsdichte σ (schwarz) (Integration der Stromdichte über die Zeit) sowie der Lage des Resonanzminimums α_{min} (rot) bei Puls-Experimenten am Phasenübergang von halbzyklindrischer zu kompakter Phase (PE 1, links) und umgekehrt (PE 2, rechts). Hierbei wurde die Potenzialamplitude dem Startpotenzial für 100 ms aufgeprägt. Als Arbeitselektrode diente ein 50 nm dicker Goldfilm mit (111)-Oberfläche, Elektrolyt war eine 16 mM SDS-Lösung.

PE 1: Phasenübergang von

halbzylindrischer zu kompakter Struktur (und zurück)

Der Potenzialverlauf (► Abb. 4.12a) zeigt zu Beginn das für 100 ms vorgegebene Ausgangspotenzial (IP) von +180 mV vs. SCE sowie den ebenfalls 100 ms andauernden Potenzialpuls in Höhe von +400 mV. Der Potenzialwechsel selbst dauert hierbei ca. 75 μ s. Anschließend folgt für 500 ms das offene Zellpotenzial (OCP), währenddessen das Potenzial von +580 mV um -55 mV auf +525 mV abfällt, bevor es schließlich auf das IP zurückgeregelt wird. Sowohl beim Verlassen als auch beim Wiedereinstellen des IP sind ca. 0,7 ms lange Schaltspitzen zu erkennen. Diese können jedoch aufgrund ihrer geringen Größe im Verhältnis zur Potenzialänderung (< 5 %) vernachlässigt werden.

Die Stromdichtetransiente (► Abb. 4.12c) zeigt zwei Peaks: Ein erster, positiver Peak tritt im Zeitintervall des Potenzialpulses, d. h. zwischen 100 – 200 ms, auf. Nach einer kurzen Spitze, in der die Stromdichte nach 80 μ s ein Maximum von ca. $+2,6 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ erreicht, und Durchlaufen einer ausgeprägten „Schulter“ fällt der Wert bis auf $+15,5 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$ ab (► Abb. 4.14a). Ein zweiter, negativer Peak erscheint nach 700 ms. Hier beträgt die Stromdichte der Spitze nach 20 μ s $-2,9 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$, nach 75 – 80 ms schließlich wieder Null. Auch hier zeigt sich eine breite „Schulter“.

Beide Peaks schließen mit einem Betrag von $35,6 \pm 0,6 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$ ungefähr eine gleiche Fläche ein (► Abb. 4.12e).

Die Ausgangslage des Resonanzminimums α_{min} (► Abb. 4.12g) beträgt $54,52^\circ$. Mit Beginn des für 100 ms potenzialinduzierten Phasenübergangs von halbzylindrischer zu kompakter Struktur steigt der Winkel innerhalb der ersten 40 ms auf $54,62^\circ$ an, wobei 50 % der Signaländerung bereits nach ca. 13 ms erreicht werden. Während des darauf folgenden, 500 ms dauernden Potenzialschaltsteps, der Schaltung auf das OCP, geht die Resonanzlage um $\sim -0,0015^\circ$ zurück.

Mit der Rückregelung auf das IP, die einen Phasenübergang von kompakter zu halbzylindrischer Struktur einleitet, sinkt das Resonanzminimum abschließend innerhalb von ca. 40 ms auf sein Ausgangsniveau von $54,52^\circ$ zurück. Auch hier erfolgt die Hälfte der Signaländerung innerhalb von ca. 13 ms.

PE 2: Phasenübergang von**kompakter zu halbzyklindrischer Struktur (und zurück)**

Der Potenzialverlauf (► Abb. 4.12b) zeigt zunächst das für 100 ms eingestellte IP von +580 mV vs. SCE sowie den gleich lang andauernden Potenzialpuls (auch hier dauert der Potenzialwechsel ca. 75 μ s) in Höhe von -400 mV. Danach folgt für 500 ms das OCP, währenddessen das Potenzial von +180 mV um +50 mV auf +230 mV zurückgeht. Abschließend wird auf das IP zurückgeregelt. Analog zu PE 1 sind auch hier beim Verlassen und Wiedereinregeln des IP ca. 0,7 ms andauernde Schaltspitzen zu beobachten.

Der Stromdichteverlauf (► Abb. 4.12d) zeigt mit Beginn des Potenzialpulses bei 100 ms einen ersten, negativen Peak. Bereits nach 80 μ s wird das Minimum von $-2,6 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ erreicht, anschließend fällt die Stromdichte bis zum Ende des zweiten Potentialschritts bei 200 ms auf $-8,2 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$ zurück (► Abb. 4.14b). Ein zweiter, positiver Peak erscheint nach 700 ms, wobei die Spitze von $+3,0 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ nach 20 μ s, der Wert Null schließlich nach 90 ms erreicht wird.

Beide Peaks zeigen im abfallenden Bereich auffällige „Schultern“ und schließen mit einem Betrag von $39,6 \pm 0,2 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$ nahezu eine gleiche Fläche ein (► Abb. 4.12f).

Das Resonanzminimum α_{min} (► Abb. 4.12h) liegt bis zum Einsetzen des potenzialinduzierten Phasenübergangs von kompakter zu halbzyklindrischer Struktur bei $54,62^\circ$, fällt dann jedoch innerhalb der ersten 40 ms auf $54,52^\circ$ ab. Im darauf folgenden Zeitraum von 200 – 700 ms, d. h. während der Aufnahme des OCP, verschiebt sich die Resonanzlage um $\sim +0,0010^\circ$ zurück in Richtung größerer Winkel. Mit dem zweiten Phasenübergang von halbzyklindrischer zu kompakter Struktur, der durch das Zurückschalten auf das IP eingeleitet wird, erreicht das Resonanzminimum innerhalb von ca. 40 ms wieder seinen Ausgangswert von $54,62^\circ$. Bei beiden Phasenübergängen kommt es innerhalb der ersten 13 ms zu 50 % der Signaländerung.

Im Gegensatz zu den PE 1 und 2, die wie entsprechende Experimente mit 500 ms und 1000 ms andauernden Pulsamplituden einen vollständigen Phasenübergang beschreiben, zeigen die in Abbildung 4.13 dargestellten Graphen nicht abgeschlossene Phasenübergänge als Resultat von nur 10 ms Potenzialpulsdauer (PE 3 und 4). Wie zuvor wurde eine 16 mM SDS-Lösung an einer 50 nm dicken Gold(111)-Oberfläche als WE und Platin als RE untersucht.

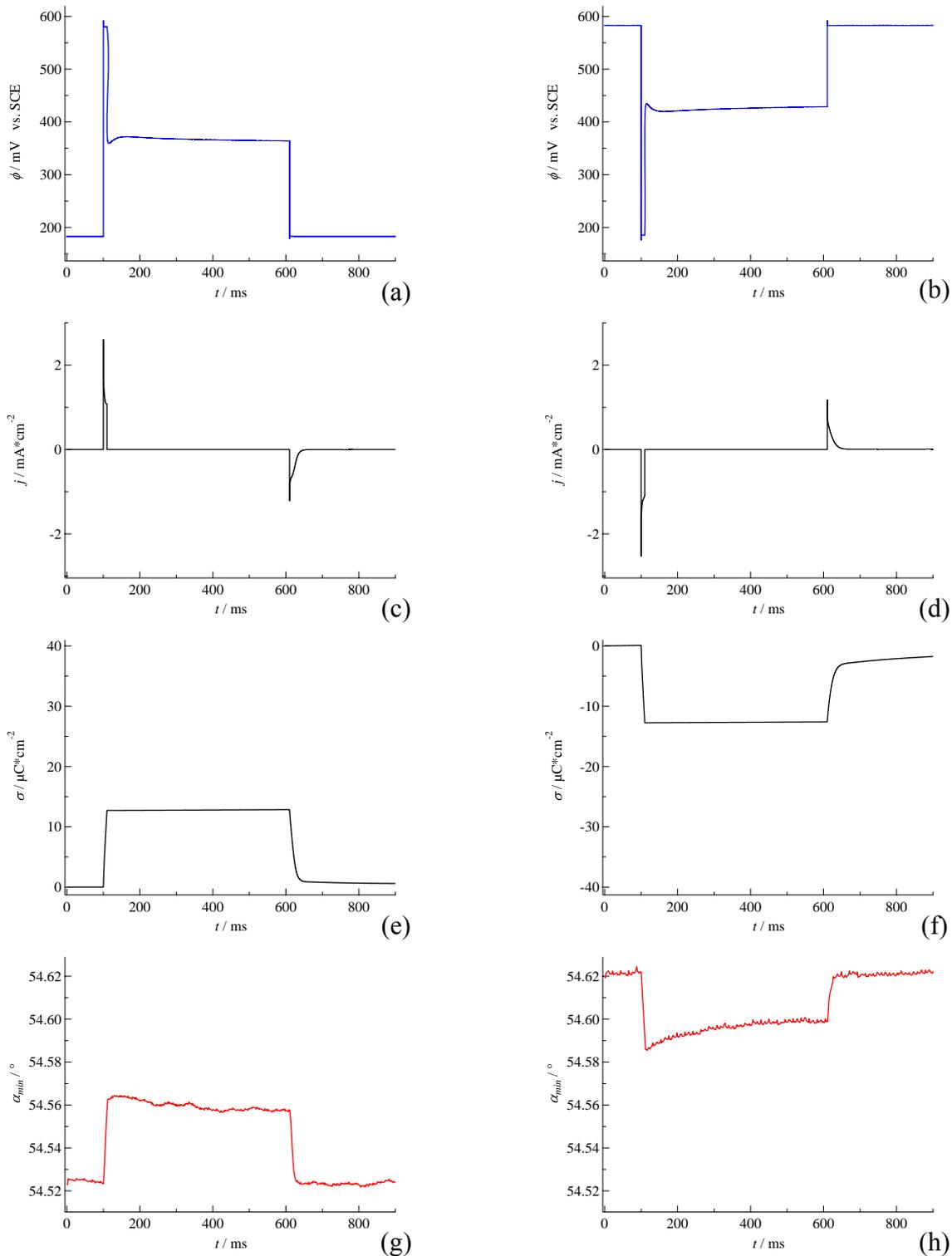


Abbildung 4.13

Transienten für das Potenzial ϕ (blau), die Stromdichte j (schwarz), die Flächenladungsdichte σ (Integration der Stromdichte über die Zeit) sowie die Lage des Resonanzminimums α_{min} (rot) für den Phasenübergang von halbzylindrischer zu kompakter Phase (PE 3, links) und umgekehrt (PE 4, rechts). Die Potentialpulsdauer betrug 10 ms, Arbeitselektrode war ein 50 nm dicker Goldfilm mit (111)-Oberfläche und als Elektrolyt wurde eine 16 mM SDS-Lösung verwendet.

**PE 3, Phasenübergang von
halbzylindrischer zu kompakter Struktur (und zurück)**

Analog zu PE 1 zeigt der Potenzialverlauf (► Abb. 4.13a) anfangs mit +180 mV vs. SCE das für 100 ms vorgegebene IP sowie den Potenzialpuls von +400 mV, dessen Dauer hier jedoch nur 10 ms beträgt. Im Anschluss folgt das OCP. Sofort, d. h. innerhalb von 10 μ s, fällt das Potenzial um -135 mV ab (IR-Drop) und erreicht nach 5 ms +355 mV. Anschließend steigt es für 50 ms wieder leicht an (+15 mV), bevor es nach Ablauf der 500 ms schließlich den Wert +360 mV annimmt. Das abschließende Zurückregeln auf das IP wird – wie zuvor dessen Verlassen – von einer 0,7 ms langen und aufgrund ihrer geringen Größe im Verhältnis zur Potenzialänderung (< 5 %) zu vernachlässigenden Schaltspitze begleitet.

Der erste, positive Peak der Stromdichtetransiente (► Abb. 4.13c) mit einer Fläche von +12,9 $\frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$ (► Abb. 4.13e) tritt im 10 ms schmalen Zeitfenster des Potenzialpulses auf (100 – 110 ms). Hier wird nach 70 μ s eine Spitze von +2,6 $\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ erreicht, bevor der Strom exponentiell abfällt (► Abb. 4.14a). Der zweite, negative Peak erscheint nach Ende des OCP bei 610 ms. Dort nimmt die Stromdichte nach 20 μ s ein Minimum von -2,9 $\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ ein und relaxiert in den folgenden 50 ms gegen Null, wobei eine ausgeprägte „Schulter“ zu erkennen ist.

Die Ausgangslage des Resonanzminimums α_{min} (► Abb. 4.13g) beträgt – entsprechend PE 1 – ca. 54,52°. Während des 10 ms andauernden Potenzialpulses (+0,039°), der den Phasenübergang von halbzylindrischer zu kompakter Struktur einleitet, aber auch in den darauf folgenden 30 ms steigt der Winkel, bis er mit 54,564° ein Maximum erreicht. Am Ende des 500 ms andauernden OCP liegt das Resonanzminimum bei 54,557° und erreicht nach 20 ms schließlich wieder seinen Ausgangswert.

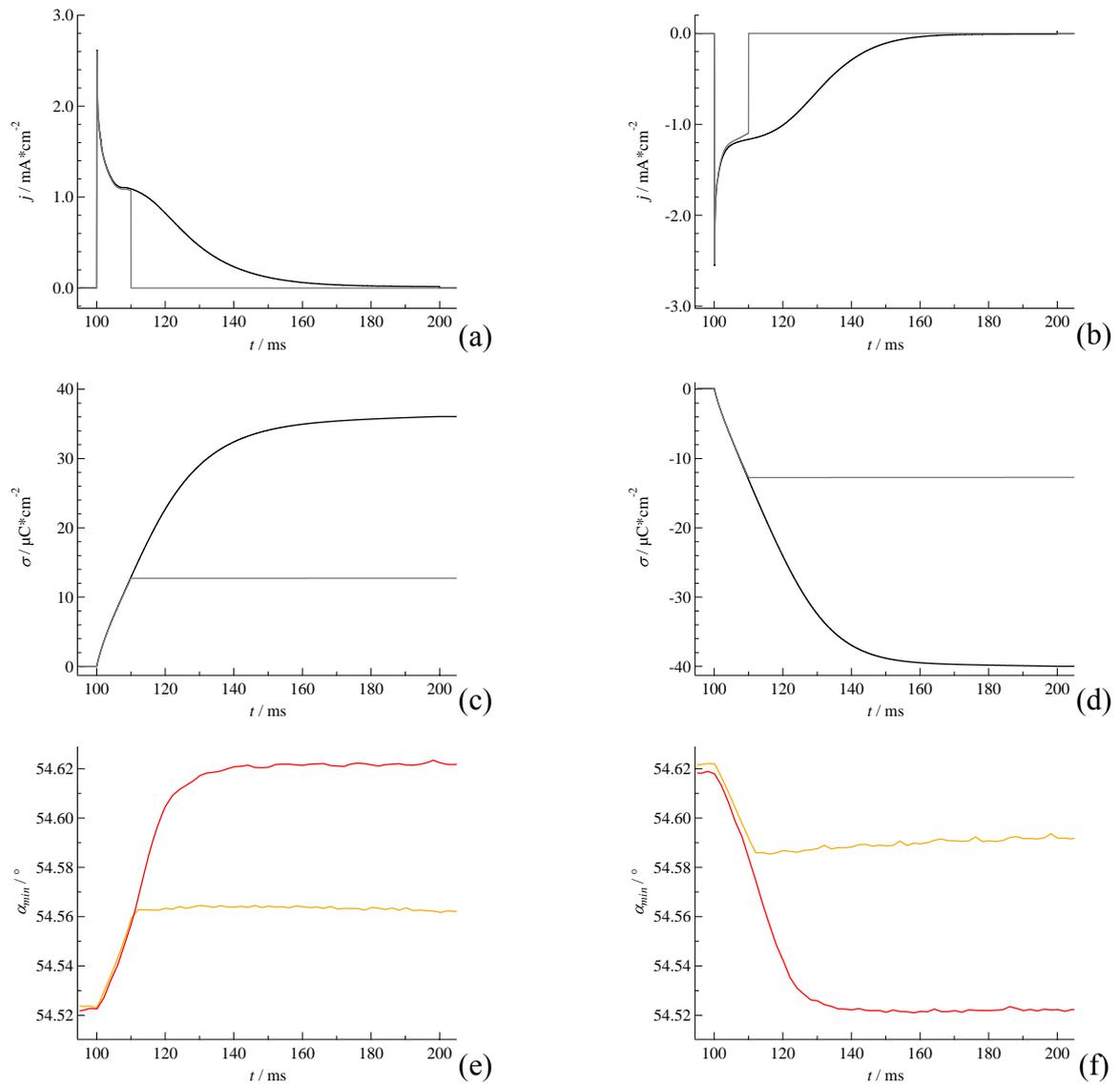
PE 4, Phasenübergang von

kompakter zu halbzylindrischer Struktur (und zurück)

Analog zu PE 2 zeigt die Potenzialtransiente (► Abb. 4.13b) zunächst das für 100 ms eingeregelterte IP von +580 mV vs. SCE sowie den Potenzialpuls von -400 mV, der hier dem IP jedoch nur für 10 ms aufgeprägt wird. Danach folgt für 500 ms das OCP. Hier zeigt der Potenzialverlauf ein Verhalten ähnlich des Gegenpulses im PE 3: Augenblicklich steigt das Signal um +140 mV (IR-Drop), innerhalb der ersten 5 ms auf +430 mV an, bevor es in den folgenden 50 ms leicht abfällt (-15 mV), um dann zum Ende des OCP +425 mV zu erreichen. Sowohl das Verlassen als auch das Wiedereinstellen des IP wird – analog PE 3 – von einer 0,7 ms langen Schaltspitze begleitet.

Der Stromdichteverlauf (► Abb. 4.13d) zeigt für die Dauer des Potenzialpulses (Zeitraum 100 – 110 ms) einen negativen Peak mit einer Fläche von $-12,6 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$ (► Abb. 4.13f), der nach 70 μs eine Spitze von $-2,5 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ erreicht und anschließend exponentiell abfällt (► Abb. 4.14b). Der zweite, positive Peak erscheint mit dem Zurückregeln des IP nach 610 ms. Dieser zeigt nach 20 μs ein Maximum von $+1,2 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ und fällt anschließend innerhalb von 65 – 70 ms exponentiell auf Null ab.

Das Minimum der Resonanzlage (► Abb. 4.13h) liegt bis zu Beginn des Potenzialpulses bei einem Winkel von ca. $54,62^\circ$, fällt dann jedoch während des eingeleiteten Phasenübergangs von kompakter zu halbzylindrischer Struktur, d. h. während des 10 ms-Pulses ($54,592^\circ$) sowie 6 ms darüber hinaus, bis auf $54,585^\circ$ ab. Bis zum Ende des OCP bei 610 ms relaxiert das Signal auf $54,599^\circ$ und erreicht schließlich innerhalb von 30 ms wieder seinen Ausgangswert.

**Abbildung 4.14**

Vergleich der in den Abbildungen 4.12 und 4.13 vorgestellten Pulsexperimente mit 100 ms (PE 1 und 2) und 10 ms Pulsdauer (PE 3 und 4). Dargestellt sind die Verläufe der Stromdichte j und der Flächenladungsdichte σ (10 ms: grau, 100 ms: schwarz) sowie der Lage des Resonanzminimums α_{\min} (10 ms: orange, 100 ms: rot) im Zeitintervall von 100 – 200 ms.

Folgende Aussagen lassen sich treffen:

- Beim Vorliegen des IP, d. h. sowohl am Anfang als auch am Ende eines jeden PE, entsprechen die Resonanzlagen den bereits zuvor bei identischen, statischen Potentialen zugeordneten Resonanzwinkeln (► Abb. 4.12, 4.13 sowie Abs. 4.3.2). Der Zusammenhang zwischen Potenzial und Winkellage des Resonanzminimums ist somit reproduzierbar.
- Die Resonanzlagenverschiebung zeigt im Bereich des Phasenübergangs von halbzyklischer zu kompakter Struktur völlige Reversibilität, gegen Ende eines jeden PE (d. h. unabhängig vom IP, Pulsamplitude sowie deren Richtung) wird nur wenige Millisekunden nach Erreichen des IP auch wieder die ursprüngliche Resonanzlage erreicht (► Abb. 4.12 und 4.13).
- Innerhalb der Potenzialpulsdauer von 100 ms erreicht das Resonanzminimum sowohl für den Phasenübergang von halbzyklischer zu kompakter Struktur (PE 1) als auch umgekehrt (PE 2) den entsprechenden Wert der Zielstruktur, so dass von einer vollständigen Phasenumwandlung ausgegangen werden kann (► Abb. 4.12).
- Dem Phasenübergang kann – abgeleitet aus allen durchgeführten PE, denen eine 100 %ige Phasenumwandlung zugesprochen wird – ein mittlerer Ladungsfluss von ca. $39,6 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$ zugeordnet werden (► Abb. 4.12 und 4.14). Dieser Wert entspricht im Rahmen des Fehlers der aus der Literatur abgeleiteten Flächenladungsdichte von $40 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$ [52, 121].
- Durch Verknüpfung der für den vollständigen Phasenübergang erhaltenen Flächenladungsdichte von ca. $39,6 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$ mit der aus den chronocoulometrischen Messungen von I. J. Burgess et al. [50-52, 120] im gleichen Potenzialbereich abgeleiteten Änderung der Gibbs'schen Oberflächenexzesskonzentration von Dodecylsulfat um $4,1 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2}$ ($\approx 2,5 \cdot 10^{14} \frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^2}$) folgt: Jede Elementarladung, die im äußeren Stromkreis zur Elektrode fließt, entspricht dem Eintritt eines negativ geladenen Dodecylsulfat-Teilchens in die Gibbs'sche Grenzfläche.
- Die in 10 ms geflossene Flächenladungsdichte beträgt mit $12,9 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$ (PE 3) bzw. $-12,6 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$ (PE 4) nur ungefähr ein Drittel des zum vollständigen Phasenübergang erforderlichen Werts (► Abb. 4.13 und 4.14). Dies entspricht einem Drittel des Reaktionsumsatzes [120-121].

- Ein Phasenübergang kann innerhalb von 10 ms zwar eingeleitet, jedoch nicht vollständig abgeschlossen werden. Weder für den Phasenübergang von halbzyklindrischer zu kompakter Struktur (PE 3) noch umgekehrt (PE 4) erreicht die Resonanzlage den für die Zielstruktur erwarteten Wert (► Abb. 4.13).
- Der Ladungstransfer – und damit auch der eigentliche Adsorptions- bzw. Desorptionsprozess – erfolgt sowohl für den Phasenübergang von halbzyklindrischer zu kompakter Dodecylsulfat-Adsorbatstruktur als auch umgekehrt nahezu gleich schnell und ist bereits nach ca. 35 – 40 ms zu 90 % abgeschlossen (50 % Ladungsfluss in ca. 15 ms) (► Abb. 4.12 und 4.14).
- Auch die Verschiebung des Resonanzminimums erfolgt für beide Richtungen des Phasenübergangs ungefähr gleich schnell und ist nach ca. 40 ms ebenfalls abgeschlossen (50 % Signaländerung innerhalb der ersten 15 ms) (► Abb. 4.12 und 4.14).
- Der Adsorption bzw. Desorption nachgelagerte, ladungsneutrale Umordnungs- und Strukturierungsprozesse, z. B. in Form einer finalen Ausrichtung adsorbierter Dodecylsulfat-Teilchen, der Korrektur von Defekten in der Phase oder der Veränderung des eingelagerten Wasseranteils, konnten während der Dauer des Potenzialpulses anhand des optischen Signals nicht nachgewiesen werden (der vollständige Ladungstransfer und die Verschiebung des Resonanzminimums dauern etwa gleich lang) (► Abb. 4.14).
- Beim Phasenübergang von halbzyklindrischer zu kompakter Struktur wird die Adsorption von Dodecylsulfat-Ionen an der Gold(111)-Oberfläche nicht durch den Stofftransport limitiert.

Die Diffusionszeit der zum Phasenübergang von halbzyklindrischer zu kompakter Struktur erforderlichen Dodecylsulfat-Ionen kann mit Hilfe folgender Gleichung abgeschätzt werden:

$$(4.2) \quad D = \frac{(\bar{x})^2}{2 \cdot t} \quad \text{bzw.} \quad t = \frac{(\bar{x})^2}{2 \cdot D} \quad [122]$$

Hierbei steht D für den Diffusionskoeffizienten, \bar{x} für die mittlere Diffusionsstrecke, die ein Teilchen zurücklegen muss, sowie t für die Diffusionszeit.

Unter der Annahme, dass alle adsorbierenden Teilchen (Änderung der Gibbs'schen Oberflächenexzesskonzentration um $4,1 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2}$ bzw. $\sim 2,5 \cdot 10^{14} \frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^2}$ [50]) aus dem Volumen der 16 mM SDS-Lösung stammen, das sich unmittelbar über der Grenzfläche befindet, folgt eine mittlere Diffusionsstrecke von $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$.

Zusammen mit einem Diffusionskoeffizienten der Größe $5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ [50] ergibt sich somit eine Diffusionszeit von ca. 10 μs .

Dies ist im Einklang der Ergebnisse von J. Lipkowski et al. [50], die unter Verwendung der so genannten Koryta-Gleichung [123] für geringere SDS-Konzentrationen ebenfalls eine Diffusionslimitierung ausschlossen.

- Der Potenzialabfall von -55 mV (PE 1) bzw. +50 mV (PE 2) im Zeitraum des OCP deutet – da der äußere Stromkreis unterbrochen und somit keine makroskopische Desorption bzw. Adsorption möglich ist – auf einen dem potenzialinduzierten Phasenübergang nachgelagerten Umordnungsprozess, infolge dessen es vermutlich zu einer geringen Änderung der Schichtdicke und damit zu einer Kapazitätsänderung der Grenzschicht kommt. Die Änderung der Schichtdicke wirkt sich nur unwesentlich auf die Resonanzlage aus, wie nach Abbildung 4.8 erwartet und durch die Relaxation des Winkels um $-0,0015^\circ$ (PE 1) bzw. $+0,0010^\circ$ (PE 2) (im Vergleich zu einer Gesamtverschiebung von $0,1^\circ$) bestätigt (► Abb. 4.12).
- Der deutlich stärkere Potenzialabfall im Zeitraum des OCP von -220 mV (PE 3) bzw. +245 mV (PE 4) bei nur 10 ms andauernden Potenzialpulsen ist Folge der Unvollständigkeit des eingeleiteten Phasenübergangs. Ungefähr 140 mV des Spannungsabfalls ist direkte Folge des Elektrolytwiderstands bzw. Abstands zwischen WE und RE (IR-Drop, da am Ende des 10 ms-Potenzialpulses $j \neq 0$), die verbleibende Potentialdifferenz ist auf eine Kapazitätsänderung von $\sim 47\%$ (PE 3) bzw. $\sim 68\%$ (PE 4) zurückzuführen (► Abb. 4.13).
- „Schultern“ in den Stromdichtetransienten der Potenzialpulsexperimente, denen eine vollständige Phasenumwandlung zugesprochen wird, können als Zeichen eines Nukleations- und Wachstumsprozesses interpretiert werden [124]. Da diese erst nach etwa 10 ms auftreten, zeigen kürzere Pulsexperimente (die einen Phasenübergang zwar einleiten, jedoch nicht abschließen) ausschließlich den bei allen Transienten im Anfangsstadium üblichen exponentiellen Abfall [124] (► Abb. 4.12 bis 4.14).

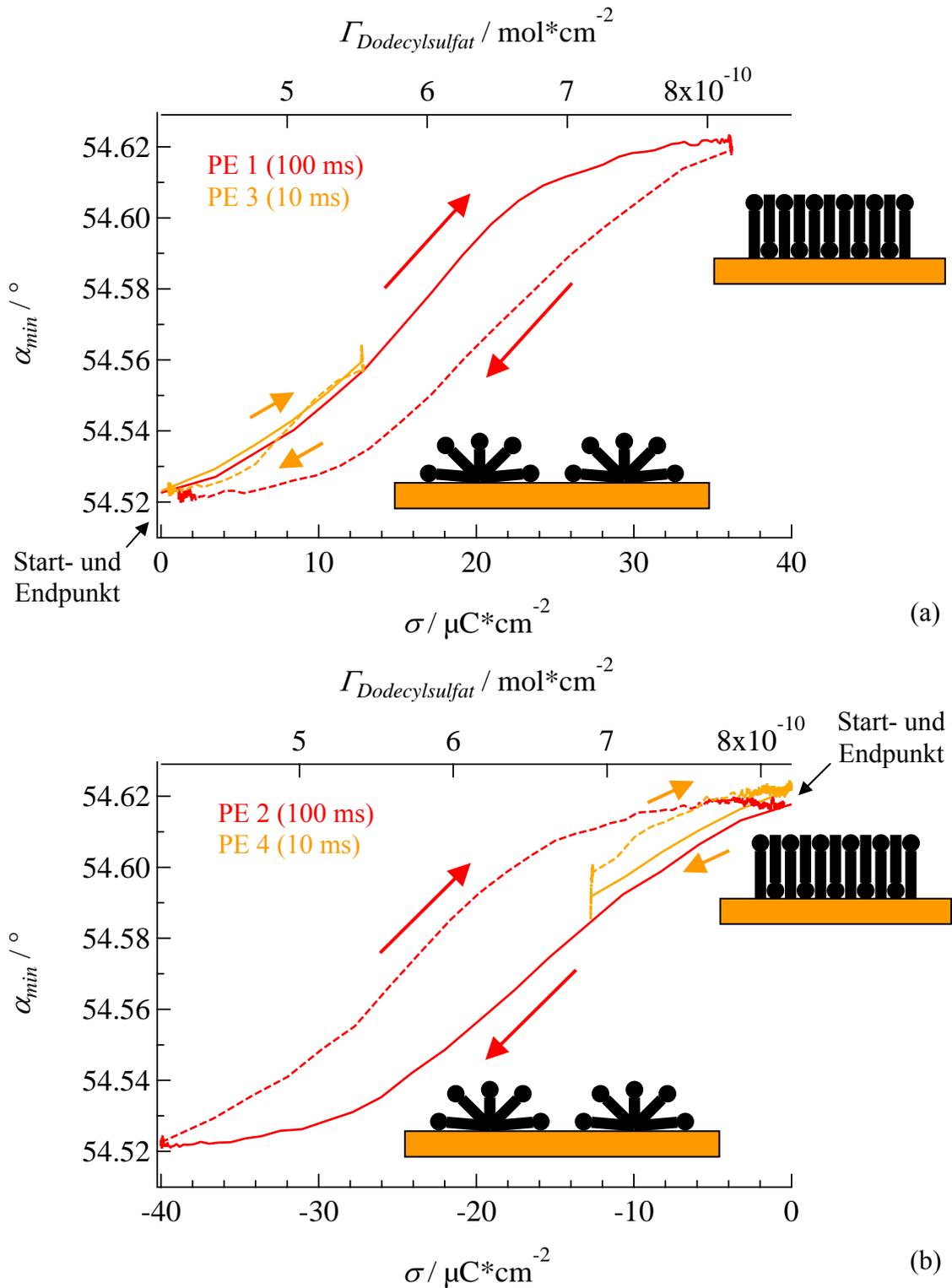


Abbildung 4.15

Auftragung der Winkellage des Resonanzminimums α_{min} in Abhängigkeit von der während eines 100 ms (rot, PE 1 und 2) bzw. 10 ms Potenzialpulsexperiments (orange, PE 3 und 4) geflossenen Flächenladungsdichte σ (► Abb. 4.12 und 4.13). Ausgangspunkt ist zum einen die halbzyklindrische (oben, PE 1 und 3), zum anderen die kompakte Dodecylsulfat-Adsorbatstruktur (unten, PE 2 und 4). Volle Linien entsprechen dem in Abschnitt 3.3.2 erläuterten Potenzienschritt (II), gestrichelte Linien den Schritten (III) und (IV). Aufgetragen ist zudem die mit der geflossenen Ladung korrelierende Gibbs'sche Oberflächenexzesskonzentration an Dodecylsulfat $\Gamma_{Dodecylsulfat}^{[50-51]}$.

Abbildung 4.15 zeigt abschließend die Verknüpfung der Ergebnisse von Elektrochemie und Oberflächenplasmonenresonanz der 10 ms- bzw. 100 ms-Potenzialpulsexperimente, die bereits in den Abbildungen 4.12 und 4.13 getrennt voneinander vorgestellt wurden. Der obere Teil der Abbildung umfasst die Ergebnisse der Pulsexperimente PE 1 und 3, bei denen ausgehend von der halbzyllindrischen Dodecylsulfat-Adsorbatschicht ein Phasenübergang zur kompakten Adsorbatstruktur vollständig vollzogen (PE 1) bzw. aufgrund einer zu geringen Flächenladungsdichte nur eingeleitet, aber nicht abgeschlossen wurde (PE 3) (volle Linien). Der untere Abbildungsbereich zeigt hingegen die Ergebnisse der Pulsexperimente PE 2 und 4, die den vollständigen (PE 2) bzw. induzierten (PE 4) Phasenübergang von kompakter zu halbzyllindrischer Struktur beschreiben (ebenfalls volle Linien). Abbildung 4.15 zeigt zudem die Kurvenverläufe, die sich beim Wiederherstellen der entsprechenden Ausgangszustände ergeben (gestrichelte Linien).

Der Verlauf der Winkellage des Resonanzminimums in Abhängigkeit von der geflossenen Flächenladungsdichte beschreibt in den beiden Fällen des vollständigen Phasenübergangs (PE 1 und 2) eine Form, die an eine „inverse Hysterese“ erinnert: Während die ersten zwei Drittel der jeweils geflossenen Flächenladungsdichte eine starke Veränderung des Resonanzminimums bedingen, wirkt sich das letzte Drittel nur noch geringfügig auf die Resonanzlage aus. Dies überrascht, denn man erwartet zunächst einen linearen Zusammenhang zwischen der Flächenladungsdichte und der Verschiebung des Resonanzminimums, da beide Größen proportional zur An- bzw. Abreicherung der Dodecylsulfat-Teilchen an der Grenzfläche bzw. zur Gibbs'schen Oberflächenexzesskonzentration von Dodecylsulfat sind. Diese Erwartungen erfüllen sich jedoch ausschließlich bei den Experimenten, in denen aufgrund sehr kurzer Potenzialpulse nur sehr kleine Ladungsumsätze erzielt wurden und somit ein Phasenübergang zwar eingeleitet, nicht jedoch abgeschlossen werden konnte (s. u., PE 3 und 4).

Im Fall des vollständigen Phasenübergangs (PE 1 und 2) sieht es hingegen so aus, als reagierten die beiden Messgrößen (Flächenladungsdichte σ und Verschiebung des Resonanzminimums $\Delta\alpha_{min}$) auf verschiedene Eigenschaften des adsorbierten Dodecylsulfat-Films. Diese Vermutung wird durch Abbildung 4.14 untermauert:

Während die Flächenladungsdichte – analog dem Lade- bzw. Entladevorgang eines Plattenkondensators – nahezu exponentiell von der Zeit abhängt (zwei Drittel des Ladungsflusses sind bereits nach einem Fünftel der gesamten Lade- bzw. Entladezeit abgeschlossen, ► Abb. 4.14c + d), ist der zeitliche Verlauf des Winkels der Resonanzmi-

nimums komplizierter: Dieser zeigt deutlich einen Wendepunkt, welcher nicht im Einklang mit einer einfachen Lade- bzw. Entladekurve steht (► Abb. 4.14e + f, siehe auch Abb. 4.9 und 4.10). Die Ursache hierfür ist darin zu suchen, dass die Winkellage des Resonanzminimums (bzw. die gesamte Oberflächenplasmonenresonanzkurve) nicht nur empfindlich auf die strukturellen und optischen Eigenschaften der Grenzfläche reagiert, sondern auch auf die Eigenschaften des innerhalb der Reichweite der Plasmonen darüber befindlichen Volumens. Der Winkel des Resonanzminimums misst also u. U. auch An- bzw. Abreicherungs- und Umordnungsprozesse, die noch nicht zur Ladungskurve beitragen. Oder anders ausgedrückt: Die im Oberflächenplasmonenresonanzsignal sichtbaren Prozesse sind u. U. bereits abgeschlossen, während noch verbleibende Restladung über die Arbeitselektrode abfließt. Dies könnte z. B. durch Orientierungsprozesse in der Dodecylsulfat-Adsorbatschicht bedingt sein, die keinen nennenswerten Einfluss mehr auf den Brechungsindex der Schicht haben.

Im Fall des unvollständigen Phasenübergangs (PE 3 und 4) wird der Phasenübergang zwar eingeleitet, nicht jedoch abgeschlossen. Sowohl die Transiente der Flächenladungsdichte – und damit auch die Bedeckung der Oberfläche durch Dodecylsulfat – als auch der Verlauf der Lage des Resonanzminimums zeigen eine nahezu lineare zeitliche Abhängigkeit (► Abb. 4.14c – f). Daher ist die Verschiebung der Lage des Resonanzminimums direkt proportional zur Bedeckungsänderung. Weiterhin gilt, wie in Abbildung 4.8 verdeutlicht, dass die Lage des Resonanzminimums im Wesentlichen durch den Brechungsindex der Adsorbatschicht und nicht durch deren Dicke bestimmt wird. Die Änderung des Brechungsindex der Adsorbatschicht ist, wie Modellrechnungen in Abschnitt 4.3.3 zeigen, nahezu proportional zur Verschiebung des Resonanzminimums – und damit auch zum Bedeckungsgrad von Dodecylsulfat.

Die in Abbildung 4.15 gezeigten Ergebnisse konnten im Rahmen dieser Arbeit aus Zeitgründen nicht weiter verfolgt werden, jedoch ließen sich mit der hier entwickelten Apparatur durchaus weitere Erkenntnisse gewinnen, z. B. durch die weitere, systematische Variation von Pulsdauer und -amplitude bei der Durchführung von Potenzialpulsexperimenten.

Fazit:

- Sowohl die Dauer des Flusses der Flächenladungsdichte als auch der Verschiebung des Resonanzminimums konnte für den vollständigen Phasenübergang von halbzyklindrischer zu kompakter Dodecylsulfat-Adsorbatsstruktur (und umgekehrt) bestimmt werden.
- Diffusionslimitierungen konnten ausgeschlossen werden.
- Während des Potenzialpulses zeigten sich keine, im anschließenden Zeitraum des OCP nur schwache Hinweise auf Ordnungs- oder (Um-)Strukturierungsprozesse, die dem eigentlichen Adsorptions- bzw. Desorptionsprozess nachgelagert sind und die optischen Eigenschaften der Adsorbatschicht beeinflussen.
- Alle Ergebnisse sind im Einklang mit den zuvor bei ausgewählten statischen Potenzialen (► Abs. 4.3) und bei stetigen Potenzialänderungen (Zyklovoltammetrie) (► Abs. 4.4) gewonnenen Erkenntnissen.

4.6 Zusammenfassung

Mit Hilfe einer Kombination aus Oberflächenplasmonenresonanzmessungen und konventioneller Elektrochemie wurde die Adsorption bzw. Desorption von Dodecylsulfat auf einer Gold(111)-Oberfläche untersucht. Mittels Zyklovoltammetrie bzw. Pulsvoltammetrie konnte die Anordnung der Dodecylsulfat-Ionen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche reversibel gesteuert und kontrolliert – und somit gezielt halbzyklindrische oder kompakte Dodecylsulfat-Adsorbatsstruktur eingestellt werden.

Das System „SF11-Glas | Goldfilm (50 nm, (111)-Oberfläche) | Dodecylsulfat-Adsorbatschicht | SDS-Lösung (16 mM)“ wurde für beide Adsorbatsstrukturen mittels Oberflächenplasmonenresonanz charakterisiert. Hierbei zeigte sich, dass der Winkel des Resonanzminimums ein geeigneter Parameter zur Unterscheidung der Strukturen bzw. des Adsorptionsgrads darstellt. Mit Hilfe der experimentellen Resonanzkurven konnten optische Eigenschaften der Adsorbatschicht bestimmt werden, Berechnungen mittels Maxwell-Garnett-Gleichung unterstützten die gewonnenen Ergebnisse (► Abs. 4.3).

Auch die Verschiebung der Oberflächenplasmonenresonanz im Potenzialbereich des Phasenübergangs von halbzyklindrischer zu kompakter Adsorbatschicht wurde untersucht und der Zusammenhang zur geflossenen Flächenladungsdichte hergestellt. Hierbei

zeigte sich die vollständige Reversibilität des Phasenübergangs sowohl im optischen als auch im elektrochemischen Signal (► Abs. 4.4).

Die Dauer des vollständigen Phasenübergangs konnte für beide Übergangsrichtungen zu ca. 40 – 50 ms bestimmt werden. Für den Zeitraum des Ladungsflusses konnte sowohl eine Diffusionslimitierung als auch ein merklicher Ordnungs- oder (Um-)Strukturierungsprozess, der sich der eigentlichen Adsorption bzw. Desorption anschließt, ausgeschlossen werden. Erst in der sich anschließenden Zeitspanne des OCP sind hierfür schwache Anzeichen mit zu vernachlässigendem Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Adsorbatschicht zu erkennen. Während bei geringer Ladungsdichteänderung die Verschiebung der Resonanzlage der Oberflächenplasmonen nahezu linear erfolgt, ist bei größerer Ladungsdichteänderung ein sigmoidaler Zusammenhang zwischen Winkellage des Resonanzminimums und der geflossenen Flächenladungsdichte zu erkennen. Bei einem vollständigen Phasenübergang sprechen die Stromdichtekurven der Adsorption für einen Nukleations- und Wachstumsprozess (► Abs. 4.5).

Die bestehenden Modellvorstellungen der potenzialabhängigen Adsorption von Dodecylsulfat-Ionen an Gold(111)-Oberflächen nach J. Lipkowski et al. konnten untermauert werden (► Abs. 4.2) ^[50-51].

5 Sulfat-Adsorption

5.1 Einleitung

Aufgrund des allgemeinen Interesses, Grenzflächenprozesse an Metall-Elektrolyt-Grenzflächen besser zu verstehen ^[12-15, 125-127], aber auch wegen ihrer Bedeutung als Koadsorptionsprozess bei der Kupfer-Unterpotenzialabscheidung (UPD, engl. *underpotential deposition*) ^[23, 25, 128-130], steht die Sulfat-Adsorption noch immer im Fokus der Grundlagenforschung.

Trotz zahlreicher Untersuchungen mit einer Vielzahl an Methoden, z. B. mittels

- Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl. *Atomic Force Microscopy*, bzw. SFM, engl. *Scanning Force Microscopy*) ^[116]
- Rastertunnelmikroskopie (STM, engl. *Scanning Tunneling Microscopy*) ^[5, 12, 108, 117, 131-132]
- Zyklovoltammetrie (CV, engl. *Cyclic Voltammetry*) ^[10-11, 15, 117, 126-127]
- Chronocoulometrie (CC) ^[4, 7, 9, 11]
- Infrarot-Spektroskopie (IR) ^[3, 6, 110-111, 113-114, 117, 131]
- Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED, engl. *Low Energy Electron Diffraction*) ^[10, 13-14]
- Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) ^[10, 13-14]
- Frequenz-Verdoppelungs-Spektroskopie (SHG, engl. *Second Harmonic Generation*) ^[7-9]
- Röntgenbeugung bzw. -diffraktion (XRD, engl. *X-Ray Diffraction*) ^[7]
- Radiochemie ^[11]

werden wesentliche Punkte, etwa die Frage, welche Sulfat-Spezies primär adsorbiert oder welche Teilchen koadsorbierten, gegenwärtig noch immer kontrovers diskutiert:

Bzgl. der in saurer Umgebung an einer Gold(111)-Oberfläche adsorbierten Sulfat-Spezies mehren sich, vor allem aufgrund von chronocoulometrischen ^[9, 11] und IR-spektroskopischen Messungen ^[3, 6, 110, 117, 131, 133], die Überzeugungen zu Gunsten der Sulfat-Ionen ^[4, 10-11, 116] – obwohl in der Volumenphase einer schwefelsauren Elektrolytlösung Hydrogensulfat dominiert ^[9]. Entsprechendes wird auch für Silber(111)- und Platin(111)-Oberflächen angenommen ^[134-135]. Die Adsorption von Hydrogensulfat hingegen wird – vor allem in neuer Zeit – weitaus seltener postuliert ^[12, 23, 111, 113-114, 125].

Die Koadsorption betreffend sind die Ansichten deutlich vielfältiger. So werden IR-^[3, 6, 111, 117, 136] und STM-Daten^[3, 5, 111, 117, 136-138] wahlweise als Indiz für die Adsorption von Wasser (H_2O)^[137-138], Hydronium-Ionen (H_3O^+)^[5, 117] oder von Zundel-Ionen, d. h. hydratisierten Hydronium-Ionen (H_5O_2^+), interpretiert.

Das System „schwefelsaure Lösung | Gold(111)“ stellt daher noch immer ein interessantes und anspruchsvolles Untersuchungsgebiet dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Sulfat-Adsorption mittels Zyklovoltammetrie reversibel gesteuert und kontrolliert – und die damit verbundene Veränderung der Metall-Elektrolyt-Grenzfläche mittels Oberflächenplasmonenresonanzmessungen untersucht.

5.2 Potenzialabhängige Ad- und Desorption von Sulfat an Gold(111)-Oberflächen

Seit den späten 1980er Jahren steht die Sulfat-Adsorption an Gold(111)-Oberflächen einschließlich begleitender Koadsorptionsprozesse im Fokus einiger Arbeitsgruppen. Mit Hilfe klassischer elektrochemischer Methoden, wie z. B. Zyklovoltammetrie (CV) und Chronocoulometrie (CC), in Kombination mit IR-spektroskopischen Methoden sowie Rastertunnelmikroskopie (STM), konnten bisweilen die im Folgenden beschriebenen Vorstellungen der potenzialgesteuerten Ad- und Desorption von Sulfat an Gold(111) entwickelt werden^[3, 5, 9, 11, 108].

Abbildung 5.1 zeigt das CV einer nicht-sauerstofffreien 100 mM schwefelsauren Lösung an einem 50 nm dicken Goldfilm mit (111)-Textur als Arbeitselektrode (WE) unter Verwendung von Platin als Referenzelektrode (RE). Es zeigt den Potenzialbereich der Sulfat-Adsorption und Doppelschichtladung, der bei niedrigen Potenzialen durch die beginnende Wasserstoffentstehung (g bzw. a), bei hohen Potenzialen durch die Oxidation der Goldoberfläche (f) begrenzt wird. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde auch hier die Potenzienskala unter Zuhilfenahme des Goldoxidations- und -reduktions-Peak-Paars (der entsprechende Zyklus wurde nicht dargestellt) auf die gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE, engl. *saturated calomel electrode*) als RE übertragen. Diese dient als Basis sämtlicher Potenzialangaben.

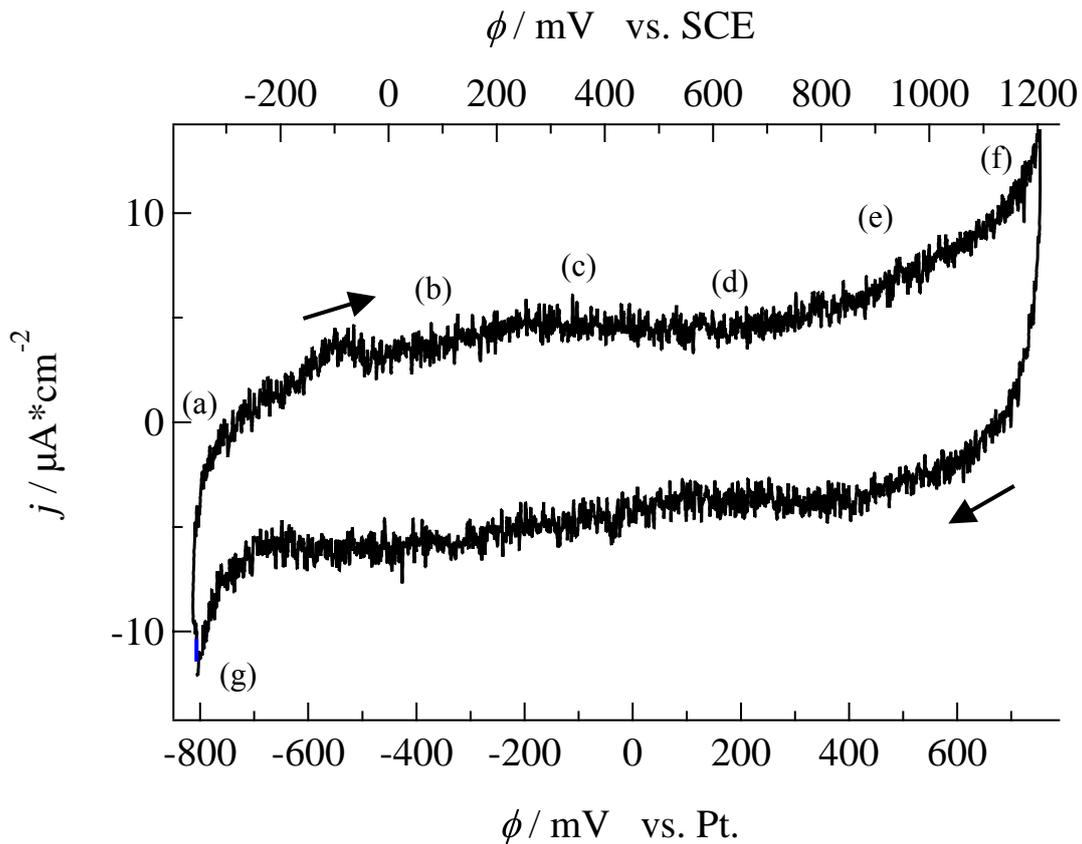


Abbildung 5.1

Zyklovoltammogramm eines 50 nm dicken Goldfilms mit (111)-Textur in 100 mM schwefelsaurer Lösung. Die Spannungsrampe startete bei -350 mV vs. SCE mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von $50 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$ in positiver Potenzialrichtung.

Vollständige Desorption

Die Aufnahme des gezeigten CV beginnt im Bereich der beginnenden Wasserstoffentwicklung bzw. Sauerstoffreduktion bei -350 mV (a) (Vgl. ► Abs. 4.2, Abb. 4.2) und verläuft mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $50 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$ zunächst in positiver Potenzialrichtung. Bis zu einem Potenzial zwischen +100 mV und +200 mV ist hierbei kein Sulfat an der Gold(111)-Oberfläche adsorbiert (b) ^[11].

Ungeordnete Sulfat-Deckschicht

Erst bei positiveren Potenzialen kommt es zur Adsorption erster Sulfat-Teilchen. Bis zu einem Potenzial von ca. +800 mV werden weitere Sulfat-Teilchen adsorbiert und eine ungeordnete Deckschicht ausgebildet. Hierbei zeigt die chronocoulometrisch abgeleitete Gibbs'sche Oberflächenexzesskonzentration von Sulfat über den Gesamtbereich der

Adsorption einen sigmoidalen Kurvenverlauf und erreicht schließlich bei ca. +800 mV ein Maximum von $4,6 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2}$ ($\approx 2,8 \cdot 10^{14} \frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^2}$) [9, 11].

In der Literatur [3, 5, 9, 11, 108] sind in diesem Potenzialabschnitt – bei Verwendung idealer Gold(111)-Oberflächen in Form von Einkristallen – zwei Peaks beschrieben: Zum einen ein schmaler, spitzer Peak im Bereich von ca. +300 mV bis +400 mV als Zeichen einer Reorganisation der Gold(111)-Oberfläche (engl. *lifting reconstruction*) (c) [3, 9, 11-12, 117, 131], zum anderen ein breiter, flacher Peak zwischen +400 mV und +800 mV als Indiz der Sulfat-Adsorption (d). Beide sind im gezeigten Beispiel aufgrund der Oberflächenqualität der dünnen, durch Bedampfung von Glasplättchen als Substrat hergestellten Goldfilme nicht zu erkennen.

Geordnete Sulfat-Deckschicht

Im anschließenden Potenzialbereich zwischen +800 mV und +900 mV kommt es zu einem Phasenübergang von ungeordneter zu geordneter Sulfat-Deckschicht in Form einer $\sqrt{3} \times \sqrt{7}$ -Struktur (e) [3, 5, 9-10, 12, 15, 116-117, 126-127, 131, 137]. Auch dies zeigt sich bei idealen Goldoberflächen in Form eines Peaks [3, 5, 9, 11, 108]. Dieser Phasenübergang wird von einer Koadsorption einer Wasserspezies [3, 6] begleitet, eine Übersicht der hierzu derzeit bestehenden Vorstellungen findet sich z. B. bei T. Wandlowski et. al [3]. Daten der Flächenladungsdichten sowie STM-Beobachtungen weisen darauf hin, dass der Phasenübergang ohne eine wesentliche Veränderung der Oberflächenkonzentration vonstatten geht [9].

Bei positiveren Potenzialen, etwa ab +1100 mV, kommt es zur beginnenden Oxidation der obersten Goldschicht (f) (Vgl. ► Abs. 4.2, Abb. 4.2).

Nach Umkehr des Potenzialverlaufs werden die einzelnen Stadien in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen, bis bei ca. -350 mV erneut die Sauerstoffreduktion und Wasserstoffentwicklung erreicht wird (g).

5.3 Sulfat-Adsorption an Gold(111)-Oberflächen bei ausgewähltem statischen Potenzial

Die im Folgenden gezeigten und bereits auszugsweise veröffentlichten Resultate^[35] wurden durch die Untersuchung des Systems „Schwefelsäure (100 mM) | Gold(111)“ gewonnen. Zielsetzungen der in diesem Abschnitt aufgeführten Experimente waren:

- Charakterisierung der Oberflächenplasmonenresonanz des Systems „SF11-Glas | Goldfilm (50 nm, (111)-Oberfläche) | Schwefelsäure (100 mM)“ sowohl mit als auch ohne der an der Metall-Elektrolyt-Grenzfläche ausgebildeten Sulfat-Adsorbatschicht (► Abs. 5.2).
- Bestimmung der optischen Eigenschaften der Sulfat-Adsorbatschicht.

5.3.1 Kalibrierung

Abweichend

- sowohl von einer zu Beginn unserer Experimente angewendeten und in einer ersten Veröffentlichung über die Sulfat-Adsorption an Gold(111)-Oberflächen beschriebenen Kalibriermethode^[35] (die hierin aufgeführte Methode erwies sich u. a. aufgrund der sphärischen Aberration und nicht-idealer Justierung der optischen Bauteile als zu ungenau, ► Abs. 3.4.1 und 3.5)
- als auch von allen bisherigen Beschreibungen der Kalibrierung (► Abs. 3.3.1, 3.4.1 sowie 4.3.1) (die hierfür erforderliche Messung des Systems „SF11-Glas | Goldfilm (50 nm, (111)-Oberfläche) | Wasser“ fehlte)

wurde in diesem Abschnitt wie folgt vorgegangen:

Analog zu der in den Abschnitten 3.3.1 und 3.4.1 beschriebenen Vorgehensweise wurde hier direkt das System „SF11-Glas | Goldfilm (50 nm, (111)-Oberfläche) | Schwefelsäure (100 mM)“ zur Kalibrierung der folgenden Messungen herangezogen.

Zunächst wurde auf Grundlage der in Tabelle 5.1 aufgeführten Daten mittels *IGOR Pro* unter Anwendung des Mehrphasenmodells (► Abs. 2.4.4) eine Resonanzkurve simuliert. Diese wurde anschließend mit der entsprechenden Resonanzkurve, die bei einem Potenzial von -200 mV vs. SCE aufgenommen wurde (► Abb. 5.3), abgeglichen, um in gewohnter Weise die gewünschte Kalibrierfunktion abzuleiten (► Abs. 3.4.1, Abb. 3.17).

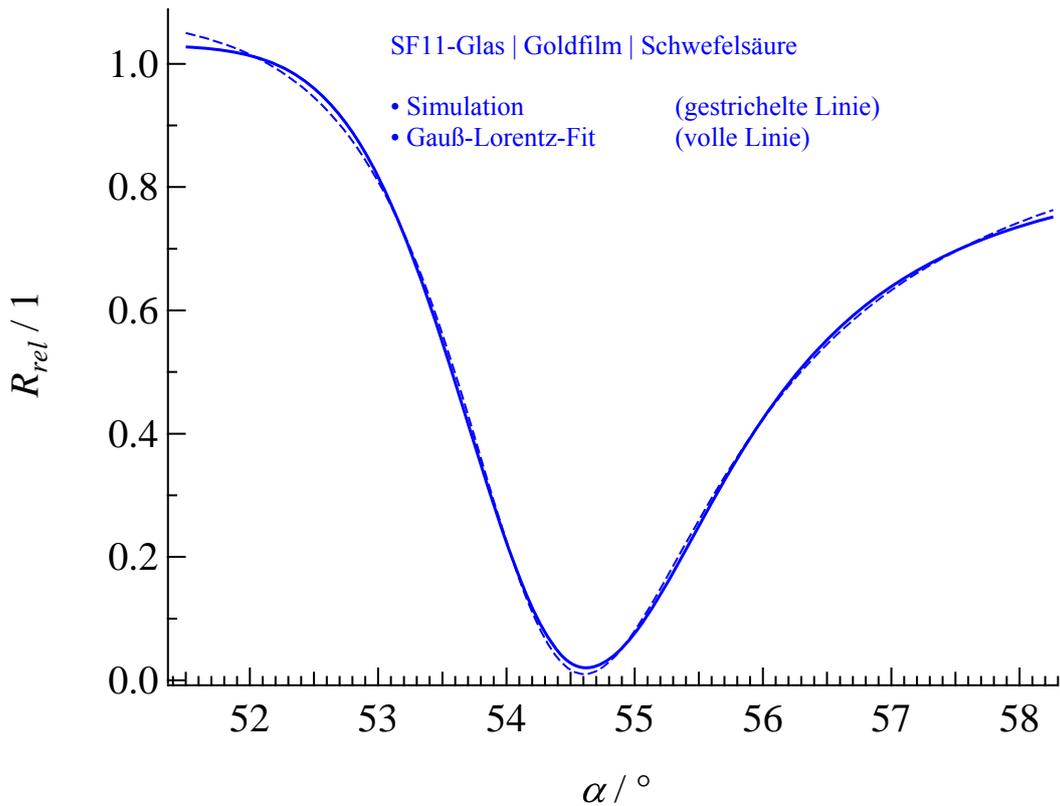
Tabelle 5.1

Übersicht der in die Berechnung der Kalibrier-Resonanzkurve, d. h. des Systems „SF11-Glas | Goldfilm (50 nm, (111)-Oberfläche, -200 mV vs. SCE) | Schwefelsäure (100 mM)“, eingehenden Daten (► Abb. 5.2). Hierbei bezieht sich der Ausdruck „Phase“ auf das in Abschnitt 2.4.4 vorgestellte Mehrphasenmodell, die Begriffe „Zähler“ und „Nenner“ auf das in den Abschnitten 3.3.1 und 3.4.1 beschriebene Normierungsverfahren.

Allgemeines			$\lambda = 632,8 \text{ nm}, \quad 51,5^\circ \leq \alpha \leq 58,3^\circ$	
Phase 0	Zähler	SF11-Glas	<i>semiinfini</i> t	$n_0 = 1,7786$ ^[61]
	Nenner			
Phase 1	Zähler	Goldfilm	$d_1 = 50,2 \text{ nm}$	$\varepsilon_1 = -11,73 + i \cdot 1,26$ ^[35, 62-63]
	Nenner			
Phase 2	Zähler	Schwefelsäure (100 mM)	<i>semiinfini</i> t	$n_2 = 1,3340$
	Nenner	Luft		$n_2 = 1,00027657$ ^[64]

Abbildung 5.2 zeigt neben dem resultierenden Simulationsergebnis auch den anschließend durchgeführten Gauß-Lorentz-Fit, mit dessen Hilfe sich die simulierte Resonanzkurve durch die in Tabelle 5.2 aufgeführten Parameter beschreiben lässt (► Abs. 3.4.2).

Abbildung 5.3 zeigt in Blau die der Simulation entsprechende, normierte und kalibrierte Resonanzkurve des Systems „SF11-Glas | Goldfilm (50 nm, (111)-Oberfläche) | Schwefelsäure (100 mM)“ bei -200 mV vs. SCE, d. h. bei einem Potenzial, bei dem keine Sulfat-Adsorbatschicht auf der Metalloberfläche vorhanden ist (► Abs. 5.2) ^[11]. Diese Resonanzkurve (Kalibriermessung) kann über den in Tabelle 5.3 aufgeführten Satz an Parametern beschrieben werden (analog zu ► Abs. 3.3.1 und 3.4.1, Abb. 3.10, 3.12, 3.15 und 3.16).

**Abbildung 5.2**

Darstellung der zur Kalibrierung mit Hilfe von *IGOR Pro* unter Verwendung des Mehrphasenmodells erhaltenen simulierten Resonanzkurve (► Abs. 2.4.4 und 3.4.1, Abb. 3.15 und 3.16), die auf Basis der in Tabelle 5.1 aufgeführten Daten berechnet wurde (gestrichelte Linie), sowie eines durchgeführten Gauß-Lorentz-Fits (volle Linie) (► Abs. 3.4.2), dessen Ergebnisse in Tabelle 5.2 zusammengefasst sind.

Tabelle 5.2

Übersichtstabelle der Parameter, welche die simulierte Kalibrier-Resonanzkurve, d. h. das System „SF11-Glas | Goldfilm (50 nm, (111)-Oberfläche, -200 mV vs. SCE) | Schwefelsäure (100 mM)“, wiedergeben (► Abb. 5.2).

$\chi^2 / 1$	0,0102		
$\alpha_{min} / ^\circ$	$54,614^\circ \pm 0,008^\circ$	$R_{rel,G,0} / 1$	$1,0305 \pm 0,0026$
$b_{1/2,G} / ^\circ$	$2,156^\circ \pm 0,018^\circ$	$h_G / 1$	$1,0102 \pm 0,0033$
$b_{1/2,L} / ^\circ$	$2,904^\circ \pm 0,039^\circ$	$h_L / 1$	$0,8473 \pm 0,0046$
$b_{1/2} / ^\circ$	$2,530^\circ \pm 0,022^\circ$	$R_{rel,min} / 1$	$0,0203 \pm 0,0042$

5.3.2 Charakterisierung der Oberflächenplasmonenresonanz der Sulfat-Adsorbatschicht

Nach Untersuchung des vorliegenden Systems „Schwefelsäure (100 mM) | Gold(111)“ mittels Zyklovoltammetrie (CV) (► Abs. 5.4) wurde das Potenzial der Goldoberfläche auf +1200 mV vs. SCE geregelt, wodurch sich eine Sulfat-Adsorbatschicht ausbildete. Die entsprechende Resonanzkurve ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Tabelle 5.3 gibt eine Übersicht über die entsprechend gewonnenen Parameter und deren Fehler, die sich aus der Fitroutine und der Kalibrierfunktion ergeben.

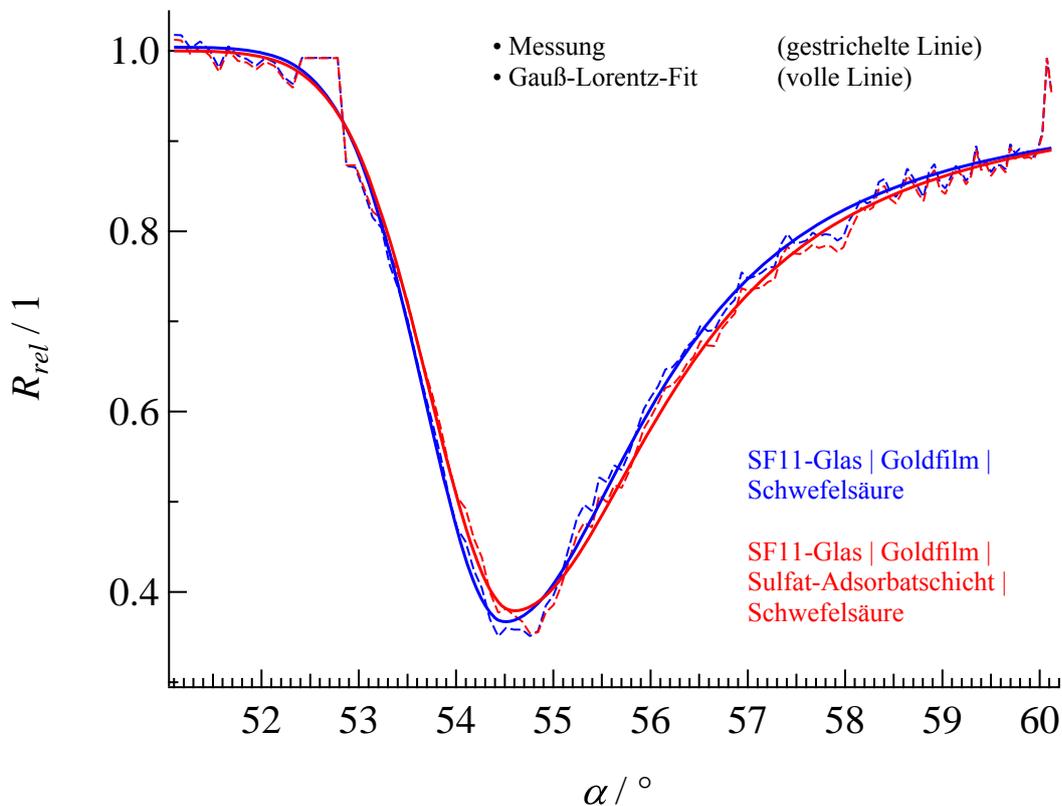


Abbildung 5.3

Gegenüberstellung der normierten (► Abs. 3.3.1) und kalibrierten (► Abs. 5.3.1) Resonanzkurven: System „SF11-Glas | Goldfilm (50 nm, (111)-Oberfläche, -200 mV vs. SCE) | Schwefelsäure (100 mM)“ (Kalibriermessung, blau gestrichelte Linie) und „SF11-Glas | Goldfilm (50 nm, (111)-Oberfläche, +1200 mV vs. SCE) | Sulfat-Adsorbatschicht | Schwefelsäure (100 mM)“ (rot gestrichelte Linie) sowie die entsprechenden Kurven der Gauß-Lorentz-Fits (volle Linien) (► Abs. 3.4.2).

Tabelle 5.3

Vergleichstabelle der Parameter, welche die normierten und kalibrierten Elektrolytmessungen mit (+1200 mV vs. SCE) und ohne (-200 mV vs. SCE, Kalibriermessung) Sulfat-Adsorbatschicht beschreiben (► Abs. 3.4.2), sowie deren absolute Fehler (Berücksichtigung der Fitroutine sowie der Kalibrierfunktion). Ferner sind die Differenzen der beiden Oberflächenzustände sowie deren relative Fehler beschrieben. Aufgrund der ausschließlichen Betrachtung der Relativbeziehung zueinander werden hier nur die Fehler der Fitroutine, nicht die der Kalibrierfunktion, die sich gleichermaßen auf beide Resonanzmessungen auswirken, berücksichtigt.

System	$\chi^2 / ^\circ$	$\alpha_{min} / ^\circ$	$R_{rel,min} / 1$	$b_{1/2} / ^\circ$
Sulfat- Adsorbatschicht ($\phi = +1200$ mV vs. SCE)	0,0728	$54,564^\circ \pm 0,148^\circ$	$0,3801 \pm 0,0119$	$2,857^\circ \pm 0,154^\circ$
ohne Adsorbatschicht ($\phi = -200$ mV vs. SCE)	0,0705	$54,472^\circ \pm 0,145^\circ$	$0,3679 \pm 0,0118$	$2,722^\circ \pm 0,143^\circ$
Differenz	-	$0,092^\circ \pm 0,003^\circ$	$0,0122 \pm 0,0005$	$0,135^\circ \pm 0,015^\circ$

Zusammenfassend lassen sich folgende Aussagen treffen:

- Wie auch schon im Abschnitt 4.3 angemerkt, zeigen die Resonanzkurven in Abbildung 5.3 in den Randbereichen und den Minima deutliche Abweichungen im Sinne einer stärkeren Streuung zwischen den Messungen und den Gauß-Lorentz-Fits. Diese zeigen jedoch kaum Auswirkungen auf die gute Bestimmbarkeit der Resonanzminima, die im Wesentlichen durch die Bereiche der Flanken bestimmt werden. Die absoluten Fehler der Fitroutine liegen im Bereich einiger Hundertstel Grad.
- Die Differenz zwischen der Absolutposition des Resonanzminimums α_{min} der berechneten und der gemessenen Kalibrier-Resonanzkurve beträgt $0,142^\circ$. Dies ist – ebenso wie die vergleichsweise hohen Fehlergrenzen der Fitparameter – Zeichen einer nicht-optimalen Kalibrierung (einer mit hohen Fehlern behafteten Kalibrierfunktion). Die experimentell bestimmte Winkellage schließt mit ihren Fehlergrenzen den theoretischen Wert ein (► Tab. 5.2 und 5.3).
- Die absoluten Positionen der Resonanzminima α_{min} , die sich aufgrund der Kalibrierung (Ungenauigkeit der der Kalibrierfunktion) mit $54,472^\circ \pm 0,145^\circ$ für das System ohne Adsorbatschicht (Kalibrierung) bzw. $54,564^\circ \pm 0,148^\circ$ für das System mit Sulfat-Adsorbatschicht nur schwer bestimmen lassen (► Tab. 5.3), sind auch hier weniger bedeutsam als ihre relative Lage zueinander: Mit einem Winkelabstand von

ca. $0,09^\circ$ (► Tab. 5.3) unterscheiden sich die beiden Zustände nicht nur eindeutig voneinander, sondern heben sich auch deutlich von der Ungenauigkeit der Fitroutine ab, da hier nur der relative Fehler ($0,003^\circ$) zu berücksichtigen ist.

- Die relativen Reflektivitäten am Resonanzminimum $R_{rel,min}$ stellen auch bei diesem System den Fitparameter mit der geringsten Aussagekraft dar:
Zwar liegen die von der Fitroutine angegebenen Fehler im Bereich von 3 % der jeweiligen Werte (► Tab. 5.3), jedoch weichen auch hier die Parameter der berechneten und experimentellen Resonanzkurven aufgrund apparativer Gegebenheiten (z. B. nicht-ideale Polarisierung des Lichts etc.) stark voneinander ab: So ergibt sich z. B. für die Kalibrierung ein theoretisches Minimum von 2,03 % (► Tab. 5.2), im Experiment jedoch von 36,79 % (► Tab. 5.3).
- Die relative Reflektivität $R_{rel,min}$ des Systems ohne Adsorbatschicht beträgt 36,79 %, die des Systems mit Sulfat-Adsorbatschicht 38,01 %.
- Die Abweichung zwischen der Halbwertsbreite $b_{1/2}$ der berechneten und der gemessenen Kalibrier-Resonanzkurve beträgt $0,192^\circ$. Dies ist ein weiteres Indiz einer nicht-optimalen Kalibrierung. Die Halbwertsbreite des Experiments schließt mit den dazugehörigen Fehlergrenzen den Wert der Simulation aus (► Tab. 5.2 und 5.3).
- Auch die absoluten Halbwertsbreiten $b_{1/2}$ lassen sich aufgrund der Kalibrierung (Ungenauigkeit der Kalibrierfunktion) nur schwer bestimmen: Für das System ohne Adsorbatschicht (Kalibrierung) beträgt sie $2,722^\circ \pm 0,143^\circ$, für das System mit Sulfat-Adsorbatschicht $2,857^\circ \pm 0,154^\circ$ (► Tab. 5.3). Aufgrund der Differenz von $0,135^\circ$ (► Tab. 5.3) bei einer Ungenauigkeit der Fitroutine von knapp 10 % ($0,015^\circ$) lassen sich die beiden Oberflächenzustände trotz allem eindeutig unterscheiden.

5.3.3 Interpretation der Oberflächenplasmonenresonanz der Sulfat-Adsorbatsstruktur

Im Folgenden wurde versucht, die im Experiment beobachtete (► Abb. 5.3) kleine, jedoch signifikante Verschiebung der Oberflächenplasmonenresonanz um $0,092^\circ$ (► Tab. 5.3) als Folge der Ausbildung einer Sulfat-Adsorbatschicht auf Basis des Modells der Sulfat-Adsorption (► Abs. 5.2) zu interpretieren.

Es wurde vermutet, dass die sich bei der Änderung des Potentials von -200 mV nach $+1200$ mV vs. SCE ausbildende Adsorbatschicht in ihren optischen Eigenschaften von denen des umgebenden Elektrolyten unterscheidet.

Tabelle 5.4

Übersicht der zur Berechnung des Systems „SF11-Glas | Goldfilm (50 nm, (111)-Oberfläche, $+1200$ mV vs. SCE) | Sulfat-Adsorbatschicht | Schwefelsäure (100 mM)“ erforderlichen Daten (► Abb. 5.4). Hierbei bezieht sich der Ausdruck „Phase“ auf das in Abschnitt 2.4.4 vorgestellte Mehrphasenmodell, die Begriffe „Zähler“ und „Nenner“ auf das in den Abschnitten 3.3.1 und 3.4.1 beschriebene Normierungsverfahren.

Allgemeines			$\lambda = 632,8$ nm, 128 Datenpunkte	
Phase 0	Zähler	SF11-Glas	<i>semiinfinit</i>	$n_0 = 1,7786$ ^[61]
	Nenner			
Phase 1	Zähler	Goldfilm	$d_1 = 50,2$ nm	$\varepsilon_1 = -11,73 + i \cdot 1,26$ ^[35, 62-63]
	Nenner			
Phase 2	Zähler	Sulfat-Adsorbatschicht	$d_2 = 0,69$ nm ^[1-2]	$n_2 = 1,436$ ^[139]
	Nenner			
Phase 3	Zähler	Schwefelsäure (100 mM)	<i>semiinfinit</i>	$n_3 = 1,3340$
	Nenner	Luft		$n_3 = 1,00027657$ ^[64]

Während für die Kalibrierung (► Abs. 5.3.1) das System „SF11-Glas | Goldfilm (50 nm, (111)-Oberfläche) | Schwefelsäure (100 mM)“ ohne Sulfat-Adsorbatschicht bereits mittels *IGOR Pro* berechnet (► Tab. 5.1 und Abb. 5.2) und charakterisiert (► Tab. 5.2) wurde, galt es nun, das System mit Sulfat-Adsorbatschicht zu simulieren (► Abs. 2.4.4), parametrisieren (► Abs. 3.4.2) und beide miteinander zu vergleichen. Hierzu wurde, wie in Tabelle 5.4 gezeigt, ein Mehrphasenmodell mit vier Phasen (► Abs. 2.4.4) verwendet und sowohl für SF11-Glas (Phase 0), Goldfilm (Phase 1) als auch für Schwefelsäure (100 mM) und Luft (Phase 3) die bereits zur Berechnung der Kalibrierkurve verwendeten Größen eingesetzt (► Tab. 5.1).

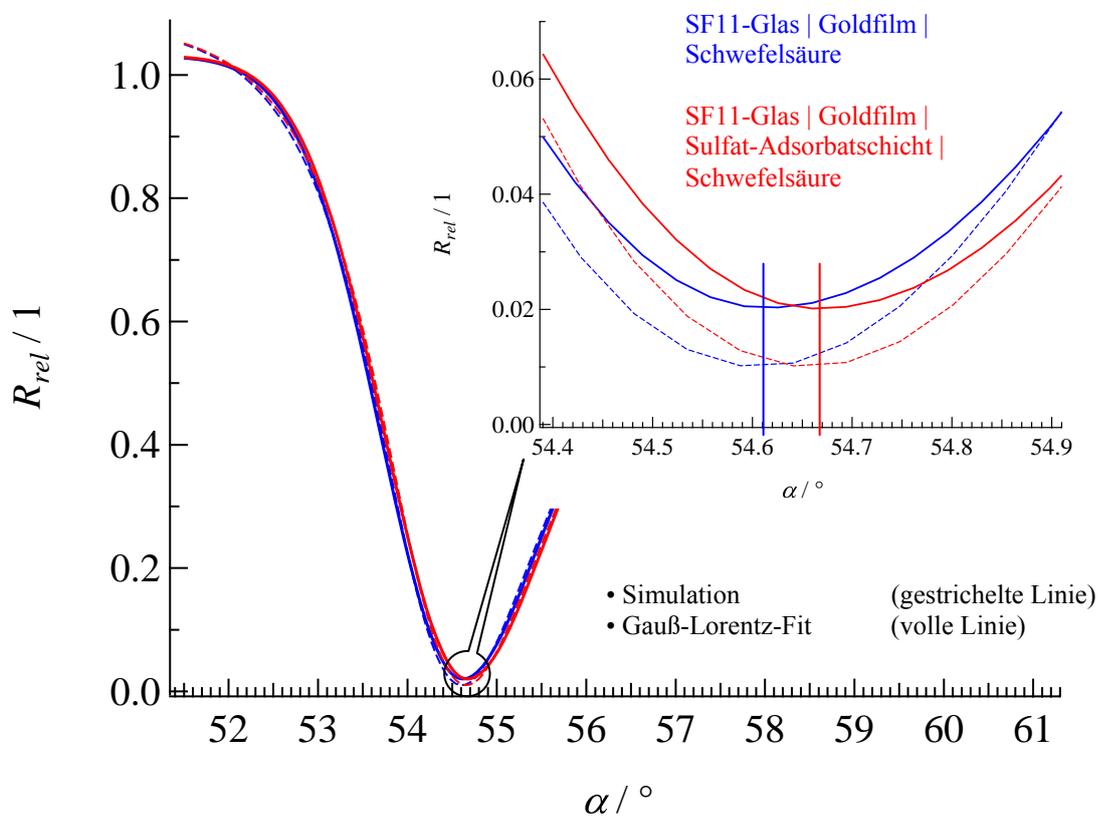


Abbildung 5.4

Gegenüberstellung der auf Grundlage der in den Tabellen 5.1 und 5.4 aufgeführten Daten und unter Anwendung des Mehrphasenmodells (► Abs. 2.4.4) berechneten Resonanzkurven der Systeme „SF11-Glas | Goldfilm (50 nm, (111)-Oberfläche, -200 mV vs. SCE) | Schwefelsäure (100 mM)“ (Kalibrier-Simulation, blau gestrichelte Linie) und „SF11-Glas | Goldfilm (50 nm, (111)-Oberfläche, +1200 mV vs. SCE) | Sulfat-Adsorbatschicht | Schwefelsäure (100 mM)“ (rot gestrichelte Linie) sowie die entsprechenden Kurven der Gauß-Lorentz-Fits (volle Linien) (► Abs. 3.4.2).

Tabelle 5.5

Übersichtstabelle (analog ► Tab. 5.2), welche die Parameter der simulierten Resonanzkurve des Systems „SF11-Glas | Goldfilm (50 nm, (111)-Oberfläche, +1200 mV vs. SCE) | Sulfat-Adsorbatschicht | Schwefelsäure (100 mM)“ aufführt (► Abb. 5.4).

$\chi^2 / 1$	0,0104		
$\alpha_{min} / ^\circ$	$54,666^\circ \pm 0,008^\circ$	$R_{rel,G,0} / 1$	$1,0315 \pm 0,0026$
$b_{1/2,G} / ^\circ$	$2,176^\circ \pm 0,018^\circ$	$h_G / 1$	$1,0113 \pm 0,0033$
$b_{1/2,L} / ^\circ$	$2,909^\circ \pm 0,040^\circ$	$h_L / 1$	$0,8451 \pm 0,0048$
$b_{1/2} / ^\circ$	$2,543^\circ \pm 0,022^\circ$	$R_{rel,min} / 1$	$0,0202 \pm 0,0042$

Darüber hinaus wurde die Dicke der Sulfat-Adsorbatschicht (Phase 2) aus STM-Messungen und DFT-Rechnungen von F. C. Simeone et al. zu $d_2 = 6,9 \text{ \AA}$ abgeschätzt^[1-2]. Auch die verwendeten optischen Eigenschaften der Adsorbatschicht wurden aus einem Strukturvorschlag derselben Arbeit abgeleitet^[1-2]: Beträgt das Teilchenzahlverhältnis von Adsorbat (Sulfat-Ionen) zu Koadsorbat (Hydronium-Ionen) 1 : 1, entspricht dies, auf die schwefelsaure Lösung bezogen, einer Schwefelsäure mit einem Massenanteil von $w = 85 \%$. Überträgt man deren Volumenphaseneigenschaften auf den dünnen Adsorbatfilm, so ergibt sich ein Brechungsindex von $n_2 = 1,436$ ^[139].

Abbildung 5.4 zeigt neben dem Simulationsergebnis auch das Resultat des sich anschließenden Gauß-Lorentz-Fits, nach dessen Durchführung sich die Resonanzkurve durch die in Tabelle 5.5 gelisteten Parameter beschreiben lässt (► Abs. 3.4.2). Zum besseren Vergleich sind außerdem die bereits in Abbildung 5.2 gezeigten Ergebnisse des Systems ohne Sulfat-Adsorbatschicht (Kalibrierung) aufgeführt.

Schlussfolgerungen:

- Aus den Berechnungen der beiden Systeme (► Tab. 5.2 und 5.5) ergibt sich für die Sulfat-Adsorption eine Verschiebung des Resonanzminimums um $+0,052^\circ$. Dieser Wert hat zwar das richtige Vorzeichen, ist im Vergleich zum experimentell abgeleiteten Wert jedoch um 44 % zu klein.
- Aus den Simulationen kann gefolgert werden, dass sowohl eine höhere Phasendicke als auch ein höherer Brechungsindex zu einer größeren Verschiebung der Oberflä-

chenplasmonenresonanz führen. Die bisherigen Abschätzungen der für die Sulfat-Adsorbatschicht eingesetzten Parameter (► Tab. 5.4) sind demnach zu klein.

In einem nächsten Schritt wurde untersucht, wie groß Phasendicke und Brechungsindex der Sulfat-Adsorbatschicht sein müssten, um die experimentellen Befunde zu erklären.

Wie bereits bei den vorherigen Simulationen kam auch hier das in Tabelle 5.4 beschriebene Mehrphasenmodell zum Einsatz, jedoch wurden diesmal Phasendicke und Brechungsindex der Sulfat-Adsorbatschicht (Phase 2) als freie Parameter definiert und das Modell an die experimentelle Resonanzkurve des Potentials von +1200 mV vs. SCE angepasst. Hierbei stellte sich heraus, dass die beiden Fitparameter leider nicht hinreichend unabhängig voneinander sind, so dass die zunächst erhaltenen Werte keinerlei Aussagekraft haben. Dessen ungeachtet konnten die Wertebereiche der Phasendicke und des Brechungsindex wie folgt abgeschätzt werden:

Zum einen wurde der Brechungsindex der Adsorbatschicht auf $n_2 = 1,436$ ^[139] festgesetzt und nur die erforderliche Dicke als offener Parameter definiert und an die Resonanzkurve angepasst. Die so abgeleitete Schichtdicke beträgt $d = 11,4 \pm 1,6 \text{ \AA}$ und ist mit mehr als dem doppelten Durchmesser eines Sulfat-Ions ^[97] ca. 65 % dicker als der zuvor angenommene Wert ^[1-2]. Zum anderen wurde im Anschluss die Schichtdicke auf $d_2 = 6,9 \text{ \AA}$ ^[1-2] festgelegt. Hierbei haben, wie bereits im Abschnitt 4.3.3 gezeigt, mögliche Abweichungen der Schichtdickenangabe im Bereich einiger Zehntel Ångström nur wenig Einfluss auf das System und können daher vernachlässigt werden. Die optische Angabe (d. h. der Brechungsindex) der Sulfat-Adsorbatschicht wurde hingegen als offener Parameter formuliert und an den Datensatz angepasst. Der so abgeleitete Brechungsindex beträgt $n = 1,513 \pm 0,029$ und liegt demnach +0,077 höher als der aus Modellvorstellungen abgeleitete Brechungsindex.

Zusammenfassend lassen sich folgende Aussagen treffen:

- Im Rahmen des Mehrphasenmodells erhält man folgende Abschätzung:
 $6,9 \text{ \AA} < d < 11,4 \text{ \AA}$ und $1,436 < n < 1,513$
- Es ist interessant festzustellen, dass das Oberflächenplasmon im Zuge der Sulfat-Adsorption eine stärkere Verschiebung zeigt als zunächst erwartet. Hierfür können eine Reihe von Ursachen verantwortlich sein:

- 1) Das verwendete Mehrphasenmodell (► Abs. 2.4.4) ist zu einfach. Dieses geht von homogenen Filmen und diskontinuierlichen, sprunghaften Übergängen der intensiven Eigenschaften (Brechungsindex, Konzentration, Dichte etc.) aus. Laterale Inhomogenitäten werden nicht berücksichtigt.
- 2) Der von der Volumenphase von Schwefelsäure abgeleitete Brechungsindex des Sulfat-Films geht von isotropen (optischen) Eigenschaften aus. Da die Sulfat-Ionen an der Goldoberfläche jedoch in geordneter Weise adsorbieren (► Abs. 5.2) haben Polarisierbarkeit und Brechungsindex tensorielle Eigenschaften. Es ist denkbar, dass das für das Oberflächenplasmon relevante Tensorelement einen deutlich höheren Brechungsindex liefert.
- 3) Auch ein komplexer Brechungsindex der Sulfat-Adsorbatschicht mit $N_f = 1,436 + i \cdot 0,2$ würde zu einer größeren Verschiebung der Oberflächenplasmonenresonanz führen. Da jedoch ausschließlich Sulfat-Ionen und Wasser an der Grenzfläche vermutet werden, ist dieses Szenario nur schwer zu begründen.
- 4) Auf dieses Problem wurde bereits bei J. G. Gordon und S. Ernst^[28] hingewiesen. Anstelle einer absorbierenden Filmschicht (d. h. komplexer Brechungsindex) führten sie entsprechende Beobachtungen auf eine Veränderung der effektiven optischen Eigenschaften des Goldfilms, an welchem das Oberflächenplasmon generiert wird, zurück. R. Kötz et al.^[46] leitete dies wiederum auf eine Veränderung der Elektronendichte der freien Elektronen der Metalloberfläche infolge der Ladung der Doppelschicht ab. J. G. Gordon und S. Ernst nahmen diesen Effekt quantitativ auf und schlussfolgerten, dass die Adsorption die effektiven optischen Eigenschaften des Metalls mehr beeinflusst als die reine Veränderung der Elektrodenladung. Es ist auch möglich, dass beide Effekte einen Einfluss haben.

5.4 Adsorptionsverhalten von Sulfat an Gold(111)-Oberflächen bei stetigen Potenzialänderungen – Zyklovoltammetrie

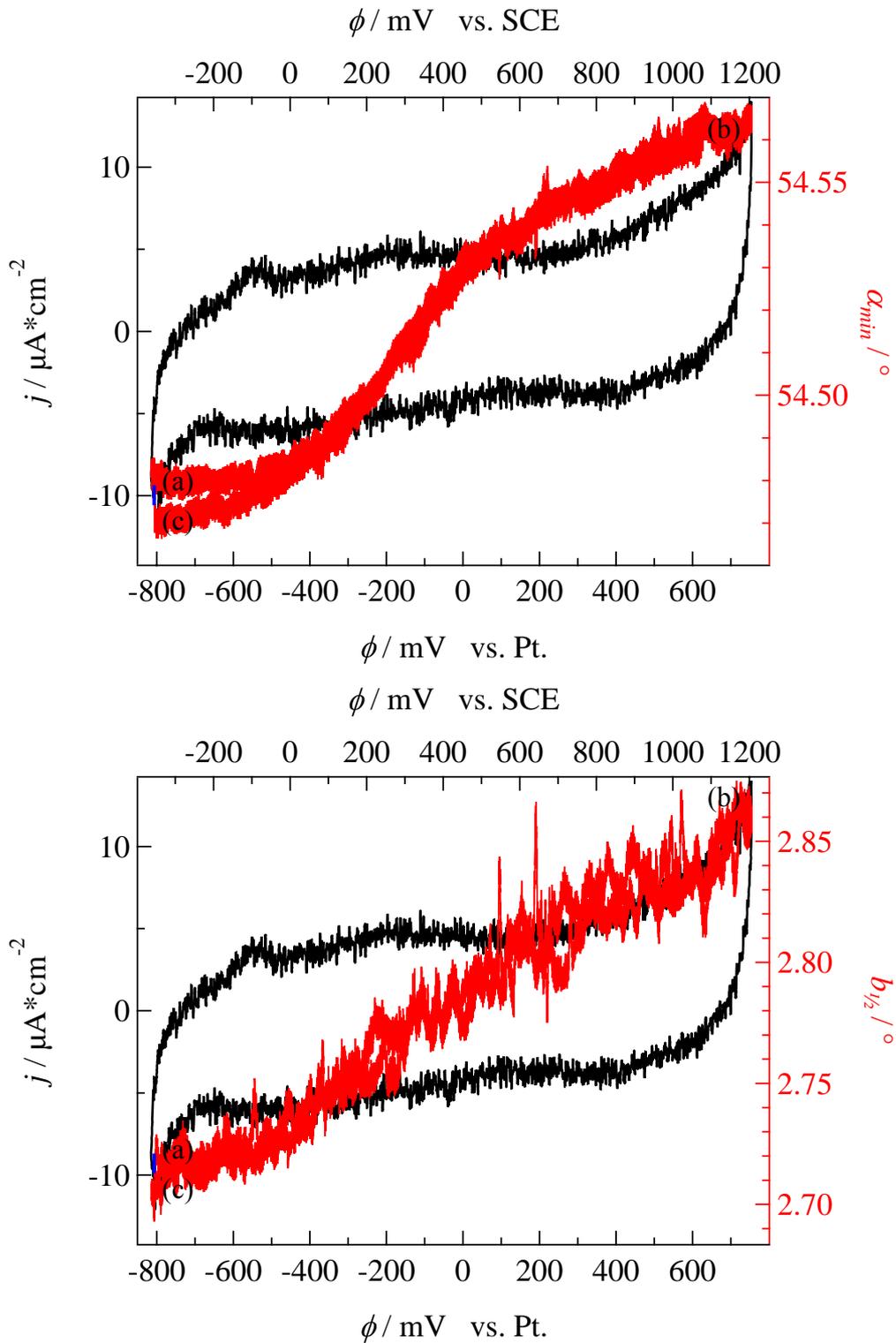
Nach der Bestimmung der Oberflächenplasmonenresonanz des Systems „SF11-Glas | Goldfilm (50 nm, (111)-Oberfläche) | Schwefelsäure (100 mM)“ mit und ohne Sulfat-Adsorbatschicht (► Abs. 5.3) waren folgende Fragen für die in diesem Kapitel vorgestellten Experimente bedeutend:

- Wie verändert sich die Oberflächenplasmonenresonanz des Systems „SF11-Glas | Goldfilm (50 nm, (111)-Oberfläche) | Schwefelsäure (100 mM)“ bei kontinuierlicher Variation des Potentials der Metalloberfläche?
- Wie ist der Verlauf der Winkellage des Resonanzminimums und der Halbwertsbreite der Resonanzkurve bei zunehmender Bedeckung der Metall-Elektrolyt-Grenzfläche mit adsorbierenden Sulfat-Teilchen?

Abbildung 5.5 zeigt das bereits in Abschnitt 5.2 vorgestellte Zyklovoltammogramm (CV), welches nun um die potenzialabhängige Lage des Resonanzminimums α_{min} (obere Hälfte) als auch um die Halbwertsbreite $b_{1/2}$ der Resonanzkurve (untere Hälfte) ergänzt wurde.

Am Ausgangspotenzial des CV, bei ca. -350 mV vs. SCE, beträgt der Winkel des Resonanzminimums α_{min} $54,48^\circ$ (a). Dieser steigt mit zunehmend positivem Potenzial sigmoidal bis auf $54,56^\circ$ bei +1200 mV an (b). Nach Umkehr des Potenzialverlaufs zeigt das Resonanzminimum nahezu die gleiche Potenzialabhängigkeit, d. h. den gleichen Kurvenverlauf – lediglich der Endwert bei -350 mV liegt mit $54,475^\circ$ ca. $-0,005^\circ$ unterhalb des Ausgangsniveaus (c).

Die Halbwertsbreite der Resonanzkurve $b_{1/2}$ beträgt am Ausgangspunkt $2,71^\circ$ (a) und steigt über den gesamten Potenzialbereich nahezu linear bis auf $2,86^\circ$ an (b), die Differenz beträgt somit $0,15^\circ$, das Rauschen ca. $\pm 0,015^\circ$. Auch hier ist der Verlauf nach Umkehr der Potenzial-Vorschubrichtung identisch, d. h. Hin- und Rückweg lassen sich nicht voneinander unterscheiden.

**Abbildung 5.5**

Zyklovoltammogramm (schwarz) eines 50 nm dicken Goldfilms mit (111)-Textur in 100 mM schwefelsaurer Lösung. Ferner ist die simultan gemessene Lage des Resonanzminimums α_{min} (rot, oben) und die Halbwertsbreite $b_{1/2}$ der Resonanzkurve (rot, unten) dargestellt. Die Aufnahme startet bei -350 mV vs. SCE mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $50 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$ in positiver Potenzialrichtung.

Folgende Aussagen lassen sich treffen:

- Die Resonanzlagen des Systems „SF11-Glas | Goldfilm (50 nm, (111)-Oberfläche) | Schwefelsäure (100 mM)“ mit und ohne Sulfat-Adsorbatschicht entsprechen – bei Erreichen der gleichen Potenziale – den bei statischen Potenzialen gemessenen Resonanzlagen. Die Reproduzierbarkeit des Minimums und der Halbwertsbreite der Oberflächenplasmonenresonanz ist besser als $0,01^\circ$ (► Abb. 5.5 sowie Abs. 5.3.2).
- Jeder einzelne Datenpunkt des Minimums und der Halbwertsbreite der Resonanzkurve resultiert aus dem Fit einer Messung, welche mit einer Zeitauflösung von 2 ms aufgenommen wurden. Es ist aufschlussreich zu sehen, dass die Streuung der Resonanzminima, d. h. deren Variation von Messung zu Messung, lediglich $\pm 0,003^\circ$ beträgt. Die Winkelverschiebung über den gesamten Potenzialbereich umfasst ca. $-0,08^\circ$ und liegt damit deutlich außerhalb dieser Streuung.

Die Präzision und die Reproduzierbarkeit der Halbwertsbreite der Resonanzkurve sind etwa um Faktor Zwei schlechter (► Abb. 5.5).

- Innerhalb der Fehlergrenzen (Streuung) können Hin- und Rückweg eines Zyklus nicht unterschieden werden.
- Bei der im CV erreichbaren Zeitauflösung zeigen Adsorption und Desorption völlige Reversibilität.
- Bemerkenswert ist, dass die Lage des Resonanzminimums in Abhängigkeit vom Potenzial den gleichen sigmoidalen Kurvenverlauf aufweist wie der von Z. Shi et al. ^[9] gezeigte Verlauf der Gibbs’schen Oberflächenexzesskonzentration an Sulfat. Auch die Halbwertsbreite der Resonanzkurve zeigt – jedoch in abgeschwächter Form – den gleichen Verlauf. Z. Shi et al. leiteten aus chronocoulometrischen Daten unter Verwendung einer 5 mM perchlorat-haltigen Kaliumsulfat-Lösung bei einem Potenzial von ca. +800 mV vs. SCE eine Sulfat-Bedeckung von $4,6 \cdot 10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2}$ ($\approx 2,8 \cdot 10^{14} \frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^2}$) ab ^[9, 11].

- Multipliziert man die Differenz der Brechungsindizes Δn von Adsorbatschicht und Elektrolyt bzw. die entsprechende Differenz der Konzentrationen Δc mit der Dicke d der Adsorbatschicht, erhält man eine Größe, die proportional zur Gibbs’schen Oberflächenexzesskonzentration Γ von Sulfat ist:

$$(5.1) \quad \alpha_{min} \sim (n_{\text{Adsorbatschicht}} - n_{\text{Elektrolyt}}) \cdot d_{\text{Adsorbatschicht}} \sim \Gamma_{\text{Sulfat}}$$

Die Lage des Resonanzminimums α_{min} bildet offenbar direkt die Oberflächenkonzentration Γ von Sulfat in der Adsorbatschicht ab.

5.5 Zusammenfassung

Mit Hilfe einer simultanen Nutzung von Oberflächenplasmonenresonanzmessungen und klassischer Elektrochemie wurde die Adsorption bzw. Desorption von Sulfat an einer Gold(111)-Oberfläche untersucht. Hierbei konnte die Bedeckung der Metall-Elektrolyt-Grenzfläche durch die Sulfat-Adsorbatstruktur mittels Zyklovoltammetrie reversibel gesteuert und kontrolliert werden.

Mit Hilfe der Oberflächenplasmonenresonanz wurde das System „SF11-Glas | Goldfilm (50 nm, (111)-Oberfläche) | Schwefelsäure (100 mM)“ beschrieben. Hierbei zeigte sich, dass sich die beiden Oberflächenzustände mit und ohne Sulfat-Bedeckung sowohl anhand des Winkels des Resonanzminimums als auch an der Halbwertsbreite der Resonanzkurve eindeutig unterscheiden lassen. Unter Zuhilfenahme der Resonanzkurven konnte der mögliche Brechungsindex der Adsorbatschicht bzw. deren Schichtdicke eingegrenzt werden (► Abs. 5.3).

Ferner wurde auch die Verschiebung der Oberflächenplasmonenresonanz über den Potenzialbereich der Adsorption bzw. Desorption von Sulfat untersucht. Hierbei zeigte sich, dass der potenzialabhängige Kurvenverlauf des Winkels des Resonanzminimums gut mit dem entsprechenden Verlauf der Gibbs'schen Oberflächenexzesskonzentration an Sulfat korreliert. Somit stellt die Lage des Resonanzminimums einen geeigneten Parameter zur Bestimmung des Bedeckungsgrads dar. Außerdem wies das System im untersuchten Potenzialbereich sowohl im optischen als auch im elektrochemischen Signal vollständige Reversibilität auf (► Abs. 5.4).

6 Kupfer-Unterpotenzialabscheidung

6.1 Einleitung

Wässrige Kupferelektrolyte finden in der Elektrochemie seit nunmehr zwei Jahrhunderten technische Anwendung^[140-145] und sind seit Jahrzehnten Thema der Grundlagenforschung. Sie dienen als Ausgangsbasis und Musterbeispiel für elektrochemische Metallabscheidungen und grundlegende Fragestellungen hierzu.

Metallabscheidungen können – sofern das entsprechende Metall eine so genannte Unterpotenzialabscheidung (UPD, engl. *underpotential deposition*), d. h. ein Abscheidungsverhalten auf einem Fremdmetall bei positiverem Potenzial als das Nernst-Potenzial der Volumenabscheidung des Metalls^[19, 53, 146], zeigt – in drei Schritte eingeteilt werden (► Abb. 6.1):

- 1) UPD auf einem Fremdmetallsubstrat.
- 2) Erste Volumenabscheidung eines Metalls auf einer zuvor durch UPD abgeschiedenen Monolage desselben Metalls.
- 3) Volumenabscheidung auf einer Eigenmetallphase^[147].

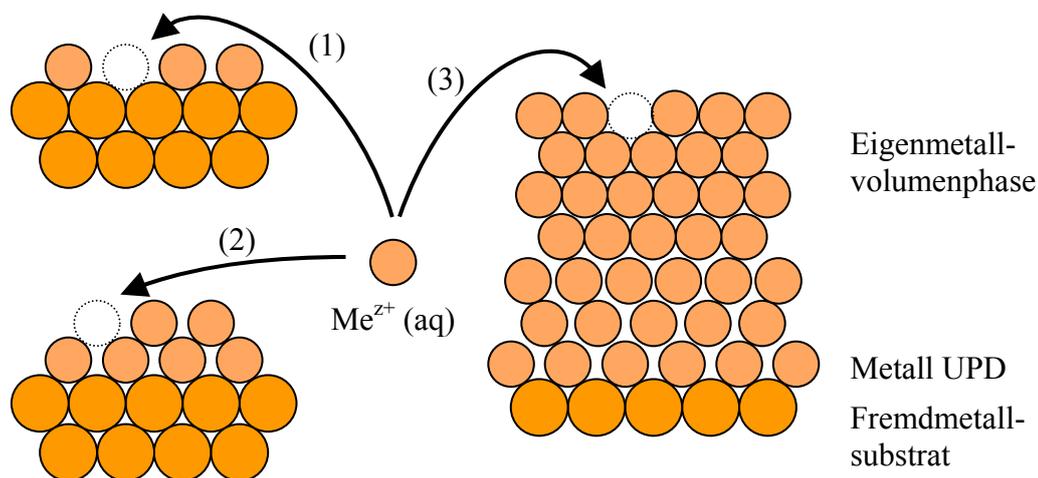


Abbildung 6.1

Schematische Darstellung der drei Stadien der Metallabscheidung: Unterpotenzialabscheidung auf einem Fremdmetallsubstrat (1), Abscheidung auf einer zuvor hergestellten Metall-UPD (2) sowie Volumenabscheidung auf einer Eigenmetallphase (3).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das System „schwefelsaure Kupfersulfat-Lösung | Gold(111)“ mittels Oberflächenplasmonenresonanzmessungen in Kombination mit klassischer Elektrochemie untersucht, wobei aufgrund der nachgewiesenen Submonolagen-Empfindlichkeit der Methode (► Abs. 4 und 5) die Kupfer-Unterpotenzialabscheidung im Vordergrund stand.

Hierzu lieferten bereits zahlreiche Untersuchungen mittels

- Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl. *Atomic Force Microscopy*, bzw. SFM, engl. *Scanning Force Microscopy*)^[33, 146, 148]
- Rastertunnelmikroskopie (STM, engl. *Scanning Tunneling Microscopy*)^[20, 23-24, 148]
- elektrochemischer Methoden^[18, 149]
- Mikrokalorimetrie^[150]
- Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS, engl. *X-Ray Absorption Spectroscopy*)^[129-130, 151-152]
- Infrarot-Spektroskopie (IR)^[133]
- Quarzkristall-Mikrowaage (QCM, engl. *Quartz Crystal Microbalance*)^[153]
- Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED, engl. *Low Energy Electron Diffraction*) und Beugung hochenergetischer Elektronen nach Reflexion (RHEED, engl. *Reflection High-Energy Electron Diffraction*)^[14, 24-26, 45]
- Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)^[14, 24-26, 45]
- theoretischer Modellberechnungen^[45, 154]

wertvolle Erkenntnisse, die nun um die Punkte „Oberflächenplasmonenresonanz“ und „optische Eigenschaften der Adsorbatschicht“ ergänzt werden sollten.

Bei der Erforschung der Grenzflächenchemie schwefelsaurer Kupfersulfat-Lösungen an Goldoberflächen kommt der Arbeitsgruppe um Dieter M. Kolb eine besondere Rolle zu: Nach ersten Überlegungen zur „konkurrierenden Adsorption“ von Ionen an Metalloberflächen^[53] waren sie die ersten, welche die Kupfer-Unterpotenzialabscheidung genauer untersuchten und zeigten, dass die Kupferadsorption von einer Sulfat-Koadsorption begleitet wird^[26]. Ferner leisteten sie einen großen Beitrag beim Nachweis, dass die Sulfat-Koadsorption die Kupferabscheidung beschleunigt^[22, 25-26] und sowohl die Ordnung^[22-23, 25-26, 33, 148] als auch die Oxidationsstufe^[151] des Metallatoms beeinflusst.

6.2 Potenzialabhängige Abscheidung und Auflösung

von Kupfer aus schwefelsaurer Lösung an Gold(111)-Oberflächen

In den 1990er Jahren gelang es J. Lipkowski et al. die Kupfer-Unterpotenzialabscheidung durch chronocoulometrische^[11, 18] und radiochemische^[11] Messungen genauer zu beleuchten und den potenzialabhängigen Bedeckungsgrad der Gold(111)-Oberfläche bzgl. Kupfer- und Sulfat-Teilchen zu bestimmen. Hieraus konnte das nachfolgende Modell abgeleitet werden:

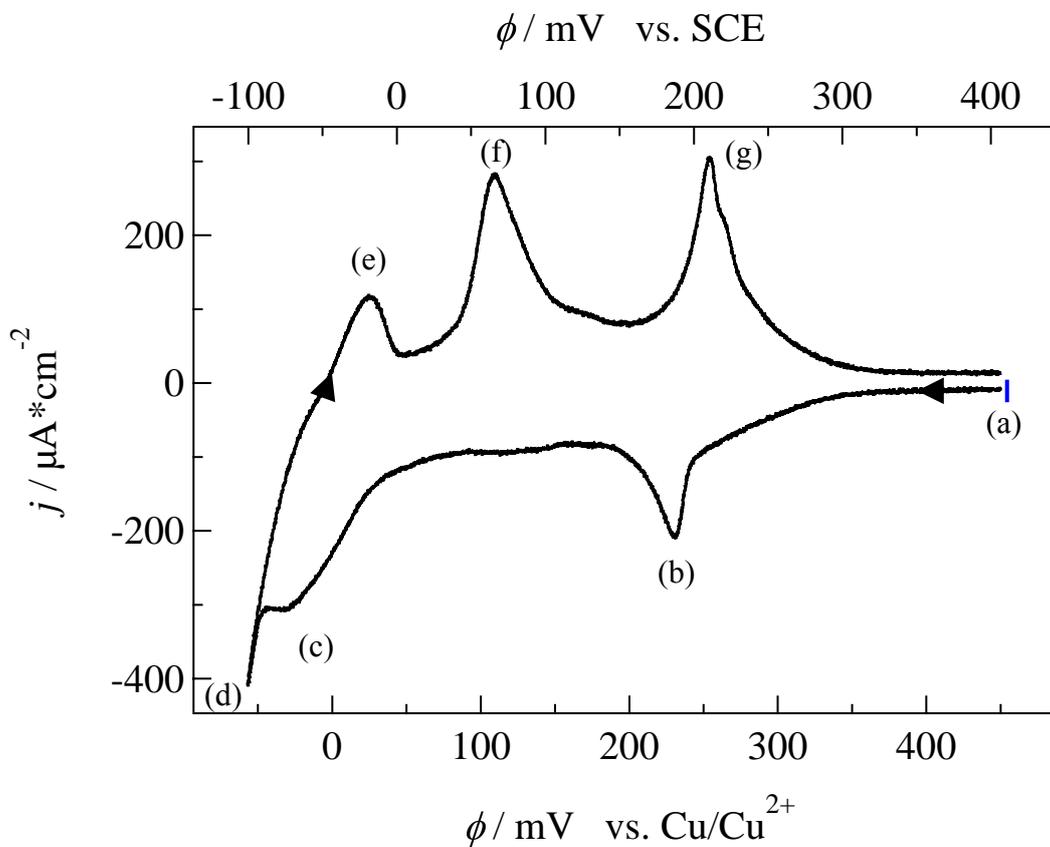


Abbildung 6.2

Zyklovoltammogramm eines 50 nm dicken Goldfilms mit (111)-Oberfläche in 100 mM schwefelsaurer 10 mM Kupfersulfat-Lösung. Die Aufnahme startete bei +400 mV vs. SCE mit einer Geschwindigkeit von $50 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$ in negativer Potenzialrichtung.

Abbildung 6.2 zeigt das Zyklovoltammogramm (CV) einer nicht-sauerstofffreien 100 mM schwefelsauren, 10 mM Kupfersulfat-Lösung an einer 50 nm dicken Gold-(111)-Oberfläche als Arbeitselektrode (WE). Abweichend von Abschnitt 3.1 bzw. 3.2 besaßen die hier verwendeten Glasplättchen keine Siliziumnitrid-Haftschrift. Ferner wurde anstelle des Platindrahts ein Kupferdraht als Referenzelektrode (RE) verwendet. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde auch hier die Potenzienskala unter Zuhilfenahme des Kupfer-UPD-Peak-Paars auf die gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE, engl. *saturated calomel electrode*) als RE übertragen. Diese dient als Bezug aller nachstehenden Potenzialangaben.

Die Aufzeichnung des CV beginnt bei ca. +400 mV (a) und verläuft mit einer Vor-schubgeschwindigkeit von $50 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$ zunächst in Richtung der kathodischen Kupferabscheidung (d. h. in negativer Potenzialrichtung), um gravierende Veränderungen der Elektrodenoberfläche durch Oxidation zu vermeiden. Hierbei ist die Goldoberfläche bis zu einem Potenzial von ca. +320 mV völlig frei von Kupfer.

Kupfer-Unterpotenzialabscheidung

Im Potenzialbereich zwischen +320 mV und -80 mV findet die so genannte Kupfer-Unterpotenzialabscheidung (UPD, engl. *underpotential deposition*), d. h. die zweidimensionale Abscheidung einer Monolage Kupfer, statt. Aufgrund einer nicht-idealen Goldoberfläche erfolgt diese über zwei breite Potenzialbereiche (bei idealen Gold(111)-Einkristallflächen, wie sie etwa von D. M. Kolb et al. verwendet werden, sind zwei scharfe Peaks zu erkennen ^[16-17, 19, 148]).

Während im Potenzialbereich von +320 mV bis +140 mV (Minimum (b) bei +190 mV) die ersten Kupferatome (bis zu einem Bedeckungsgrad von ca. $\frac{1}{9}$ einer Monolage) zufällig adsorbieren ^[18-19], ordnen sich diese bei höheren Bedeckungen (bis zu $\frac{2}{3}$ einer Monolage) in geordneter $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Struktur an (Gitterkonstante: 0,48 nm ^[11]).

J. Lipkowski et al. zeigten, dass sich währenddessen das Teilchenzahlverhältnis von adsorbiertem Kupfer zu Sulfat – aufgrund der ausgeprägten Koadsorption von Sulfat – von Sechs zu Eins nach Zwei zu Eins verschiebt, d. h. letztendlich das Drittel der Stellen an der Oberfläche, die nicht durch Kupfer belegt werden, von Sulfat eingenommen werden ^[11, 18].

Bei negativeren Potenzialen, d. h. zwischen +40 mV und -80 mV (Peak (c) bei -50 mV), erfolgt bei weiterer Abscheidung von Kupferionen die Umwandlung in eine (1 × 1)-Struktur, wie mit Hilfe von STM^[23-24] und XAS^[33, 130] gezeigt werden konnte^[11, 148]. Kurz vor Beginn der sich anschließenden Kupfer-Bulkabscheidung beträgt die Gibbs'sche Oberflächenexzesskonzentration an Kupfer schließlich $2,27 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2}$ ($\approx 1,37 \cdot 10^{15} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^2}$, dies entspricht nahezu der Anzahl an Goldatomen einer idealen Gold(111)-Oberfläche, die $1,39 \cdot 10^{15} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^2}$ beträgt)^[11]. Das Teilchenzahlverhältnis von adsorbiertem Kupfer zu koadsorbiertem Sulfat verschiebt sich erneut zu Sechs zu Eins, wobei sich das Sulfat nun auf der geschlossenen Monolage Kupfer befindet^[11, 18, 33].

Kupfer-Volumenabscheidung

Ab einem Potenzial von -80 mV (d) kommt es dann zur Kupfer-Bulkabscheidung (Volumenabscheidung).

Nach Umkehren der Potenzialrampe zeigt sich zwischen -50 mV und 0 mV (Peak (e) bei -20 mV) zunächst die Auflösung der Kupfer-Volumenphase, bevor im Abschnitt zwischen 0 mV und +320 mV (Peak (f) bei +65 mV bzw. (g) bei +210 mV) die Auflösung der Kupfer-UPD folgt, indem die Stadien der vorherigen Abscheidung in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen werden.

Nicht gezeigt ist der Bereich positiverer Potentiale, in denen es zur Oxidation (bzw. nach Umkehr des Potenzialvorschubs auch zur entsprechenden Reduktion) der obersten Goldschicht bzw. – bei noch positiveren Potenzialen – zur Entstehung von Sauerstoff kommt^[19].

6.3 Adsorptionsverhalten von Kupfer an Gold(111)-Oberflächen bei stetigen Potenzialänderungen im Anfangsbereich der Unterpotenzialabscheidung – Zykelvoltammetrie

Die in diesem Abschnitt aufgeführten Ergebnisse leiten sich aus Experimenten am System „Kupfersulfat (5 mM) in schwefelsaurer Lösung (100 mM) | Gold(111)“ ab. Dieses wurde durch Mischung gleicher Volumina verdünnter Schwefelsäure (100 mM) und schwefelsaurer (100 mM) Kupfersulfat-Lösung (10 mM) (► Abs. 3.2.5) hergestellt, wo-

bei zunächst die verdünnte Schwefelsäure vorgelegt und unter dem Aspekt der Sulfat-Adsorption untersucht wurde. Dies hat, wie in Abschnitt 3.5 (► Pkt. 1.3 und 3) erläutert, negative Auswirkungen auf die Qualität der später aufgenommenen Resonanzkurven des Kupfersulfat-Systems.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass es sich bei diesen Untersuchungen um die historisch frühesten und daher am stärksten von experimentellen Schwierigkeiten beeinflussten Messungen handelt (besonders auch hinsichtlich der Instabilität der Goldfilme auf dem Substrat, ► Abs. 3.5, Pkt. 1.2). Daher beschränkten sich die Zielsetzungen auf die Charakterisierung des Verlaufs der Winkellage des Resonanzminimums bei kontinuierlicher Variation des Potentials der Metalloberfläche im Anfangsbereich der Kupfer-Unterpotenzialabscheidung.

6.3.1 Kalibrierung

Abweichend von der beschriebenen „Standard-Kalibrierung“ (► Abs. 3.3.1 und 3.4.1) wurde das System gemäß Abschnitt 5.3.1 kalibriert, da entsprechende Daten des Systems „SF11-Glas | Goldfilm (50 nm, (111)-Oberfläche) | Wasser“ fehlten. Hierbei wurde die bei der Simulation der Resonanzkurve vorgegebene Schichtdicke des Goldfilms (► Tab. 5.1) an die im Experiment verwendete Goldcharge angepasst (Filmdicke $d_l = 49,9$ nm). Im Übrigen wurde analog verfahren.

6.3.2 Charakterisierung der Oberflächenplasmonenresonanz im Potenzialbereich der Kupfer-Unterpotenzialabscheidung

Abbildung 6.3 zeigt den Ausschnitt eines Zyklovoltammogramms (CV) im Potenzialbereich der Kupfer-Unterpotenzialabscheidung unter Ausbildung einer $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Struktur, gemeinsam mit dem Verlauf des simultan gemessenen Resonanzminimums α_{min} .

Bei +390 mV vs. SCE, dem Ausgangspotenzial des CV, beträgt der Winkel des Resonanzminimums α_{min} ca. $54,605^\circ$ (a). Mit abnehmendem Potenzial, d. h. während der Abscheidung einer $^{2/3}$ -Lage Kupfer unter Ausbildung einer $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Struktur, fällt dieser Wert bis zu einem Potenzial von +100 mV sigmoidal um $0,04^\circ$ ab. Im weiteren Ver-

lauf, bis zum einsetzenden Phasenübergang zur (1×1) -Struktur bei +40 mV (b), kommt es wiederum zu einem minimalen Anstieg ($+0,005^\circ$).

Auch bei diesem System zeigt das Resonanzminimum nach Umkehr des Potenzialverlaufs nahezu die gleiche Potenzialabhängigkeit, wobei sich die Potenzialdifferenz des Stromdichte-Peak-Paars in einem entsprechenden Versatz der sigmoidalen Kurvenverläufe widerspiegelt (ca. 75 mV). Bereits bei ca. +300 mV wird das Ausgangsniveau wieder erreicht.

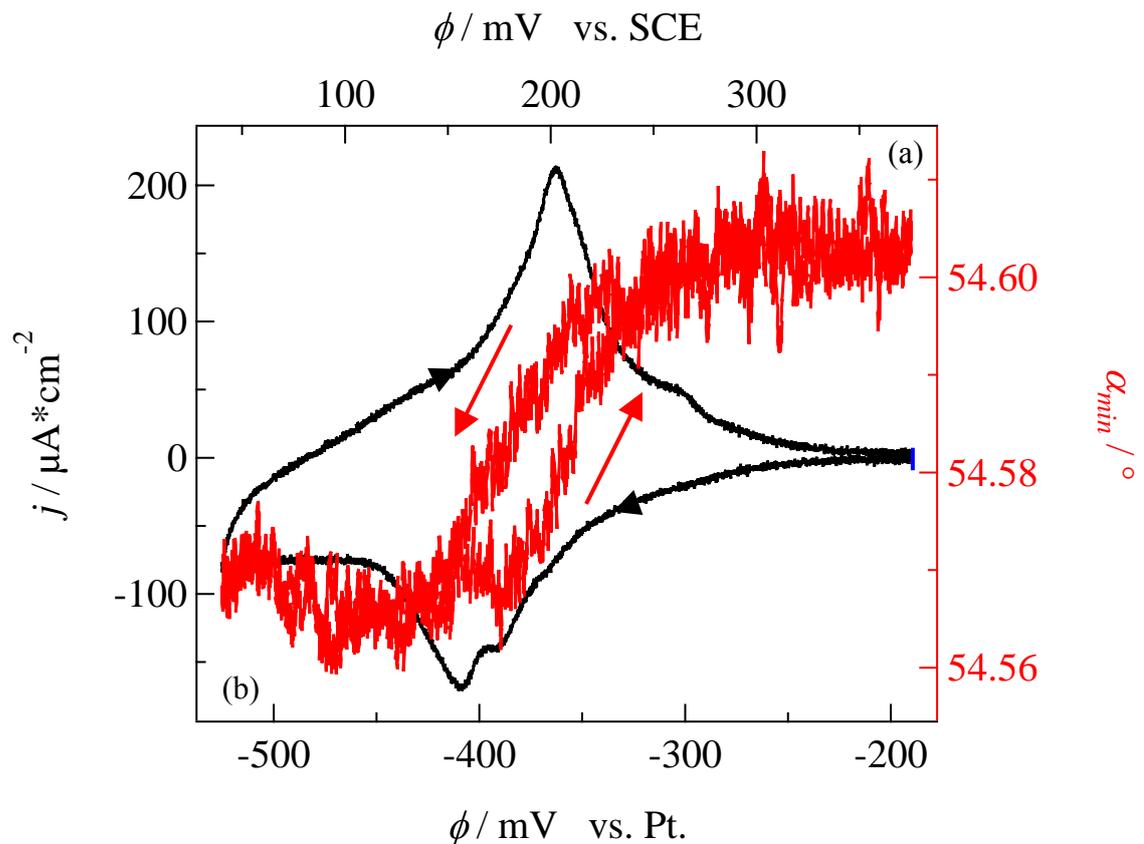


Abbildung 6.3

Zyklovoltammogramm (schwarz) des Systems „Kupfersulfat (5 mM) in schwefelsaurer Lösung (100 mM) | Gold (50 nm, (111)-Oberfläche)“. Die Aufnahme startet bei +390 mV vs. SCE mit einer Vor-schubgeschwindigkeit von $50 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$ in negativer Potenzialrichtung. Außerdem ist die simultan gemessene Lage des Resonanzminimums α_{min} (rot) der Resonanzkurve dargestellt.

Folgende Aussagen lassen sich treffen:

- Die Verschiebung des Resonanzminimums über den gezeigten Potenzialbereich der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Unterpotenzialabscheidung beträgt ca. $-0,04^\circ$. Damit liegt dieser Wert eindeutig außerhalb der Streuung der Fitroutine, die ca. $\pm 0,008^\circ$ umfasst und sich aus der Variation der aus den einzelnen Resonanzkurven, die mit einer Zeitauflösung von 2 ms aufgenommen wurden, abgeleiteten Resonanzminima ergibt (► Abb. 6.3).
- Zum Vergleich: Bei unmittelbar zuvor aufgenommenen Messungen mit verdünnter Schwefelsäure betrug die Präzision ca. $\pm 0,003^\circ$ (Vgl. auch ► Abs. 5.4) – dies belegt sowohl die sich mit fortschreitender Messzeit verschlechternde Qualität der Messkurven, als auch ein grundsätzliches Stabilitätsproblem dünner Goldfilme gegenüber Kupferabscheidung (► Abs. 3.5).
- Bei der im CV erreichbaren Zeitauflösung zeigen Adsorption und Desorption völlige Reversibilität.
- Eine Interpretation der Ergebnisse ist bei der vorliegenden Datenlage schwierig. Zum einen fehlen quantifizierbare Daten im Potenzialbereich der sich ausbildenden (1×1) -Unterpotenzialstruktur sowie der sich anschließenden Kupfer-Bulkabscheidung, zum anderen sind einzelne Resonanzkurven in ihrer Qualität zu schlecht, um ein Mehrphasenmodell sinnvoll anpassen und somit Informationen zu den optischen Eigenschaften der Abscheidungsstrukturen ableiten zu können.
- Die im Potenzialbereich der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Unterpotenzialabscheidung auftretende Winkelverschiebung um $-0,04^\circ$ ist überraschend groß. Sie ist nicht durch ein Mehrphasenmodell unter Verwendung der Volumeneigenschaften des Kupfers für den dünnen Kupferfilm erklärbar – hierfür erwartet man eine wesentlich geringere (Faktor 300!) Verschiebung der Resonanzlage in die Gegenrichtung.

Auch durch verschiedene Variationen des Real- und Imaginärteils der dielektrischen Funktion des Kupfers, der Dicke der Kupferschicht und / oder durch Berücksichtigung der begleitenden Sulfat-Koadsorption lässt sich der beobachtete Effekt nicht konsistent erklären. Die chronocoulometrisch bestimmte Gibbs'sche Oberflächenexzesskonzentration an Sulfat erreicht bei $+100$ mV vs. SCE ihr Maximum^[18], was für ein reines Sulfat-Adsorptionssystem – wie in Abschnitt 5 gezeigt – sogar mit einer gegensätzlichen Verschiebung zu höheren Resonanzwinkeln verbunden ist. Erst bei Potentialen negativer -100 mV vs. SCE, d. h. bei erneutem Anstieg des Resonanzwinkels, ist die Richtung der Verschiebung mit Hilfe der Kupfer-Bulkeigenschaften

erklärbar. Mittels Simulationen konnte gezeigt werden, dass die Abscheidung größerer Mengen Kupfer zu einer Resonanzverschiebung zu höheren Winkeln führt.

Offene Fragen:

Zunächst einmal bleibt ungeklärt, was die Verschiebung des Minimums der Resonanzkurve im Potenzialbereich der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Unterpotenzialabscheidung verursacht. Ganz offensichtlich kommt es zu Veränderungen der optischen Eigenschaften im Bereich der Metall-Elektrolyt-Grenzfläche, die nicht allein durch Kupferadsorption und Sulfat-Ko-adsorption zu erklären sind.

Im Rahmen einer weiteren Arbeit sollte dieser Prozess erneut aufgegriffen und untersucht werden.

Neben der Klärung des optischen Verhaltens sollten weitere, ergänzende Versuche durch den kombinierten Einsatz von Oberflächenplasmonenresonanzmessungen und Pulsvoltammetrie den kinetischen Aspekt der Kupfer-Unterpotenzialabscheidung näher beleuchten.

6.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Kupfer-Unterpotenzialabscheidung und -auflösung unter gleichzeitiger Anwendung von Oberflächenplasmonenresonanzmessungen – verknüpft mit konventioneller Zyklovoltammetrie – untersucht. Hierbei diente Zyklovoltammetrie der Steuerung und Kontrolle des Abscheidungs- bzw. Auflösungsprozesses an der Fest-Flüssig-Grenzfläche.

Die Submonolagen-Empfindlichkeit der Oberflächenplasmonenresonanz konnte bei der Untersuchung des Systems „SF11-Glas | Goldfilm (50 nm, (111)-Oberfläche) | Kupfersulfat (5 mM) in schwefelsaurer Lösung (100 mM)“ im Potenzialbereich der $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Unterpotenzialabscheidung unter Beweis gestellt werden. Es wurde gezeigt, dass sich die Veränderung des Oberflächenzustands durch Abscheidung und Auflösung von zwei Dritteln einer Monolage Kupfer signifikant auf die Winkellage des Resonanzminimums auswirkt und sich somit unbedeckte von geringfügig bedeckten Oberflächen unterscheiden lassen (► Abs. 6.3).

Darüber hinaus vermittelt dieser Abschnitt auch einen anschaulichen Eindruck über die experimentellen Schwierigkeiten, die ausführlich im Abschnitt 3.5 beschrieben sind. Es muss an dieser Stelle nochmals betont werden, dass das schwefelsaure Kupfersystem in der hier entwickelten Apparatur zeitlich als Erstes untersucht wurde, d. h. zu einem Zeitpunkt, zu dem noch eine gewisse erforderliche Erfahrung und Expertise fehlten.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird über zeitaufgelöste Untersuchungen elektrochemischer Grenzflächenprozesse an dünnen Goldfilmen mittels Oberflächenplasmonenresonanzmessungen berichtet. Diese bieten – neben den herkömmlichen Informationen elektrochemischer Methoden wie z. B. der Zeitabhängigkeit von Potenzial und Stromdichte – Zugang zu den optischen Eigenschaften der Metall-Elektrolyt-Grenzfläche. Diese Eigenschaften wiederum hängen empfindlich von der Oberflächenexzesskonzentration der bei elektrochemischen Reaktionen beteiligten Spezies ab.

Untersuchungen mittels Oberflächenplasmonenresonanzmessungen können in-situ, d. h. simultan und unabhängig von klassischen elektrochemischen Methoden, wie z. B. der Zykel- oder Pulsvoltammetrie, erfolgen. Hierbei sind hohe Zeitaufösungen im unteren Millisekundenbereich genauso möglich wie der Nachweis kleinster Veränderungen nahe der Gold-Elektrolyt-Grenzfläche in der Größenordnung weniger Prozent einer Monolage, d. h. mit Submonolagen-Empfindlichkeit.

Zur Durchführung dieser Experimente musste zunächst eine geeignete Apparatur entworfen, aufgebaut und optimiert werden, die es erlaubt, die vollständige Resonanzkurve simultan zu den elektrochemischen Größen mit hoher Zeitauflösung aufzuzeichnen. Hierbei half ein eigens entwickeltes Simulationsprogramm, um Lage und Form der Oberflächenplasmonenresonanzkurven unter den zu erwartenden elektrochemischen Bedingungen zu berechnen. Sowohl die Auswahl des Materials (z. B. der Glassorte von Halbzylinderlinse und Glasplättchen als Substrat der dünnen Goldfilme), das Aufsuchen des optimalen Winkelbereichs der Messungen als auch die Interpretation späterer Versuchsergebnisse wurden durch das Programm unterstützt. Darüber hinaus musste die Software-Steuerung der Apparatur geschrieben, die Messroutine und die Kalibrierung entwickelt sowie die Charakterisierung der Resonanzkurven erdacht werden.

Im Verlauf der Arbeit zeigte sich, dass mit dieser Apparatur subtile Verschiebungen der Resonanzkurve messbar und somit Änderungen der Adsorption im Submonolagenbereich nachweisbar sind.

Im Rahmen von Potenzialpulsexperimenten wurde in Hinblick auf die vollständige Aufzeichnung der Oberflächenplasmonenresonanz eine Zeitauflösung von zwei Millisekunden erreicht.

Im Einzelnen wurden folgende Systeme untersucht:

Der potenzialinduzierte Phasenübergang von der halbzyklrischen zur kompakten Adsorbatstruktur von Dodecylsulfat auf Gold(111): (i) Zunächst wurden die beiden Oberflächenstrukturen bei statischen Potenzialen charakterisiert. Die Oberflächenplasmonenresonanzkurven konnten im Rahmen sinnvoller Annahmen über die optischen und geometrischen Eigenschaften beider Phasen konsistent beschrieben werden. (ii) Simultan zu einem Zyklovoltammogramm gemessen zeigte die Resonanzkurve vollständige Reversibilität beim Wechsel zwischen beiden Phasen. (iii) In Potenzi sprungexperimenten wurde ein nicht-linearer und nicht-trivialer Zusammenhang zwischen der Verschiebung der Oberflächenplasmonenresonanz und der Oberflächenladungsdichte gefunden. Zur Interpretation dieses Sachverhalts sind noch genauere Untersuchungen erforderlich.

Die potenzialgesteuerte Sulfat-Adsorption an Gold(111) ist durch eine subtile Verschiebung der Oberflächenplasmonenresonanzkurve detektierbar. Die Gibbs'sche Oberflächenexzesskonzentration von Sulfat an der Goldoberfläche konnte im Rahmen eines Mehrphasenmodells aus den Resonanzkurven bestimmt werden. Die Sulfat-Bedeckung ist in Übereinstimmung mit unabhängigen Messungen aus der Literatur.

Erste Oberflächenplasmonenresonanzmessungen der Unterpotenzialabscheidung von Kupfer auf Gold(111) zeigten, dass auch hier die Übergänge von unbedeckter Goldoberfläche über die $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ - und die (1×1) -Unterpotenzialabscheidungsphase zur Volumenphasenabscheidung von Kupfer zur messbaren Verschiebung der Oberflächenplasmonenresonanz führen. Eine quantitative Interpretation steht hier allerdings noch aus.

Literaturverzeichnis

- [1] F. C. Simeone, D. M. Kolb, S. Venkatachalam, T. Jacob, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 8903.
- [2] F. C. Simeone, D. M. Kolb, S. Venkatachalam, T. Jacob, *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 9061.
- [3] T. Wandlowski, K. Ataka, S. Pronkin, D. Diesing, *Electrochimica Acta* **2004**, *49*, 1233.
- [4] J. Lipkowski, A. Wieckowski, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *504*, 230.
- [5] A. Cuesta, M. Kleinert, D. M. Kolb, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2000**, *2*, 5684.
- [6] K.-I. Ataka, M. Osawa, *Langmuir* **1998**, *14*, 951.
- [7] J. Lipkowski, Z. Shi, A. Chen, B. Pettinger, C. Bilger, *Electrochimica Acta* **1998**, *43*, 2875.
- [8] S. Mirwald, B. Pettinger, J. Lipkowski, *Surface Science* **1995**, *335*, 264.
- [9] Z. Shi, J. Lipkowski, S. Mirwald, B. Pettinger, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, *396*, 115.
- [10] P. Mrozek, M. Han, Y. E. Sung, A. Wieckowski, *Surface Science* **1994**, *319*, 21.
- [11] Z. Shi, J. Lipkowski, M. Gamboa, P. Zelenay, A. Wieckowski, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, *366*, 317.
- [12] O. M. Magnussen, J. Hagebock, J. Hotlos, R. J. Behm, *Faraday Discussions* **1992**, *94*, 329.
- [13] M. S. Zei, D. A. Scherson, G. Lehmpfuhl, D. M. Kolb, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1987**, *229*, 99.
- [14] M. S. Zei, G. Qiao, G. Lehmpfuhl, D. M. Kolb, *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* **1987**, *91*, 349.
- [15] D. A. Scherson, D. M. Kolb, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1984**, *176*, 353.
- [16] M. A. Schneeweiss, D. M. Kolb, *Physica Status Solidi (a)* **1999**, *173*, 51.
- [17] M. H. Hölzle, V. Zwing, D. M. Kolb, *Electrochimica Acta* **1995**, *40*, 1237.
- [18] Z. Shi, S. Wu, J. Lipkowski, *Electrochimica Acta* **1995**, *40*, 9.
- [19] M. H. Hölzle, U. Retter, D. M. Kolb, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, *371*, 101.

- [20] N. Batina, D. M. Kolb, R. J. Nichols, *Langmuir* **1992**, *8*, 2572.
- [21] N. Batina, T. Will, D. M. Kolb, *Faraday Discussions* **1992**, *94*, 93.
- [22] D. M. Kolb, *The Initial Stages of Metal Deposition: An Atomistic View, Bd. 1*, Schering Lecture's Publications, Berlin, **1991**.
- [23] O. M. Magnussen, J. Hotlos, R. J. Nichols, D. M. Kolb, R. J. Behm, *Physical Review Letters* **1990**, *64*, 2929.
- [24] D. M. Kolb, *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* **1988**, *92*, 1175.
- [25] D. M. Kolb, *Zeitschrift für Physikalische Chemie (NF)* **1987**, *154*, 179.
- [26] M. Nakai, S. Zei, D. M. Kolb, G. Lehmpfuhl, *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* **1984**, *88*, 340.
- [27] D. Strmcnik, K. Kodama, D. van der Vliet, J. Greeley, V. R. Stamenkovic, N. M. Marković, *Nature Chemistry* **2009**, *1*, 466.
- [28] J. G. Gordon II, S. Ernst, *Surface Science* **1980**, *101*, 499.
- [29] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, 2. Aufl., John Wiley & Sons Inc., New York, **2001**.
- [30] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**.
- [31] J. Heinze, *Angewandte Chemie* **1984**, *96*, 823.
- [32] S. Manne, J. P. Cleveland, H. E. Gaub, G. D. Stucky, P. K. Hansma, *Langmuir* **1994**, *10*, 4409.
- [33] S. Manne, P. K. Hansma, J. Massie, V. B. Elings, A. A. Gewirth, *Science* **1991**, *251*, 183.
- [34] R. H. Ritchie, *Physical Review* **1957**, *106*, 874.
- [35] A. E. Timm, D. Nattland, R. Schuster, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 6667.
- [36] E. Kretschmann, H. Raether, *Zeitschrift für Naturforschung* **1968**, *23a*, 2135.
- [37] H. Raether, in *Surface Plasma Oscillations and Their Applications, Bd. 9*, Academic Press, New York, **1977**, S. 145.
- [38] H. Raether, in *Springer Tracts in Modern Physics, Bd. 111*, Springer-Verlag GmbH, Berlin, **1988**.
- [39] E. Kretschmann, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **1971**, *241*, 313.
- [40] A. Otto, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **1968**, *216*, 398.
- [41] A. Otto, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **1969**, *224*, 65.

-
- [42] J. M. Brockman, B. P. Nelson, R. M. Corn, *Annual Review of Physical Chemistry* **2000**, *51*, 41.
- [43] B. L. Frey, C. E. Jordan, S. Kornguth, R. M. Corn, *Analytical Chemistry* **1995**, *67*, 4452.
- [44] D. M. Kolb, in *Modern Problems in Condensed Matter Sciences* (Ed.: V. M. Agranovich, D. L. Mills), North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, **1982**, S. 299ff.
- [45] J. Zhang, Y. E. Sung, P. A. Rikvold, A. Wieckowski, *The Journal of Chemical Physics* **1996**, *104*, 5699.
- [46] R. Kötz, D. M. Kolb, J. K. Sass, *Surface Science* **1977**, *69*, 359.
- [47] F. Abelès, T. Lopez-Rios, A. Tadjeddine, *Solid State Communications* **1975**, *16*, 843.
- [48] F. Chao, M. Costa, A. Tadjeddine, F. Abelès, T. Lopez-Rios, M. L. Theye, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1977**, *83*, 65.
- [49] D. M. Kolb, *Journal de Physique Colloque* **1977**, *38*, C5-167-C165-177.
- [50] I. Burgess, V. Zamlynny, G. Szymanski, J. Lipkowski, J. Majewski, G. Smith, S. Satija, R. Ivkov, *Langmuir* **2001**, *17*, 3355.
- [51] I. Burgess, C. A. Jeffrey, X. Cai, G. Szymanski, Z. Galus, J. Lipkowski, *Langmuir* **1999**, *15*, 2607.
- [52] I. J. Burgess, University of Guelph (Guelph), **2000**.
- [53] D. M. Kolb, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Bd. 11* (Ed.: H. Gerischer, C. W. Tobias), Wiley, New York, **1978**, S. 125ff.
- [54] H. G. Tompkins, E. A. Irene, *Handbook of Ellipsometry*, Springer-Verlag GmbH, Berlin, **2005**.
- [55] X. Ma, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (Karlsruhe), **2011**.
- [56] G. Flätgen, Freie Universität Berlin (Berlin), **1995**.
- [57] S. Enoch, N. Bonod, in *Springer Series in Optical Sciences* (Ed.: W. T. Rhodes), Springer-Verlag GmbH, Heidelberg, **2012**.
- [58] J. M. Pitarke, V. M. Silkin, E. V. Chulkov, P. M. Echenique, *Reports on Progress in Physics* **2007**, *70*, 1.
- [59] S. Kawata, in *Topics in Applied Physics, Bd. 81* (Ed.: C. E. Ascheron, H. J. Kölsch, W. Skolaut), Springer-Verlag GmbH, Heidelberg, Berlin, **2001**.
-

- [60] A. V. Zayats, I. I. Smolyaninov, A. A. Maradudin, *Physics Reports* **2005**, 408, 131.
- [61] Herstellerangaben.
- [62] D. E. Aspnes, in *Handbook of Optical Constants of Solids* (Ed.: E. D. Palik), Academic Press Inc., San Diego (CA), **1985**, S. 89.
- [63] P. B. Johnson, R. W. Christy, *Physical Review B* **1972**, 6, 4370.
- [64] *Handbook of Chemistry and Physics*, 85. Aufl., CRC Press LLC, Boca Raton, **2004**.
- [65] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*, John Wiley & Sons Inc., **2007**.
- [66] R. D. Guenther, *Modern Optics*, 1. Aufl., John Wiley & Sons Inc., New York, **1990**.
- [67] F. Abelès, *Annales de physique* **1950**, 5, 596.
- [68] O. Hunderi, *Surface Science* **1976**, 61, 515.
- [69] R. Juchem, Universität Karlsruhe (TH) (Karlsruhe), **1995**.
- [70] S. Müller, Universität Karlsruhe (TH) (Karlsruhe), **1994**.
- [71] *Handbook of Tables for Organic Compound Identification*, 3. Aufl., CRC Press LLC, Cleveland, **1984**.
- [72] R. W. Pohl, *Optik und Atomphysik*, 13. Aufl., Springer-Verlag GmbH, Berlin, **1976**.
- [73] H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2003**.
- [74] M. Kahlweit, in *Grundzüge der Physikalischen Chemie in Einzeldarstellungen*, Bd. 7 (Ed.: R. Haase), Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, **1981**.
- [75] C. Tanford, *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, 2. Aufl., John Wiley & Sons Inc., New York, **1980**.
- [76] M. Chen, I. Burgess, J. Lipkowski, *Surface Science* **2009**, 603, 1878.
- [77] F. A. M. Leermakers, L. K. Koopal, W. J. Lokar, W. A. Ducker, *Langmuir* **2005**, 21, 11534.
- [78] A. A. Levchenko, B. P. Argo, R. Vidu, R. V. Talroze, P. Stroeve, *Langmuir* **2002**, 18, 8464.
- [79] Y. Wang, G. Bai, E. F. Marques, H. Yan, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 5294.

-
- [80] R. Atkin, V. S. J. Craig, E. J. Wanless, S. Biggs, *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, 266, 236.
- [81] J. J. Leitch, J. Collins, A. K. Friedrich, U. Stimming, J. R. Dutcher, J. Lipkowski, *Langmuir* **2011**, 28, 2455.
- [82] S. Manne, T. E. Schäffer, Q. Huo, P. K. Hansma, D. E. Morse, G. D. Stucky, I. A. Aksay, *Langmuir* **1997**, 13, 6382.
- [83] W. A. Ducker, L. M. Grant, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, 11507.
- [84] D. Bizzotto, J. Lipkowski, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, 409, 33.
- [85] E. J. Wanless, W. A. Ducker, *Langmuir* **1997**, 13, 1463.
- [86] J. L. Wolgemuth, R. K. Workman, S. Manne, *Langmuir* **2000**, 16, 3077.
- [87] W. A. Ducker, E. J. Wanless, *Langmuir* **1999**, 15, 160.
- [88] J.-F. Liu, W. A. Ducker, *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, 103, 8558.
- [89] H. N. Patrick, G. G. Warr, S. Manne, I. A. Aksay, *Langmuir* **1999**, 15, 1685.
- [90] R. E. Lamont, W. A. Ducker, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, 120, 7602.
- [91] M. Jaschke, H. J. Butt, H. E. Gaub, S. Manne, *Langmuir* **1997**, 13, 1381.
- [92] H. N. Patrick, G. G. Warr, S. Manne, I. A. Aksay, *Langmuir* **1997**, 13, 4349.
- [93] E. J. Wanless, T. W. Davey, W. A. Ducker, *Langmuir* **1997**, 13, 4223.
- [94] W. A. Ducker, E. J. Wanless, *Langmuir* **1996**, 12, 5915.
- [95] E. J. Wanless, W. A. Ducker, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100, 3207.
- [96] S. Manne, H. E. Gaub, *Science* **1995**, 270, 1480.
- [97] J. Majewski, G. S. Smith, I. Burgess, V. Zamlynny, G. Szymanski, J. Lipkowski, S. Satija, *Applied Physics A* **2002**, 74, 364.
- [98] V. Zamlynny, I. Burgess, G. Szymanski, J. Lipkowski, J. Majewski, G. Smith, S. Satija, R. Ivkov, *Langmuir* **2000**, 16, 9861.
- [99] E. Sackmann, *Science* **1996**, 271, 43.
- [100] M. Stelzle, G. Weissmueller, E. Sackmann, *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, 97, 2974.
- [101] H. M. McConnell, T. H. Watts, R. M. Weis, A. A. Brian, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Reviews on Biomembranes* **1986**, 864, 95.
-

- [102] I. Burgess, M. Li, S. L. Horswell, G. Szymanski, J. Lipkowski, J. Majewski, S. Satija, *Biophysical Journal* **2004**, *86*, 1763.
- [103] T. Y. Tsong, R. D. Astumian, *Annual Review of Physiology* **1988**, *50*, 273.
- [104] M. King, A. M. Bowen, *The Microscope* **2012**, *60*, 11.
- [105] M. J. Rosen, J. T. Kunjappu, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, **2012**.
- [106] E. Dutkiewicz, A. Jakubowska, *Colloid and Polymer Science* **2002**, *280*, 1009.
- [107] S. F. Turner, S. M. Clarke, A. R. Rennie, P. N. Thirtle, D. J. Cooke, Z. X. Li, R. K. Thomas, *Langmuir* **1999**, *15*, 1017.
- [108] K. Sato, S. Yoshimoto, J. Inukai, K. Itaya, *Electrochemistry Communications* **2006**, *8*, 725.
- [109] O. M. Magnussen, *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 679.
- [110] I. R. de Moraes, F. C. Nart, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *461*, 110.
- [111] Y. Shingaya, M. Ito, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *467*, 299.
- [112] W.-H. Li, R. J. Nichols, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, *456*, 153.
- [113] Y. Shingaya, M. Ito, *Electrochimica Acta* **1998**, *44*, 889.
- [114] Y. Shingaya, M. Ito, *Electrochimica Acta* **1998**, *44*, 745.
- [115] M. Wilms, P. Broekmann, C. Stuhlmann, K. Wandelt, *Surface Science* **1998**, *416*, 121.
- [116] T. Nishizawa, T. Nakada, Y. Kinoshita, S. Miyashita, G. Sazaki, H. Komatsu, *Surface Science* **1996**, *367*, L73.
- [117] G. J. Edens, X. Gao, M. J. Weaver, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, *375*, 357.
- [118] G. J. Besio, R. K. Prud'homme, J. B. Benziger, *Langmuir* **1988**, *4*, 140.
- [119] A. Röseler, *Infrared Spectroscopic Ellipsometry*, Akademie-Verlag, Berlin, **1990**.
- [120] K. R. Bickel, A. E. Timm, D. Nattland, R. Schuster, *Langmuir* **2014**, *30*, 9085.
- [121] K. R. Bickel, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (Karlsruhe), **2012**.
- [122] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.
- [123] J. Koryta, *Collection Czechoslovak Chemical Communications* **1953**, *18*, 206.
- [124] W. Schmickler, *Grundlagen der Elektrochemie*, Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig, Wiesbaden, **1996**.

-
- [125] P. Zelenay, L. M. Rice-Jackson, A. Wieckowski, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1990**, 283, 389.
- [126] H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, A. Hamelin, L. Stoicoviciu, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1987**, 228, 429.
- [127] H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, A. Hamelin, L. Stoicoviciu, *Electrochimica Acta* **1986**, 31, 1051.
- [128] T. Hochiya, H. Honobo, K. Itaya, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1991**, 315, 275.
- [129] A. Tadjeddine, D. Guay, M. Ladouceur, G. Tourillon, *Physical Review Letters* **1991**, 66, 2235.
- [130] L. Blum, H. D. Abruna, J. White, J. G. Gordon II, G. L. Borges, M. G. Samant, O. R. Melroy, *The Journal of Chemical Physics* **1986**, 85, 6732.
- [131] G. J. Edens, *Interface* **1994**, 3, 45.
- [132] X. Gao, G. J. Edens, M. J. Weaver, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, 376, 21.
- [133] D. B. Parry, M. G. Samant, H. Seki, M. R. Philpott, K. Ashley, *Langmuir* **1993**, 9, 1878.
- [134] N. S. Marinković, J. S. Marinković, R. R. Adžić, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, 467, 291.
- [135] F. C. Nart, T. Iwasita, M. Weber, *Electrochimica Acta* **1994**, 39, 961.
- [136] M. Nakamura, Y. Shingaya, M. Ito, *Surface Science* **2002**, 502-503, 474.
- [137] J. Inukai, S. Sugita, K. Itaya, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, 403, 159.
- [138] L. J. Wan, S. L. Yau, K. Itaya, *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, 99, 9507.
- [139] V. H. Veley, J. J. Manley, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A* **1905**, 76, 469.
- [140] W. de la Rue, *The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science* **1836**, 9, 484.
- [141] H. Jacobi, 8610, Great Britain, **1840**.
- [142] A. Smee, *Elements of Electrometallurgy*, 2. Aufl., Palmer, E., London, **1843**.
- [143] C. W. Bennett, *Transactions of the American Electrochemical Society* **1913**, 23, 233.
-

- [144] H. J. T. Ellingham, *Journal of the Electrodepositor's Technical Society* **1935**, *10*, 109.
- [145] W. H. Safranek, in *The Electrochemical Society Series – Modern Electroplating*, 2. Aufl. (Ed.: F. A. Lowenheim), John Wiley & Sons, Inc., New York, **1963**.
- [146] N. Ikemiya, S. Miyaoka, S. Hara, *Surface Science* **1994**, *311*, L641.
- [147] K. D. Etzel, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (Karlsruhe), **2012**.
- [148] T. Hachiya, H. Honbo, K. Itaya, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1991**, *315*, 275.
- [149] I. H. Omar, H. J. Pauling, K. Jüttner, *Journal of The Electrochemical Society* **1993**, *140*, 2187.
- [150] K. D. Etzel, K. R. Bickel, R. Schuster, *Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry* **2010**, *11*, 1416.
- [151] G. Tourillon, D. Guay, A. Tadjeddine, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1990**, *289*, 263.
- [152] O. R. Melroy, M. G. Samant, G. L. Borges, J. G. Gordon II, L. Blum, J. H. White, M. J. Albarelli, M. McMillan, H. D. Abruna, *Langmuir* **1988**, *4*, 728.
- [153] G. L. Borges, K. K. Kanazawa, J. G. Gordon II, K. Ashley, J. Richer, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, *364*, 281.
- [154] D. A. Huckaby, L. Blum, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1991**, *315*, 255.

Produkt- und Herstellerverzeichnis

- [PH1] Laser, Diodenlasermodul, *Edmund Optics GmbH, Art. E54-178.*
- [PH2] Aufweitungslinse, Liniengeneratorlinse, *Edmund Optics GmbH, Art. NT54-184.*
- [PH3] Verzögerungsplatte, $\lambda/2$ -Platte, *Edmund Optics GmbH, Art. NT48-482.*
- [PH4] Spalt, *Eigenbau.*
- [PH5] Sammellinse, Plankonvexlinse, *Edmund Optics GmbH, Art. NT48-370.*
- [PH6] Justierblende, Lochblech, *Eigenbau.*
- [PH7] Polarisatoren, Glaspolarisationsfilter, *Edmund Optics GmbH, Art. NT52-557.*
- [PH8] Justiervorrichtung, *Eigenbau.*
- [PH9] Grundplatte, *Eigenbau.*
- [PH10] Halbzylinderlinse, plankonvexe Zylinderlinse, *Artifex Engineering e. K., Art. 50.140.00051.*
- [PH11] Glasplättchen, *Artifex Engineering e. K., Art. 50.270.00100.*
- [PH12] Siliziumnitrid, Beschichtung durch *FAP Forschungs- und Applikationslabor Plasmatechnik GmbH, Dresden.*
- [PH13] Gold, $w = 99,999 \%$, *Wieland Dental + Technik GmbH & Co. KG.*
- [PH14] Diiodmethan, zur Synthese, $\geq 98 \%$, *Merck KGaA, Art. 8.18153.*
- [PH15] Zeilendetektor, *Taos Inc., Art. TSL1401R-LF.*
- [PH16] Potenziostat, *FHI, Modell G052-3.*
- [PH17] Potenziostat, *Eigenbau, 030409 SR.*
- [PH18] Messkarte, *National Instruments Co., Art. PCI-6251.*
- [PH19] Softwareprogramm *IGOR Pro, WaveMetrics Inc., Version 6.0.3.0.*
- [PH20] Wasserstoffperoxid, H_2O_2 , $w = 30 \%$, z. S., *Merck KGaA, Art. 8.22287.*
- [PH21] Schwefelsäure, H_2SO_4 , $w = 95 - 97 \%$, z. A., *Merck KGaA, Art. 1.00731.*
- [PH22] bidestilliertes Wasser, H_2O , $\rho \leq 18,2 \text{ M}\Omega$, *Sartorius AG, Art. Arium 611UV, Merck KGaA, Art. Millipore RiOs 5.*
- [PH23] Aceton, C_3H_6O , $w \geq 99,8 \%$, z. A., *Merck KGaA, Art. 1.00014.*
- [PH24] Ultraschallbad, *Elma Hans Schmidbauer GmbH & Co. KG, Art. Elmasonic S15.*
- [PH25] Methanol, CH_3OH , $w \geq 99,9 \%$, z. A., *Merck KGaA, Art. 1.06009.*
- [PH26] Heizplatte, *IKA-Werk, Janke & Kunkel GmbH & Co. KG, Art. Typ RET.*

- [PH27] Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat, $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$, $w = 99,999 \%$, *Sigma Aldrich Co. LLC, Art. 20316-5*.
- [PH28] Natriumdodecylsulfat, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$, $w \geq 99,0 \%$, *Sigma Aldrich Co. LLC, Art. L6026*.

Lebenslauf

Axel Eric Timm



Hochschulbildung

seit 03/2009 –

Promotionsarbeit am
Karlsruher Institut für Technologie

- Institut für Physikalische Chemie, Abteilung für Kondensierte Materie
- Thema: „*In-situ Oberflächenplasmonenresonanzmessungen elektrochemischer Prozesse*“

03/2009

Abschluss: Diplom-Ingenieur (TU),
Technische Universität Darmstadt

08/2008 – 02/2009

Externe Diplomarbeit an der
Universität Karlsruhe (TH)

- Institut für Physikalische Chemie, Abteilung für Kondensierte Materie
- Thema: „*Aufbau einer Apparatur für zeitaufgelöste Untersuchungen elektrochemischer Reaktionen mittels Oberflächenplasmonenresonanz*“

08/2005 – 02/2009

Hauptstudium der Chemie an der
Technischen Universität Darmstadt

08/2004 – 07/2005

Studium der Chemie an der
Königlich Technischen Hochschule Stockholm, Schweden

10/2002 – 07/2004

Grundstudium der Chemie an der
Technischen Universität Darmstadt

Berufserfahrung

01/2002 – 10/2002

Chemielaborant bei der
Merck KGaA, Darmstadt

- Pharma Entwicklungsbereich, Präklinische Forschung, Analytik

Berufsausbildung

01/2002 Abschluss: Chemielaborant,
Merck KGaA, Darmstadt

08/1999 – 01/2002 Ausbildung zum Chemielaboranten bei der
Merck KGaA, Darmstadt

Wehrersatzdienst

07/1998 – 07/1999 Zivildienstleistender beim
Krankenpflagedienst Humanitas, Pfungstadt

Schulbildung

06/1998 Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
Gymnasium, Edith-Stein-Schule, Darmstadt

Publikationen

- [I] K. R. Bickel, A. E. Timm, D. Nattland, R. Schuster, „*Microcalorimetric determination of the entropy change upon the electrochemically driven surface aggregation of dodecyl sulfate*”, *Langmuir* **2014**, 30, 9085.
- [II] A. E. Timm, D. Nattland, R. Schuster, „*In-situ determination of the surface excess upon electrochemical sulfate adsorption on Au(111) films by surface plasmon resonance*”, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, 15, 6667.
- [III] R. Schuster, R. Rösch, A. E. Timm, „*Microcalorimetry of electrochemical reactions at submonolayer conversions*”, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2007**, 221, 1449.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Rolf Schuster für die Überlassung des Themas. Ihm sowie Priv. Doz. Dr. Detlef Nattland danke ich zudem für ihre Unterstützung in Form unzähliger Anregungen, Diskussionen, Ideen und Ratschläge während meiner Promotionszeit.

Priv. Doz. Dr. Andreas-Neil Unterreiner danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Unter der Vielzahl weiterer Personen, die mich während meiner Promotion begleitet haben, danke ich besonders:

- Den Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt: Rafael Amschlinger, Peter Buchenberger, Peter Fischer, Torsten Franzke, Friedrich Siegel, Roland Stucky und Günther Zeh sowie Werkstattdirektor Dieter Waltz für ihre Hilfe bei Planung und Aufbau der Versuchsausrüstung.
- Frank Imhoff und Sebastian Kleinhanz für Antworten rund um Hardware- und Software-Fragen.
- Clemens Heck, Judith Jung und Klaus Stree für ihre Arbeiten an den elektronischen Komponenten der Apparatur.
- Jens Dubielzig und Daniela Rohmert-Hug für ihren Einsatz bei organisatorischen Belangen.
- Kai Etzel und Matthias Schmid für ihre Hilfe bei *IGOR Pro*-spezifischen Problemen.
- Der gesamten Abteilung für Physikalische Chemie Kondensierter Materie für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe.
