

Messung und Interpretation der
Oberflächenplasmonen-
Resonanzverschiebungen
in elektrochemischen Adsorbatsystemen auf
Au(111)

Zur Erlangung des akademischen Grades einer
DOKTORIN DER NATURWISSENSCHAFTEN
(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)
genehmigte
DISSERTATION

von
Dipl.-Chem. Karin Schlag

1. Referent:	Prof. Dr. Rolf Schuster
2. Referent:	Priv.-Doz. Dr. Andreas-Neil Unterreiner
Tag der mündlichen Prüfung:	18.10.2018

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation	1
2. Bestimmung optischer Konstanten der Elektrode-Elektrolyt-Grenzschicht mithilfe der Oberflächenplasmonenresonanz (SPR)-Spektroskopie	5
2.1. Was sind Oberflächenplasmonen (SP)	6
2.2. Bedingungen für die Anregung der Oberflächenplasmonen mit Licht	7
2.3. Experimentelle Umsetzung durch die Kretschmann-Konfiguration	11
2.4. Mehrphasenmodell zur Beschreibung der Resonanz-Kurve	12
2.5. Bestimmung des Anregungswinkels	13
2.5.1. Wahl des Materials der Halbzylinderlinse in Abhängigkeit des Brechungsindex der Volumenphase	14
2.5.2. Bestimmung der Dielektrizitätskonstante des Goldes	14
3. Entwicklung eines SPR Spektrometers mit einer elektrochemischen Zelle zur Messung unter Inertgasbedingungen	17
3.1. Spektrometer	23
3.2. Elektrochemische Zelle	27
3.3. Zusammenbau	28
3.4. Vorbereitungen	29
3.5. Ablauf eines Experiments	32
3.6. Auswertung eines Experiments	34
3.6.1. Normierung	36
3.6.2. Zuordnung des Einfallswinkels zum Detektorpixel	37
3.6.3. Ermittlung des Anregungswinkels aus der Resonanzkurve	39
3.7. Fehlerbetrachtung	42
4. Sulfatadsorption auf Au(111) aus schwefelsauren Lösungen	46
4.1. Einleitung	46
4.2. Zykelvoltammetrische Charakterisierung	49
4.3. Plasmonenresonanz-Verschiebung während der Sulfatadsorption	50
4.4. Einfluss der Anionenadsorption auf die Verschiebung der Resonanzkurve	53
4.4.1. Elektronendichte an der Metalloberfläche - Jellium Modell	59
4.4.2. Berechnung der potentialabhängigen Dielektrizitätskonstante der Goldoberfläche	60
4.4.3. Anionenadsorption vs. Elektronendichteänderung	61

4.5. Bestimmung der Oberflächenexzesskonzentration	64
4.6. Zusammenfassung	68
5. Phasenübergang von Natriumdodecylsulfat-Adsorbatstrukturen an Gold- oberflächen	70
5.1. Einleitung	70
5.2. Plasmonenresonanz-Verschiebung während des Phasenübergangs des SDS auf Au(111)	73
5.3. Quantifizierung des Brechungsindex während des Phasenübergangs	75
5.4. Zeitaufgelöste Untersuchung des Phasenübergangs der Oberflächenaggre- gate des SDS	80
5.5. Zusammenfassung und Ausblick	84
6. Kupferabscheidung auf Au(111) aus schwefelsauren Lösungen	85
6.1. Einleitung	85
6.2. Veränderungen der Oberflächenplasmonenresonanzkurve während der Kup- ferabscheidung	87
6.3. Einfluss des Sulfats auf die potentialabhängige Winkelverschiebung	92
6.4. Simulation anhand eines Mehrphasenmodells basierend auf den Abelès Ma- trizenformalismus	95
6.4.1. Unterpotentialabscheidung des Kupfers	99
6.4.2. Volumenabscheidung des Kupfers	102
6.5. Zusammenfassung	105
7. Zusammenfassung und Ausblick	107
Literaturverzeichnis	111
A. Verwendete Chemikalien	125
B. Verwendete Materialien	126
C. Berechnungen	127

Abbildungsverzeichnis

1.1. Anregungsmöglichkeiten von Oberflächenplasmonen	3
2.1. Skizze der Plasmaschwingungen	7
2.2. Brechung des Lichtstrahles an einer Dielektrikum- Metall- Grenzschicht . .	9
2.3. Dispersionsrelation	10
2.4. Kretschmann-Konfiguration & Oberflächenplasmonenresonanz-Kurve . . .	11
3.1. Foto des Spektrometers und der elektrochemischen Zelle	20
3.2. Skizze des Spektrometers	23
3.3. Exemplarischer Halter, welcher die Position der optischen Komponente definiert	24
3.4. Skizze der Aufsicht des Spektrometers - Halterposition	26
3.5. Skizze der elektrochemischen Zelle	27
3.6. Halterung für die Aufdampfkammer	30
3.7. Mikroskopaufnahme Entnetzung des Goldfilms	31
3.8. Interferenzerscheinungen bei den Resonanzkurven	35
3.9. Normierungsprozedere der Resonanzkurven	36
3.10. Ermittlung des Zusammenhangs zwischen Detektorpixel und Einfallswinkel	37
3.11. Gegenüberstellung der phänomenologischen und physikalischen Beschreibung der Resonanzkurve	40
3.12. Skizze des verwendeten Mehrphasenmodells	41
3.13. Identifikation von Verunreinigungen der Elektrodenoberfläche	43
3.14. Zykelvoltammogramme einer 0,1 M Schwefelsäure auf Au(111), die entsprechenden Plasmonenresonanzkurven und die daraus resultierende SPR-Winkelverschiebung verschiedener Messtage	44
4.1. Skizze der potentialabhängigen Grenzschicht zwischen Au(111) und Schwefelsäure	48
4.2. Zykelvoltammogramm von 0.1 M Schwefelsäure auf Au(111)	49
4.3. Phänomenologische Ermittlung des SPR-Winkels	50
4.4. Zykelvoltammogramm einer 0,1 M Schwefelsäure auf Au(111) und entsprechende Winkelverschiebung	51
4.5. Zykelvoltammogramm einer 0,1 M Schwefelsäure auf Au(111) und entsprechende $d\phi/dt$	52
4.6. Vierphasenmodell	53

4.7. Potentialabhängiger Brechungsindex der Sulfatadsorption auf Au(111) . . .	54
4.8. Jellium Modell	59
4.9. McIntyre-Aspnes Modell	60
4.10. Potentialabhängige Brechungsindexänderung bedingt durch die Sulfatadsorption	63
4.11. Veranschaulichung der Oberflächenexzesskonzentration von Sulfat auf Au(111)	65
5.1. Strukturformel des Natriumdodecylsulfats	70
5.2. Oberflächenaggregate des SDS auf Au(111)	71
5.3. Zykelvoltageammogramm einer 16 mM SDS-Lösung auf Au(111)	73
5.4. Phänomenologische Bestimmung des SPR-Winkels	76
5.5. Skizze des Oberflächenphasenübergangs von SDS auf Au(111)	77
5.6. Zykelvoltageammogramm einer 16 mM SDS-Lösung auf Au(111) und entsprechende $d\phi/dt$ und dn/dt	79
5.7. Exemplarischer Potentialpuls mit Stromantwort und SPR-Winkelverschiebung	80
5.8. Serie an Potentialpulsen mit variierender Pulsdauer	82
6.1. Zykelvoltageammogramm einer 10 mM CuSO ₄ 100 mM H ₂ SO ₄ auf Au(111) . .	88
6.2. Änderung der Minimumsintensität und des SPR-Winkels während der Kupferabscheidung	91
6.3. Vergleich der Sulfatadsorption aus kupferhaltigen und freien schwefelsauren Lösungen	93
6.4. Szenarien zur Beschreibung der Kupferabscheidung	96
6.5. Simulationen der Resonanzkurven für die UPD I und II	99
6.6. Vergleich der simulierten mit der experimentellen SPR-Winkelverschiebung während der UPD	100
6.7. Vergleich der Minimumsänderung und der Position der Resonanzkurve mit den CVs der UPD	101
6.8. Simulationen der Resonanzkurven während der Kupfervolumenabscheidung	103
6.9. Wasserfalldiagramm der Kupfervolumenabscheidung	104

Tabellenverzeichnis

2.1. Ergebnisse des DL-FS-Modell	16
3.1. Bauteile des Spektrometers	26
3.2. Abstände der Halter des Spektrometers	26
3.3. Aufnahmemodi des eSPR-Spektrometers	32
4.1. Parameter für das Vierphasenmodell (Sulfat)	53
4.2. Einfluss der Parameter des Vierphasenmodells auf den zu ermittelnden Brechungsindex	56
4.3. Polarisierbarkeit von Wasser	57
4.4. Vergleich des Oberflächenexzess der Literatur mit dem Experiment	66
5.1. Parameter für das Vierphasenmodell (SDS)	75
6.1. Parameter für das Vierphasenmodell (Kupfer)	93
6.2. Parameterisierung der Mehrphasenmodelle zur Interpretation der Kupferabscheidung	98

1. Einleitung und Motivation

Der Fokus der erkenntnisorientierten Forschung in der Elektrochemie liegt auf der Beschreibung der Phasengrenze zwischen einer Elektrode (Elektronenleiter) und einem Elektrolyten (Ionenleiter) auf atomarem oder molekularem Niveau.[1] Die Erkenntnisse über Strukturen bzw. Prozesse in der sogenannten elektrochemischen Doppelschicht sind Grundlage für jede technische Anwendung, bei der eine Elektrode in Kontakt mit einem Elektrolyten steht. Dieser Forschungsbereich ist aktuell ins Zentrum des öffentlichen Interesses gerutscht, da die elektrochemischen Energiespeicher als eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts betrachtet werden.[2] Die Ansprüche an diese Energiespeichermedien steigen durch deren vermehrte Verwendung und längere Nutzungszeiten deutlich an. Als Speichermedium der Zukunft wird die optimierte Form des sogenannten Superkondensators diskutiert.[3, 4] Bei dieser optimierten Form sollen die Eigenschaften des Superkondensators (Ladezeit & Lebensdauer) mit der hohen Ladungsdichte der Lithium-Ionen-Batterien kombiniert werden.[5] Das Funktionsprinzip der Superkondensatoren basiert auf der Adsorption von Anionen auf der Elektrodenoberfläche und der damit erzeugten Pseudokapazität in der elektrochemischen Doppelschicht.[3, 6] Die Ladungsdichte hängt somit von der Größe der Oberfläche ab. Für eine erfolgreiche Weiterentwicklung dieser Superkondensatoren ist ein Grundverständnis der elektrochemischen Grenzschicht und der spezifischen Adsorption auf molekularer Ebene notwendig.

Das Besondere an dieser Phasengrenze ist, dass aufgrund der unterschiedlichen Leitfähigkeitsmechanismen ein Stromfluss an der Phasengrenze erst durch eine elektrochemische Reaktion, die den Ladungstransfer zwischen Ionen in der Lösung und der Elektrode ermöglicht, zustande kommt.[7] Diese elektrochemischen Reaktionen können spontan ablaufen oder durch ein angelegtes Potential gesteuert werden. Ansonsten verhält sich die Phasengrenze wie ein Kondensator, der auf- und umgeladen werden kann.[7] In der elektrochemischen Doppelschicht reichern sich entsprechend der Überschussladung der Metalloberfläche entgegengesetzt geladene Ionen an der Phasengrenze an.[8] Die Anordnung dieser Ionen an der Oberfläche wird durch verschiedene Faktoren, wie z. B. die Oberflächenstruktur oder das angelegte Potential beeinflusst. Anhand des Stromflusses und der daraus ermittelten Ladungsdichte können elektrochemische Reaktionen in der Grenzschicht identifiziert werden. Die Beteiligung einzelner Ionen bzw. Moleküle (Anionen, Kationen und ungeladenen Moleküle) können aus der Ladungsdichte nicht weiter quantifiziert werden. Ein großer Fortschritt in der Untersuchung dieser Grenzschicht hat die Kombination von elektrochemischen mit oberflächensensitiven *in-situ*-Methoden erzielt. Dazu hat vor allem der Einsatz des STM zur Aufklärung von Strukturen an Elektro-

denoberflächen beigetragen.[9, 10] Diese Methode ermöglicht jedoch nur einen statischen Einblick in die elektrochemische Grenzschicht. Für die Detektion von elektrochemischen Prozessen eignen sich spektroskopische Methoden, wie z. B. die IR-Spektroskopie.[11] Mit diesen Untersuchungen können die Orientierungen der Moleküle in der ersten Monolage an der Grenzschicht bestimmt werden. Die Herausforderung bei dieser Methode ist es, den Einfluss des Elektrolyten auf das gemessene Signal zu quantifizieren.

Eine *in-situ*-Methode, die durch ihre vielseitigen Kombinationsmöglichkeiten [12–15] bekannt geworden ist und ihren Einsatz in der Elektrochemie [16–24] gefunden hat, ist die Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie. Diese Methode ist unter der Abkürzung SPR bekannt, welche sich aus dem Englischen *surface plasmon resonance* ableitet. Das Besondere an dieser Methode ist, dass die elektrochemische Grenzschicht ohne störenden Einfluss des Elektrolyten und mit hoher Signalintensität „von hinten“ untersucht werden kann. Durch die Reflexion von p-polarisiertem Licht an einer Glas-Metall Grenzschicht wird eine evaneszente Welle auf der gegenüberliegenden Metall-Elektrolyt-Grenzschicht erzeugt. Die Kopplung dieser evaneszenten Welle mit den Oberflächenplasmonen hängt empfindlich vom Brechungsindex der elektrochemischen Grenzschicht ab. Daher ist diese Methode auf submonolagige Veränderungen der Zusammensetzung der elektrochemischen Grenzschicht sensitiv. Eine erfolgreiche Anregung der Oberflächenplasmonen ist in einer sogenannten Resonanzkurve im reflektierten Strahl zu erkennen.

Es gibt zwei unterschiedliche Prinzipien, die Änderungen der Anregungsbedingungen der Oberflächenplasmonen zu verfolgen. Diese sind die SPR-Mikroskopie und die SPR-Spektroskopie. Die SPR-Mikroskopie [25–29] wird verwendet, um einen größeren Bereich der Goldoberfläche gleichzeitig zu betrachten, indem mit einer CCD-Kamera die Reflektivität dieser Fläche orts aufgelöst aufgezeichnet wird. Durch Prozesse an der Metall-Elektrolyt-Grenzschicht werden punktuell die Anregungsbedingungen für die Oberflächenplasmonen erfüllt bzw. verändert und erzeugen somit unterschiedliche Intensitätsprofile der Oberfläche. Daher können lokale Veränderungen durch den Abgleich mehrerer Bilder identifiziert werden.

Bei der SPR-Spektroskopie [30, 31] wird die winkel- oder wellenlängenabhängige Reflektivität an einer Stelle der Goldoberfläche untersucht. Anhand der Änderung des Winkels bzw. der Wellenlänge, an der die Anregung der Oberflächenplasmonen erfolgt, können Prozesse an der Metall-Elektrolyt-Grenzschicht verfolgt werden. Die Reflektivität zeigt ein charakteristisches Intensitätsprofil, das als Oberflächenplasmonenresonanz-Kurve bezeichnet wird. Die Veränderungen dieser Resonanzkurve erfolgen simultan mit den Änderungen der optischen Eigenschaften der Grenzschicht.

Für die Anregung von Oberflächenplasmonen haben sich zwei konstruktive Konzepte durchgesetzt, s. Abbildung 1.1.[32] Der Goldfilm kann entweder auf ein Prisma oder auf

einen Wellenleiter [33] aufgedampft werden. Die Anregung der Oberflächenplasmonen erfolgt durch die Reflektion von Licht auf der Rückseite des Goldfilms. Weiterhin gibt es die Möglichkeit, die Oberflächenplasmonen durch den Elektrolyten hindurch anzuregen. Die Anregung erfolgt an einem in die Goldoberfläche geätztes Gitter, welches als Beugungsgitter dient.[34, 35]

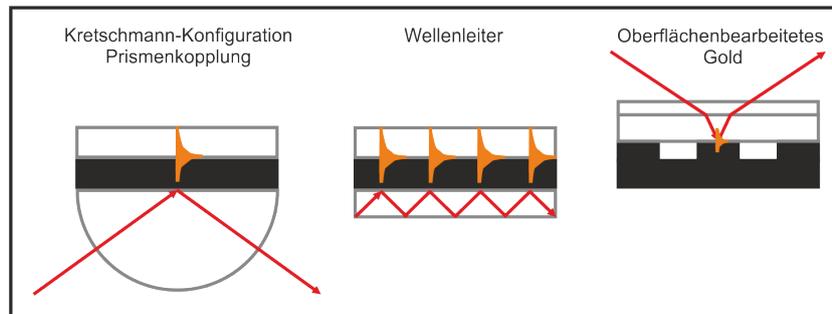


Abb. 1.1.: Es sind die am häufigsten verwendeten Konfigurationen zur Anregung von Oberflächenplasmonen dargestellt. Links ist die Kretschmann-Konfiguration dargestellt, bei der der Lichteinfall durch ein Prisma auf den Goldfilm erfolgt. In einer ähnlichen Aufbaureihenfolge erfolgt die Anregung mithilfe eines Wellenleiters. Außerdem ist die Anregung durch die Flüssigkeit möglich, wenn in die Goldoberfläche ein Gitter geätzt wurde. Adaptiert aus [36]

Die Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie findet ihre Anwendung als Sensor in der Biochemie bzw. der Arzneimittelforschung.[36, 37] Dabei werden die Bindungseigenschaften und die Bindungskinetik untersucht. Eine weitere Anwendung ist die Bestimmung der Kinetik und der Schichtdicke von Beschichtungsprozessen bei bekanntem Brechungsindex. Dafür werden häufig Durchflusszellen verwendet und die Veränderung der Minimumintensität in Abhängigkeit der Zeit verfolgt. Die Verbesserung der Sensitivität [38] und der Interpretation der Ergebnisse steht dabei im Fokus. Für diese Untersuchungen kommen häufig kommerziell erhältliche Geräte zum Einsatz, deren Schwerpunkt auf der Beobachtung der zeitlichen Änderung des Winkels einer ausgewählten Stelle der Resonanzkurve liegt. Informationen über die Größe der Brechungsindexänderung wird durch eine vorherige Kalibrierung mit einer ähnlichen Flüssigkeit, deren Brechungsindex bekannt ist, erhalten.[39, 40] Die physikalische Beschreibung der vollständigen Resonanzkurve ist für diese Anwendung nicht notwendig.[39] Daher sind nur wenige Beispiele bekannt, bei denen elektrochemische Systeme untersucht und die Veränderungen des vollständigen Resonanzprofils interpretiert wurden.[24, 41]

Ziel dieser Arbeit ist die quantitative Beschreibung der Zusammensetzung von elektrochemischen Adsorbatsystemen auf Goldoberflächen. Dafür werden elektrochemische Messungen durchgeführt, bei denen *in-situ* die Veränderungen der Oberflächenplasmonenresonanz-

Kurven aufgezeichnet werden. Die Interpretation der Änderungen einer vollständigen Resonanzkurve erfolgt durch die Beschreibung der Resonanzkurven mit einem Mehrphasenmodell.

In einer Vorgängerarbeit wurde die Verknüpfung der elektrochemischen Experimente mit der Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie erfolgreich durchgeführt.[42] Die Sensitivität der Oberflächenplasmonen auf die unterschiedlichsten Prozesse in der elektrochemischen Grenzschicht wurde gezeigt. Dabei haben sich experimentelle Herausforderungen ergeben, welche zu Beginn dieser Arbeit behoben wurden. Es wurde ein neues Spektrometer entwickelt, welches eine präzise und schnelle Aufnahme der Resonanzkurven ermöglicht. Des Weiteren wurde die Qualität der Goldfilme durch ein neues Substrat und die anschließende Präparation verbessert. Durch eine optimierte elektrochemische Zelle wurden Verunreinigungen unterbunden und die Messung unter Inertgasbedingungen ermöglicht.

Als erstes System wird die Sulfatadsorption auf Au(111) aus schwefelsauren Lösungen untersucht. Aus der Literatur ist bekannt, dass nur das Sulfat am Adsorptionsprozess beteiligt ist und eine geordnete Struktur bei maximaler Bedeckung ausbildet. Diese Informationen dienen als Grundlage zur Entwicklung eines Modells für die quantitative Beschreibung der Resonanzkurve und der anschließenden Validierung der Ergebnisse. Für die Interpretation wird der einfachste Fall eines Mehrphasenmodells verwendet, welches bei diesem System einem Vierphasenmodell entspricht. Dieses wird mithilfe des Abelès-Matrix-Formalismus an die gemessenen Resonanzkurven angepasst. Als einzig freier Parameter ergibt sich daraus der Brechungsindex in Abhängigkeit des Potentials. Der Vergleich mit dem Modell zeigt, dass der Brechungsindex für die maximal mit Sulfat bedeckten Oberfläche nur physikalisch sinnvoll ist, wenn das Vierphasenmodell um eine Phase erweitert wird. Dieses Fünfphasenmodell berücksichtigt die Polarisierung der Goldoberfläche. Die ermittelte Brechungsindexänderung entspricht einer Konzentrationsänderung in der elektrochemischen Grenzschicht. Diese Konzentrationsänderungen im Vergleich zur Volumenphase entspricht der Oberflächenexzesskonzentration.

Die Phasenumwandlung des SDS auf Au(111) ist ein weiteres System, bei dem nur eine Spezies an den Oberflächenprozessen beteiligt und somit für die Interpretation mit einem Mehrphasenmodell geeignet ist. Außerdem ist aufgrund der hohen Zeitauflösung der SPR-Spektroskopie ein Einblick in die Kinetik des Phasenübergangs möglich.

Ein weiteres interessantes System ist die Kupferabscheidung aus schwefelsauren Lösungen in Hinblick auf die Kinetik als auch auf die Bedeckung der Goldoberfläche mit unterschiedlichen Ionen. Die Interpretation der Unterpotentialabscheidung auf Au(111), welche sich aus mehreren Ionen zusammensetzt, kann nur durch den Vergleich mit Simulationen erfolgen. Die Interpretation der Volumenabscheidung ist hingegen vielversprechend.

2. Bestimmung optischer Konstanten der Elektrode-Elektrolyt-Grenzschicht mithilfe der Oberflächenplasmonenresonanz (SPR)-Spektroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein dünner Metallfilm zwischen einer Glashalbzyylinderlinse und einem Elektrolyten eingesetzt. Das einfallende Licht wird an der Metall-Glas-Grenzschicht reflektiert und die Oberflächenplasmonen werden an der Metall-Elektrolyt-Grenzschicht angeregt. Die Anregung der Oberflächenplasmonen kann im reflektierten Strahl in Form einer verringerten Intensität nachvollzogen werden. Die Oberflächenplasmonen reagieren empfindlich auf Veränderungen des Brechungsindex in der Nähe der Grenzschicht. Zum Verständnis wird im Folgenden zunächst die Metalloberfläche in Kontakt mit Vakuum betrachtet. Dadurch kann die Änderung des komplexen Brechungsindex des Metalls nachvollzogen werden.

Die optischen Eigenschaften von Metallen hängen stark von der Frequenz der auf der Oberfläche auftreffenden Strahlung ab.[43] Die Dielektrizitätskonstante ε ist neben der Leitfähigkeit ein Koeffizient, der die Ausbreitung der elektromagnetischen Welle in einem Festkörper charakterisiert. Diese entspricht dem Quadrat des komplexen Brechungsindex $\tilde{n} = n + i \cdot k$ und beschreibt die Geschwindigkeit c_0/n mit der sich die Welle im Festkörper ausbreitet und deren Dämpfung $\exp(-2\pi k \cdot x)$ in Ausbreitungsrichtung. Dabei entspricht c_0 der Lichtgeschwindigkeit, n dem Realteil des komplexen Brechungsindex und k dem Absorptionskoeffizient.[43]

Bei senkrecht einfallender Strahlung kann durch das Verhältnis der komplexen Amplituden der einfallenden und an der Oberfläche reflektierten Welle ein reeller Reflexionskoeffizient formuliert werden.[43]

$$R = \left| \frac{1 - \tilde{n}}{1 + \tilde{n}} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (2.1)$$

Der frequenzabhängige Brechungsindex $n(\omega)$ und Absorptionskoeffizient $k(\omega)$ können nicht unabhängig voneinander berechnet werden, sondern müssen der Kramers-Kronig-Relation folgen.[43]

Die Adsorption elektromagnetischer Wellen im Metall ist die Folge der kollektiven Anregung des Leitungselektronengases, der sogenannten Plasmaschwingung.[44]

Das Metall besteht modellhaft aus einem Ionengitter mit frei beweglichen Leitungselektronen. Eine Auslenkung des Elektronengases aus seiner Ruheposition erzeugt ein elektrisches Feld, welches wie eine Rückstellkraft auf die Elektronen wirkt. Die Bewegung der Elektronen im Metall (Plasma) entspricht in 1. Ordnung der eines harmonischen Oszillators mit der Plasmafrequenz ω_p

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_e} \quad (2.2)$$

Das Quasiteilchen dieser Plasmaschwingung wird als Plasmon bezeichnet. Plasmonen können sowohl im Metall als auch an der Oberfläche erzeugt werden.[45] Bei Volumenplasmonen handelt es sich um longitudinale Wellen, die im Gegensatz zu Oberflächenplasmonen nicht mit transversalen elektromagnetischen Wellen angeregt werden können.[46] Der Schwingungsmodus der Oberflächenplasmonen ist entlang der Oberfläche longitudinal und im Volumen transversal.[47] Die Frequenz der Schwingung ω ist gekoppelt an den Wellenvektor \vec{k} durch die Dispersionsrelation $\omega(\vec{k})$. [48] Die Phasengeschwindigkeit $\frac{\omega}{k}$ ist immer kleiner als die Lichtgeschwindigkeit c_0 . Daher können auch die Plasmaschwingungen an der ans Vakuum angrenzenden Oberfläche nicht mit transversalen Lichtwellen gekoppelt werden.[47]

2.1. Was sind Oberflächenplasmonen (SP)

Nicht strahlende Oberflächenwellen des Elektronengases wurden zum ersten Mal als Lösung der Maxwell'schen Gleichung 1909 von Sommerfeld postuliert.[49] Wie im Kapitel zuvor erwähnt, handelt es sich bei Oberflächenplasmonen um die Schwingungen der Leitungselektronen, deren Gleichgewichtszustand gestört wird.[48] Die entstehende kollektive Schwingung breitet sich entlang der Oberfläche (x-Richtung) mit einer longitudinalen Oszillation aus und ist an das transversale elektromagnetische Feld innerhalb ($-z$ -Richtung) und außerhalb ($+z$ -Richtung) des Metalls gekoppelt.[48, 50] Die Ausbreitung in z -Richtung erfolgt entsprechend der Thomas-Fermi-Abschirmlänge, welche ca. 1 bis 1,5 Å entspricht. Der imaginäre Wellenvektor k_z führt zu einem exponentiellen Abklingen des elektrischen Feldes E_z . [48] Die Oszillation der Ladungen und das gekoppelte elektromagnetische Feld der Oberflächenplasmonen ist in Abbildung 2.1 skizziert.

In den 1960iger Jahren forschten verschiedene Arbeitsgruppen an einer Möglichkeit, Oberflächenplasmonen mit Licht anzuregen. Bis dahin konnten Plasmonen nur mithilfe der Elektronenenergieverlustspektroskopie nachgewiesen werden.[51, 52] Die Energieverlust-

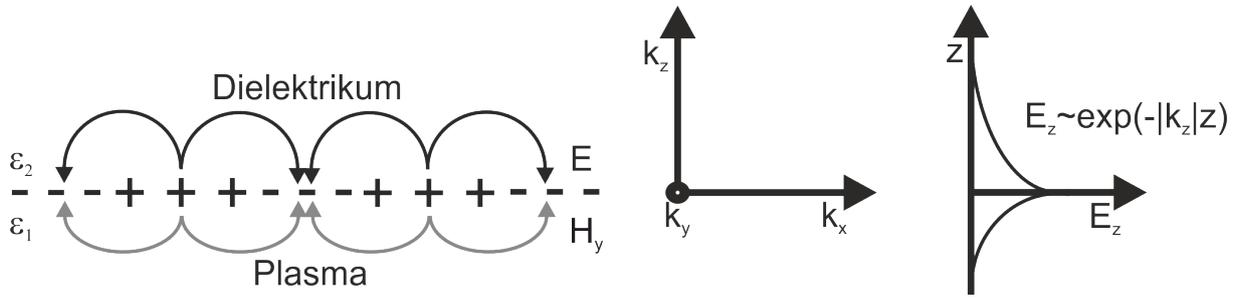


Abb. 2.1.: Oszillationen der Ladungen und das gekoppelte elektromagnetische Feld der Oberflächenplasmonen. Diese breiten sich in x-Richtung aus. Außerdem ist die exponentielle Abhängigkeit des Feldes E_z dargestellt. Adaptiert aus [48].

spektren beim Durchgang von schnellen Elektronen durch Silber zeigten zwei Maxima (10,0 eV und 14,8 eV). Das Maximum bei 10,0 eV wurde den Oberflächenplasmonen und das zweite Maximum den Volumenplasmonen zugeordnet.[52, 53]

1968 veröffentlichte Otto eine neue Methode zur Anregung von nicht strahlenden Oberflächenwellen mithilfe der frustrierten Totalreflexion.[30] Dabei wird die Phasengeschwindigkeit des Lichts, mit dem die Plasmonen angeregt werden, stark verringert und somit können die Photonen mit dem transversalen Anteil der Oberflächenplasmonen koppeln.[47] Kretschmann zeigte 1971 eine technisch einfacher zu realisierende Methode, basierend auf dem gleichen Prinzip, s. Abbildung 2.3.[31]

2.2. Bedingungen für die Anregung der Oberflächenplasmonen mit Licht

Die Untersuchungen von Otto [30] haben ergeben, dass sich Oberflächenplasmonen mit Licht anregen lassen, wenn die Dispersionsrelation der Photonen einen Schnittpunkt mit der Dispersionsrelation der Plasmonen aufweist. Eine erfolgreiche Kopplung des einstrahlenden Lichtes mit den Oberflächenplasmonen erfolgt, wenn die Impulserhaltung

$$k_{x,Plasmon} = k_{x,Photon} \quad (2.3)$$

$$p = \hbar \cdot k \quad \text{mit} \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

und Energieerhaltung erfüllt werden.

$$\omega_{Plasmon} = \omega_{Photon} \quad (2.4)$$

$$E = \hbar \cdot \omega \quad \text{mit} \quad \omega = 2\pi \cdot \nu$$

Die Dispersionsrelation der Photonen ergibt sich aus der Definition der Vakuumlichtgeschwindigkeit $c_0 = \nu \cdot \lambda$ zu

$$\omega = c_0 \cdot k \quad (2.5)$$

Die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle beim Übergang von einem Medium in ein anderes wird durch die zunächst empirisch aufgestellten fresnelschen Gleichungen beschrieben.[54] Sie wurden später als Spezialfall der Maxwell-Gleichungen erkannt.[54] Interessanterweise ist die Dispersionsrelation für Plasmonen bereits vollständig in den fresnelschen Gleichungen enthalten. Auf diesen Sachverhalt hat M. Cardona aufmerksam gemacht.[55]

Der Reflexionsgrad R_p für p-polarisiertes (p) Licht ist durch die fresnelschen Gleichungen definiert als das Quadrat des Verhältnisses der Amplituden E der reflektierten zur einfallenden Welle.

$$R_p = \left(\frac{E_r}{E_i} \right)^2 = \left(\frac{\tilde{n}_t \cdot \cos \phi - \tilde{n}_i \cdot \cos \beta}{\tilde{n}_t \cdot \cos \phi + \tilde{n}_i \cdot \cos \beta} \right)^2 \quad (2.6)$$

Die Indizes i , r und t stehen für einfallendes, reflektiertes und transmittiertes Licht. Der Winkel ϕ entspricht dem Einfallswinkel und β dem Brechungswinkel. Diese Formel kann zu einem Ausdruck für den Reflexionsgrad, der nur von den Winkeln ϕ und β abhängt, umgeformt werden.[56] Die ausführliche Rechnung befindet sich im Anhang, s. Kapitel C im Anhang.

$$R_p = \left(\frac{\tan(\phi - \beta)}{\tan(\phi + \beta)} \right)^2 \quad (2.7)$$

Damit ergibt sich, dass der Reflexionsgrad vom Einfallswinkel ϕ und vom Winkel β des gebrochenen Strahls abhängig ist. Für $\phi + \beta = \frac{\pi}{2}$ wird der Nenner unendlich und der Reflexionsgrad gleich Null. Dieser Zustand entspricht dem Brewster Winkel und gilt nur, wenn das eingestrahlte Licht p-polarisiert ist. Diese Winkeleinstellung wird später bei der Justierung der Apparatur zur Überprüfung der Polarisation verwendet. Nur wenn der s-Anteil minimal ist und somit der Polarisationszustand bestmöglich p-polarisiert ist, lässt sich beim Brewster-Winkel ein Intensitätsminimum im reflektierten Strahl detektieren. Für den Fall $\phi - \beta = \frac{\pi}{2}$ wird der Zähler unendlich. Die daraus resultierende Divergenz des Reflexionsgrads entspricht einer Resonanz.

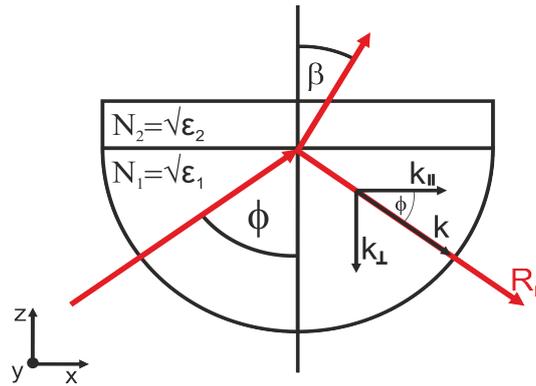


Abb. 2.2.: Ein Teil des durch die Halbzylinderlinse einfallenden Lichts wird an der Grenzschicht zwischen Medium 1 und Medium 2 reflektiert und der andere Teil transmittiert in Medium 2. Der Wellenvektor k des reflektierten Strahls setzt sich aus einer parallelen k_{\parallel} - und einer senkrechten k_{\perp} -Komponente zusammen.

In Abbildung 2.2 ist eine metallbeschichtete Halbzylinderlinse (Medium 1) skizziert. Licht fällt im Winkel ϕ auf die Rückseite des Metallfilms (Medium 2) und wird reflektiert. Ein Teil des Lichts transmittiert in Medium 2 unter dem Winkel β . Das snelliussche Brechungsgesetz kann dann wie folgt formuliert werden.

$$\frac{\sin \phi}{\sin \beta} = \frac{\sqrt{\varepsilon_2}}{\sqrt{\varepsilon_1}} \quad (2.8)$$

Die Resonanzbedingung $\phi - \beta = \frac{\pi}{2}$ impliziert den Zusammenhang $\cos \phi = -\sin \beta$ und somit folgt für Formel (2.8)

$$\tan \phi = -\frac{\sqrt{\varepsilon_2}}{\sqrt{\varepsilon_1}} = \frac{k_{\parallel}}{k_{\perp}} \quad (2.9)$$

In Abbildung 2.2 ist der Wellenvektor k des reflektierten Strahls dargestellt. Dieser ergibt sich aus einem parallelen k_{\parallel} und senkrechten k_{\perp} Anteil der ebenen Welle zur Einfallsebene. Die parallele Komponente entspricht der x-Richtung und die senkrechte der z-Richtung des Wellenvektors.

$$\varepsilon_1 \cdot \frac{\omega^2}{c_0^2} = k^2 = k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2 \quad (2.10)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{Dispersionsrelation im Medium 1 für ebene Welle}} \qquad \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{Pythagoras}}$

Werden die beiden Formeln (2.9) und (2.10) zusammengeführt und nach k_{\parallel} aufgelöst, da k_{\perp} für alle Schichten gleich groß ist, ergibt sich die Dispersionsrelation eines Oberflächenplasmons. Die Umrechnung befindet sich im Anhang im Kapitel C.

$$k_{\parallel,Plasmon} = \frac{\omega_{Plasmon}}{c_0} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} \quad (2.11)$$

Die Dispersionsrelationen des Photons und des Plasmons können entsprechend Formel (2.4) gleichgesetzt werden.

$$\frac{k_{\parallel,Plasmon} \cdot c_0}{\sqrt{\frac{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}} = \frac{k_{\parallel,Photon} \cdot c_0}{\sin \phi \cdot \sqrt{\varepsilon_1}} \quad (2.12)$$

In Abbildung 2.3 ist graphisch dargestellt, unter welchen Bedingungen eine Resonanz erfolgt und somit die Anregung der Oberflächenplasmonen mit Licht möglich ist.

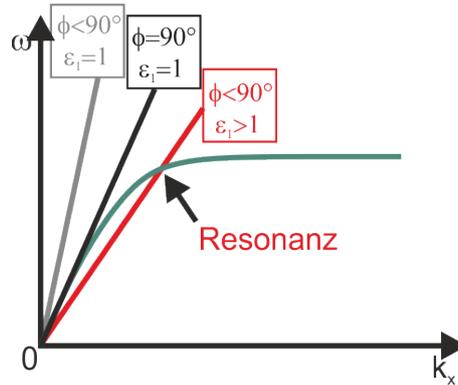


Abb. 2.3.: **Grün:** Verlauf der Dispersionsrelation des Plasmons. **Grau, schwarz und rot:** Verlauf der Dispersionsrelation des Photons. Nur bei den Bedingungen der roten Kurve ergibt sich ein Schnittpunkt und somit eine Resonanz, welche zur Anregung der Oberflächenplasmonen mit Licht führt. Adaptiert aus [42].

Die Gleichung 2.12 ist nur erfüllt, wenn der Einfallswinkel $\phi < 90^\circ$ und das Licht durch ein Medium mit einer Dielektrizitätskonstante $\varepsilon > 1$ einfällt.

2.3. Experimentelle Umsetzung durch die Kretschmann-Konfiguration

Die Kretschmann-Konfiguration [31] umfasst eine Halbzylinderlinse und eine dünne Metallschicht, welche auf die plane Fläche der Linse aufgedampft wird. Diese ist in den Abbildungen 2.2 und 2.4 skizziert. Parallel polarisiertes Licht strahlt in einem Winkel größer als der Grenzwinkel der frustrierten Totalreflexion durch die Halbzylinderlinse auf die Rückseite einer dünnen Metallschicht und wird fast vollständig reflektiert. Die Variation des Einfallswinkels des monochromatischen Lichts zeigt bei einem bestimmten Winkel, aufgrund der Absorption der eingestrahlten Energie durch die Anregung der Oberflächenwellen, eine starke Abschwächung der Intensität des reflektierten Strahls. Die Intensität in Abhängigkeit des Einfallswinkels des p-polarisierten Lichts ist rechts in Abbildung 2.4 dargestellt. Die Nummern kennzeichnen das einfallende Licht bei einem bestimmten Winkel und dessen reflektierten Strahl.

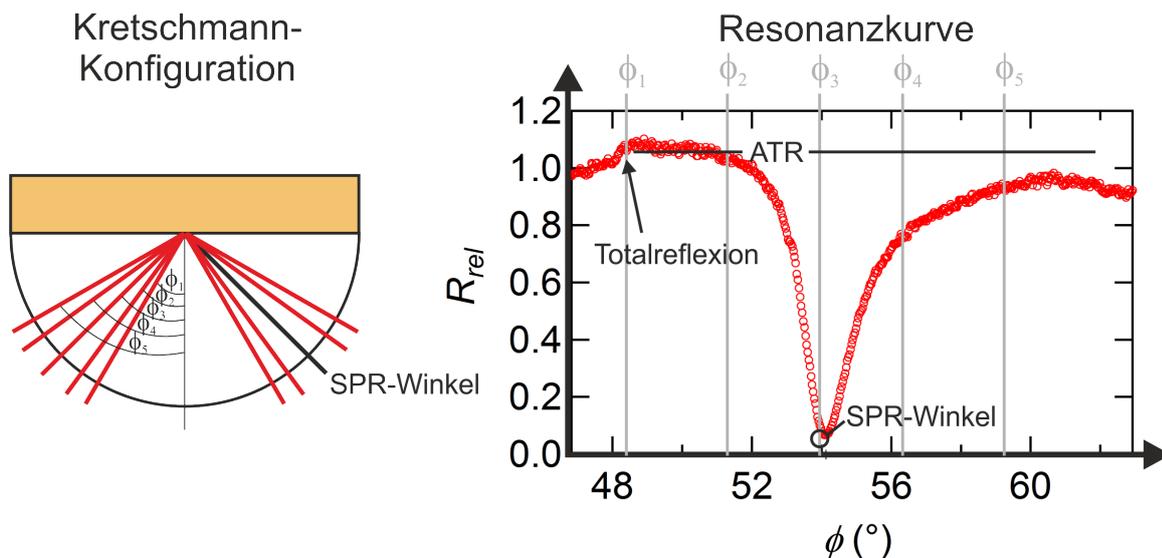


Abb. 2.4.: Licht wird an einer Glas-Metall-Grenzschicht reflektiert. Der Winkel ϕ_1 entspricht dem kritischen Winkel der Totalreflexion. Wird der Winkel weiter erhöht, ändert sich die Intensität des reflektierten Strahls. Beim Winkel ϕ_3 ist in diesem Beispiel ein Intensitätsminimum, da die Energie zur Anregung der Oberflächenplasmonen benötigt wird. Das winkelabhängige Intensitätsprofil des reflektierten Strahls wird als Resonanzkurve bezeichnet.

2.4. Mehrphasenmodell zur Beschreibung der Resonanz-Kurve

Die Anregung der Plasmonen lässt sich als Intensitätsminimum der reflektierten Strahlung als Funktion des Einfallswinkels nachweisen, s. Abbildung 2.4. Die genaue Winkellage dieses Minimums, ϕ_{min} , hängt empfindlich von den optischen Eigenschaften des Halbzylinders, des Goldfilms und - das ist im Folgenden von besonderer Wichtigkeit - von den charakteristischen optischen Eigenschaften der Medien oberhalb des Au-Films ab. In diesem angrenzenden Medium finden die elektrochemischen Prozesse statt, die mit der Plasmonenresonanz untersucht werden sollen. Das Profil vom Halbzylinder über den Au-Film und eventuelle Adsorbatschicht bis in den homogenen Elektrolyten lässt sich durch ein Mehrphasenmodell approximieren. Die Berechnung eines solchen Modells mithilfe der häufig verwendeten fresnelschen Formeln [30] wird ab drei Schichten zu komplex.[54] Eine elegantere Berechnung ist die unter der Verwendung der Transfermatrizen, die von F. Abelès eingeführt wurden.[57] Die Darstellung der Matrizen erfolgt nach der Schreibweise von Tompkins und Irene [45] mit der Vorzeichenkonvention von Hunderi [58].

Das Mehrphasenmodell kann aus einer beliebigen Anzahl an Schichten bestehen, für die folgende Annahmen gelten müssen. Die Phasen sind optisch homogen und in laterale Richtung infinit. Die Übergänge zwischen zwei benachbarter Phasen werden durch eine diskontinuierliche Stufenfunktion beschrieben.[59] Jede Phase j der N Phasen wird durch eine 2×2 -Matrix beschrieben, s. Formel (2.14). Dabei enthält der Filmphasenparameter

$$b = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot d_j \tilde{n}_j \cdot \cos(\phi_j) \quad (2.13)$$

die entsprechenden Parameter zur Beschreibung der einzelnen Schichten. Es werden folgende Parameter benötigt: die Filmdicke d_j , die Wellenlänge des eingestrahlt Lichts λ , der komplexe Brechungsindex \tilde{n}_j und der Winkel ϕ_j , welcher sich aus dem snelliusschen Brechungsgesetz, s. Formel (2.8), für die entsprechende Schicht ergibt.

$$P_{j,p} = \begin{pmatrix} \cos(b_j) & -i \cdot \frac{\cos(\phi_j)}{\tilde{n}_j} \cdot \sin(b_j) \\ -i \cdot \frac{\tilde{n}_j}{\cos(\phi_j)} \cdot \sin(b_j) & \cos(b_j) \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

Die Matrizen der beiden äußeren semi-infiniten Phasen, die des einfallenden Lichts $\chi_{0,p}$ und die des Substrats $\chi_{sub,p}$, unterscheiden sich von denen der innen liegenden, finiten

Schichten.

$$\chi_{0,p} = \frac{1}{2} \cdot \begin{pmatrix} 1 & \frac{\cos(\phi)}{\tilde{n}_0} \\ -1 & \frac{\cos(\phi)}{\tilde{n}_0} \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

$$\chi_{sub,p} = \frac{1}{2} \cdot \begin{pmatrix} \frac{\cos(\phi_{sub})}{\tilde{n}_{sub}} & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

Die charakteristische Matrix M_p des N-Phasenmodells kann damit durch eine Matrixmultiplikation berechnet werden.

$$M_p = \chi_{0,p} \cdot \left(\prod_{j=1}^{N-2} P_{j,p} \right) \cdot \chi_{sub,p} \quad (2.17)$$

Der komplexe Reflexionsgrad ergibt sich durch das Verhältnis der beiden charakteristischen Matrixkomponenten.[45]

$$R_p = \left| \frac{M_{21,p}}{M_{11,p}} \right|^2 \quad (2.18)$$

2.5. Bestimmung des Anregungswinkels

Die Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie beruht auf der Sensitivität der Oberflächenplasmonen auf Veränderungen der optischen Konstanten in der Umgebung der Metalloberfläche. Wie bereits erwähnt, manifestieren sich diese Veränderungen in der Verschiebung des Anregungswinkels. Die Absolutlage des Winkels, zu dem die relativen Verschiebungen betrachtet werden, hängt von drei Faktoren ab. Ein einfaches Modell aus drei Schichten soll zur Veranschaulichung dienen. Dieses besteht aus einer Halbzylinderlinse, einem dünnen Metallfilm und dem zu untersuchenden System. Der Brechungsindex der Halbzylinderlinse muss größer eins sein, das hat sich aus den Anregungsbedingungen ergeben. Die Wahl der Halbzylinderlinse wird zusätzlich durch den Brechungsindex der Volumenphase bestimmt. Die Lage des Anregungswinkels wird durch die optischen Eigenschaften des Films definiert. Die Kriterien zur Auswahl der Materialien und die Berechnung der optischen Konstanten werden in den nachfolgenden Punkten besprochen.

2.5.1. Wahl des Materials der Halbzylinderlinse in Abhängigkeit des Brechungsindex der Volumenphase

Ein Schnittpunkt der Dispersionsrelationen des Photons und des Plasmons bei einem festen Winkel und Wellenlänge erfordert einen Brechungsindex in dem Medium des einfallenden Lichts der größer eins ist. Eine hochbrechende Halbzylinderlinse aus SF11-Glas ($n = 1,7844$) erfüllt diese Bedingung. In dieser Arbeit wird die elektrochemische Grenzschicht von Gold und einem wässrigen Elektrolyten untersucht. Für ein wässriges System mit einem Brechungsindex von ca. $n = 1,33$ ergibt sich daher mit dieser Halbzylinderlinse ein Anregungswinkel von etwa $\phi = 54^\circ$. Mit einer Linse aus BK7-Glas ($n = 1,515$) läge der Winkel bei $\phi = 63^\circ$. Es wurde eine Halbzylinderlinse aus SF11-Glas gewählt, da der Anregungswinkel eine Untersuchung nichtwässriger Systeme mit einem deutlich höherem Brechungsindex ermöglicht.

2.5.2. Bestimmung der Dielektrizitätskonstante des Goldes

Als optische Konstanten des Goldes wird die frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante für die Beschreibung der Oberflächenplasmonenresonanz-Kurve mit dem Mehrphasenmodell benötigt. Der starke Einfluss auf die Absolutlage des Anregungswinkels erfordert ihre möglichst präzise Bestimmung. Im Fall von Gold tragen zu den optischen Eigenschaften bei:

- freie Elektronen (Berücksichtigung durch das Drude-Modell [60])
- Interbandübergänge (modelliert als Lorentz-Oszillatoren)

Darüber hinaus unterscheiden sich die optischen Konstanten je nach Präparationsbedingungen des Goldfilms und ob es sich um poly- oder einkristalline Präparate handelt. Darauf hat bereits D.E. Aspnes aufmerksam gemacht.[61]

In einer im Rahmen dieser Arbeit betreuten Bachelorarbeit von J. Braun [62] wurde in Anlehnung an Yang *et al.*[63] das DL-Modell um die Fuchs-Sondheimer-Theorie erweitert. Dabei wurde ein Faktor β für die reduzierte Leitfähigkeit in dünnen Filmen im Vergleich zur Volumenphase im Drude-Term integriert.[64, 65] Der Faktor β ist von zwei weiteren Faktoren κ und p abhängig. Dabei beschreibt p die Rauigkeit der Oberfläche. Wenn p den Wert 0 annimmt, entspricht das einem perfekten Diffusor, und bei $p = 1$ einem perfekten Reflektor. Das Verhältnis der Schichtdicke d zur mittleren freien Weglänge der Elektronen λ_0 wird durch κ wiedergegeben. In der Bachelorarbeit von J. Braun [62] wurden die angepassten Dielektrizitätskonstanten von Yang *et al.* mit den experimentellen Werten von Innes and Sambles [66] über einen größeren Frequenzbereich genauer verglichen.

Dabei wurde eine signifikante Abweichung im Bereich der in diesem Experiment verwendeten Wellenlänge von 635 nm festgestellt. Es wurde eine Überschätzung der Größe des Imaginärteils gefunden. Daher wird für eine bessere Übereinstimmung des Imaginärteils ein weiterer Lorentz-Oszillator eingeführt. Die Lorentz-Oszillatoren berücksichtigen die Dämpfung Γ_n und Stärke f_n des Oszillators. Die Kramers-Kronig-konsistente Dielektrizitätskonstante ergibt sich zu folgender Formel

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\beta(\kappa, p)\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma_p\omega} - \sum_{n=1}^3 \frac{f_n\omega^2}{(\omega^2 - \omega_n^2) + i\Gamma_n\omega} \quad (2.19)$$

mit

$$\beta(\kappa, p) = 1 - \frac{3}{2\kappa}(1-p) \int_1^\infty \left(\frac{1}{v^3} - \frac{1}{v^5} \right) \frac{1 - \exp(-\kappa v)}{1 - p \cdot \exp(-\kappa v)} dv \quad (2.20)$$

Dazu werden im Vergleich zu Yang *et al.* drei anstatt zwei Lorentz-Terme verwendet. Bei der Anpassung der Werte aus [66] mit der Formel 2.19 zeigte sich, dass β konstant bei 0,8935 gehalten werden musste, da die Anpassung sonst nicht konvergieren kann. β wurde mit der Formulierung nach Sondheimer berechnet.[65] Ein Vergleich mit weiteren Darstellungsmöglichkeiten von β hat ergeben, dass diese eine zu starke Abweichung von κ im relevanten Frequenzbereich aufzeigen.[62] Die Anpassung der Gleichung 2.19 an die experimentell bestimmten $\varepsilon(\omega)$ -Werte aus [66] mit $\beta = 0,8935$ ergibt folgende Parameter, s. Tabelle 2.1.

Für eine Wellenlänge von $\lambda = 635 \text{ nm}$ und einer Schichtdicke von $d = 45 \text{ nm}$ kann die Dielektrizitätskonstante mit den Parametern aus Tabelle 2.1 berechnet werden. Mit dieser Berechnung kann der im Experiment verwendete Goldfilm genau definiert werden. An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass den Parametern nicht unmittelbar eine physikalische Bedeutung zukommt.

Parameter	Ergebnis
λ_0 (nm)	30,8795
p	0,5707
ω_p (eV)	9,2070
Γ_p (eV)	0,0630
f_1	4,3283
ω_1 (eV)	4,2750
Γ_1 (eV)	1,3221
f_2	8,1708
ω_2 (eV)	2,7929
Γ_2 (eV)	1,3113
f_3	-7,5264
ω_3 (eV)	2,7242
Γ_3 (eV)	1,4128
d (nm)	45

Tab. 2.1.: Ergebnis für die Parameter, welche sich durch die Anpassung an die Werte von [66] mit dem erweiterten DL-FS-Modell aus der Bachelorarbeit von J. Braun ergeben haben [62]

3. Entwicklung eines SPR Spektrometers mit einer elektrochemischen Zelle zur Messung unter Inertgasbedingungen

In dieser Arbeit werden elektrochemische Prozesse an der Grenzfläche zwischen einer Goldelektrode und einem wässrigen Elektrolyten untersucht. Bedingt durch Prozesse, wie z. B. Adsorption, Metallabscheidung oder Phasenübergänge, verändert sich die Zusammensetzung des Elektrolyten in der Nähe der Goldoberfläche. Die Prozesse an der Goldelektrode können durch kontinuierliche oder sprunghafte Änderungen des angelegten Potentials gesteuert werden. Anhand der daraus resultierenden Stromdichte können Informationen über die elektrochemischen Prozesse erhalten werden. Durch die Kombination der Elektrochemie mit *in-situ* Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie, der sogenannten eSPR (*engl.: electrochemical surface plasmon resonance*), können aus optischen Daten zusätzlich ladungsunabhängige Informationen über die Geschwindigkeit und den Grad der Änderung der Zusammensetzung in der Nähe der Goldoberfläche ermittelt werden. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt zunächst darin, die experimentellen Grundlagen dafür zu schaffen.

Die Untersuchungen erfolgen mit einem selbst entwickelten Spektrometer, welches auf der Kretschmann-Konfiguration basiert. Dieses Spektrometer besteht im Wesentlichen aus einer hochbrechenden Halbzyylinderlinse und einem 50 nm dünnen Goldfilm, auf dem sich die elektrochemische Zelle mit einer Dreielektrodenanordnung befindet, s. Abbildung 3.1. Die Referenz (RE, *engl.: reference electrode*)- und Gegenelektrode (CE, *engl.: counter electrode*) bestehen aus Platindrähten. Der Goldfilm dient in diesem Aufbau zum einen als Arbeitselektrode (WE, *engl.: working electrode*) in den elektrochemischen Experimenten und gleichzeitig für die Anregung der Oberflächenplasmonen. Diese breiten sich entlang der Goldoberfläche, die in Kontakt mit dem wässrigen Elektrolyten ist, aus.

Die Oberflächenplasmonen können durch p-polarisiertes Licht, das durch die Halbzyylinderlinse auf die Rückseite des Goldfilms fokussiert ist, angeregt werden. Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, befindet sich der Einfallswinkel bei dem die Anregung der Oberflächenplasmonen erfolgt oberhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion und hängt von den Brechungsindices der Halbzyylinderlinse, des Goldfilms und des Elektrolyten ab. Die Totalreflexion findet an einer Glas-Metall-Grenzschicht statt. Ein Teil des Lichts wird vom Metall absorbiert, daher wird dies als frustrierte Totalreflexion (ATR, *engl.: attenuated total reflection*) bezeichnet. Der Winkel, bei dem die Anregung der Oberflächenplasmo-

nen erfolgt, kann anhand eines Intensitätsminimums im reflektierten Strahl ermittelt werden. Dabei erfolgt die Anregung der Oberflächenplasmonen durch die Kopplung der evaneszenten Welle, welche durch die ATR entsteht, mit den Plasmaschwingungen. Diese evaneszente Welle dringt mehrere hundert Nanometer in das an die Goldoberfläche angrenzende Medium ein.

Ändert sich im Bereich der Eindringtiefe der evaneszenten Welle die Zusammensetzung des Elektrolyten an der Goldoberfläche, z. B. durch An- und Abreicherung von Ionen, führt dies zu veränderten Anregungsbedingungen der Oberflächenplasmonen. Dabei reagieren die Oberflächenplasmonen auf Veränderungen im submonolagen Bereich. Das bedeutet bei diesem Spektrometer, in dem eine definierte Wellenlänge ($\lambda = 635 \text{ nm}$) und ein fester Einfallswinkel des Lichts verwendet wird, dass Änderungen an der Elektrode-Elektrolyt-Grenzschicht in geringen Verschiebungen des Anregungswinkels und somit des Intensitätsminimums im reflektierten Strahl festgestellt werden können. Bei einer punktförmigen Lichtquelle müsste daher der Winkel des einstrahlenden Lichts kontinuierlich angepasst werden um die Veränderungen der Anregungsbedingungen folgen zu können. Eine kontinuierliche manuelle Anpassung des Winkels verhindert Messungen von schnellen elektrochemischen Prozessen. Daher wird in diesem Experiment eine Laserdiode mit einem breiten Lichtfächer verwendet. Dieser Strahl wird kollimiert und anschließend auf die Rückseite des Goldfilms fokussiert. Der reflektierte Strahl umfasst somit den für die Messung relevanten Winkelbereich, der vor dem ATR-Winkel beginnt und oberhalb des ATR-Winkels an dem Winkel endet, an dem die Reflektivität wieder nahezu der am ATR-Winkel entspricht. Die winkelabhängige Reflektivität $R(\phi)$ entspricht somit einer vollständigen Resonanzkurve der Oberflächenplasmonen, s. Abbildung 2.4. Die Verwendung eines aufgeweiteten Lichtstrahls ermöglicht mit einem Zeilendetektor die Aufnahme einer vollständigen Resonanzkurve pro Millisekunde. Kleinste Veränderungen der Resonanzkurve bedingt durch Veränderungen der Zusammensetzung im Bereich an der Goldoberfläche können somit mit hoher Zeitaufösung festgestellt und interpretiert werden.

Im Rahmen der Dissertation von A. E. Timm [42] wurde bereits ein Spektrometer basierend auf der Kretschmann-Konfiguration entwickelt. Im Folgenden werden die positiven und negativen Erkenntnisse aus dieser Arbeit gegenübergestellt. Darauf aufbauend wird die Grundlage für das in dieser Arbeit verwendete Spektrometer definiert.

Positiv

- Verwendung eines Halbzylinders anstatt eines Prismas \Rightarrow 1. Der Goniometerwinkel entspricht dem Einfallswinkel und 2. die Brechung im Prisma muss bei der Winkelberechnung nicht berücksichtigt werden.

- Goniometer mit einer Schiene für alle optischen Komponenten und einer für den Detektor \Rightarrow Eine einfache Verstellung der Schiene ermöglicht eine schnelle Anpassung des Goniometerwinkels an den zu untersuchenden Elektrolyten.
- Luftgefederte Steinplatte \Rightarrow Entkopplung von Gebäudeschwingungen.
- Zeilendetektor für die Aufnahme einer vollständigen Oberflächenplasmonenresonanzkurve \Rightarrow Hohe Zeitaufösung ermöglicht Detektion geringer Änderungen der Resonanzkurve.

Negativ

- Material der Halbzylinderlinse und des goldbedampften SF11-Plättchens. Dadurch bedingt kam es zu Schwierigkeiten bei der Reinigung, der Haftung des Goldes und die Verwendung von Diiodmethan als Immersionsflüssigkeit \Rightarrow Plättchen konnten nicht wiederverwendet werden und der Goldfilm war aufgrund der schlechten Haftung instabil gegenüber Wasserstoffentwicklung und Goldoxidation.
- nicht-linearer Pixel-Winkel-Zusammenhang durch die verwendeten Sammellinsen \Rightarrow Die Bestimmung des Einfallswinkel erfolgte anhand einer Abbildungsfunktion.
- Auftreten von Lasergranulation bzw. Interferenzphänomenen
- Aufwendige Grundjustierung, da die Position des Strahls hinsichtlich der einzelnen Komponenten nicht genau definiert ist und die einzelnen Komponenten zu viele Einstellmöglichkeiten bezüglich ihrer Position haben.
- Steuerung über zwei PCs \Rightarrow Die Synchronisation von zwei NI-Messkarten in einem Rechner war zu diesem Zeitpunkt noch nicht realisiert.

Fazit

Der nicht-lineare Pixel-Winkel-Zusammenhang und die aufwendige Grundjustierung des Spektrometers aus der Arbeit von A. E. Timm [42] konnten nicht korrigiert werden. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neues Spektrometer entworfen, das eine präzise Zuordnung des reflektierten Lichts zum entsprechenden Einfallswinkel ermöglicht. Dieses Spektrometer ist in Abbildung 3.1 dargestellt und wird im Folgenden beschrieben.

Das Goniometer befindet sich wie zuvor auf einer luftgefederten Steinplatte (1) in einem abgedunkelten Raum. Die Goniometerform des Spektrometers wird prinzipiell beibehalten. Das große unhandliche Goniometer des vorherigen Spektrometers wird durch zwei optische Schienen (3 und 4) mit Linearführung ersetzt. Diese Schienen sind mit einem

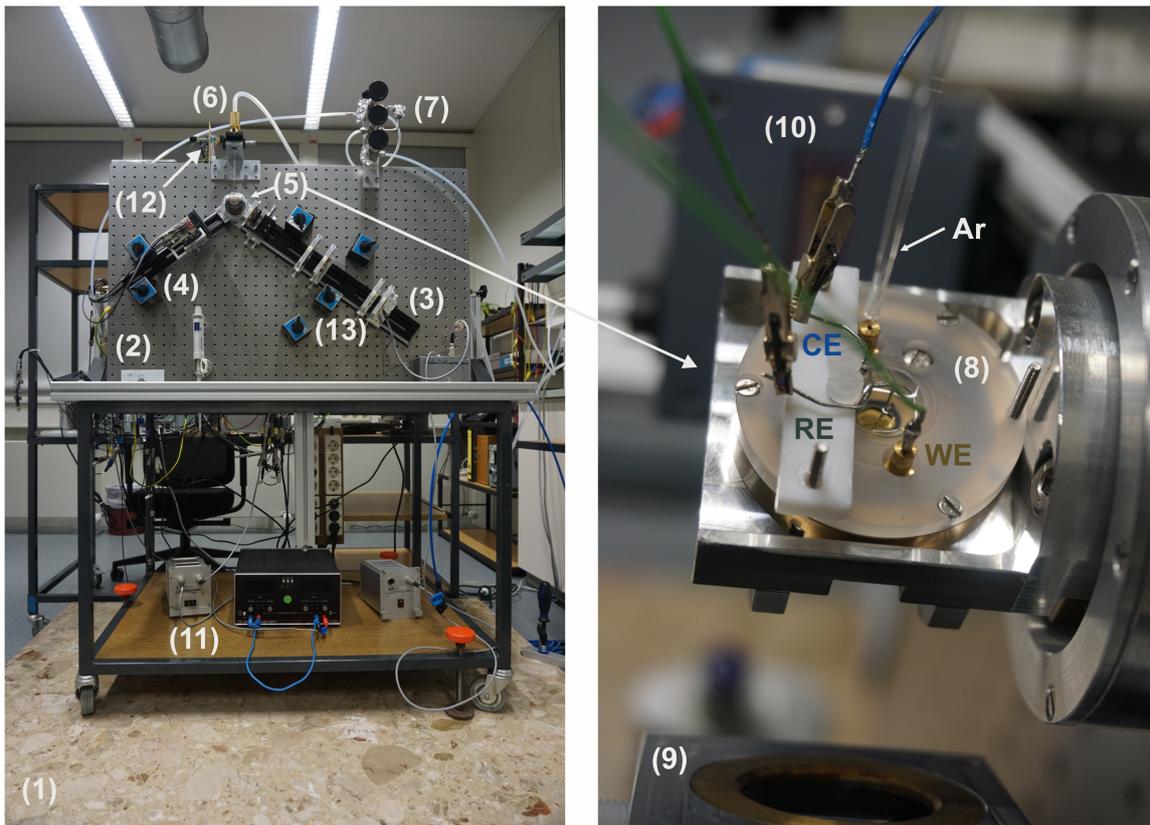


Abb. 3.1.: Aufbau des eSPR-Spektrometers: (1) Luftgefederte Steinplatte (2) Schwingungsgedämpfte Lochplatte (3) Optische Schiene (4) Detektorschiene (5) Kretschmann-Konfiguration (6) Argon-Anschluss (7) Pumpenanschluss (8) Elektrochemische Zelle (9) Halter mit der Fokuslinse (10) Zeilendetektor (11) Spannungsversorgung (12) Potentiostat (13) Magnet

Gelenk miteinander verbunden. Das Gelenk besteht aus Kugellagern um eine Drehachse, welche eine stufenlose Veränderung des Winkels der beiden optischen Schienen ermöglicht. Die beiden Schienen werden durch ein-/ausschaltbare Magnetfüße (13) in ihrer Position gehalten. Der Dreh- und Angelpunkt des Goniometers ist an einer schwingungsgedämpften Lochplatte (2) fixiert. Im Mittelpunkt dieser Drehachse ist die Halterung für die Kretschmann-Konfiguration (5) angebracht. Die Lichtquelle und die entsprechenden optischen Komponenten befinden sich auf der optischen Schiene (3) und der Detektor auf der anderen Schiene (4).

Die wesentliche Optimierung im Vergleich zum alten Spektrometer liegt in der konstruktiven Anordnung der Halter der optischen Komponenten (Laserdiode, Zylinderlinsen, Halbzylinderlinse, Detektor), welche ermöglicht, dass sich der Mittelpunkt aller Kompo-

nenten auf einer optischen Achse befindet. Abweichungen in der Position der optischen Komponenten liegen nur noch im Bereich der Fertigungstoleranzen.

Bevor im folgenden Kapitel auf die Details des Spektrometers eingegangen wird, werden zunächst die Optimierungen der Kretschmann-Konfiguration vorgestellt. Wie bereits erwähnt, dient der Goldfilm zum einen für die Anregung der Oberflächenplasmonen und gleichzeitig als Arbeitselektrode in den elektrochemischen Experimenten. Die elektrochemischen Experimente erfordern eine (111)-facettierte Oberfläche. Dafür wird ein Substrat benötigt, welches diese Facettierung beim Bedampfen begünstigt, an dem das Gold gut haftet und thermisch stabil gegenüber dem Tempern ist. In der Dissertation von Frittmann [67] wurde festgestellt, dass Saphir ein geeignetes Material dafür ist. Saphir ist ein optisch anisotroper Kristall und hat somit unterschiedliche Brechungsindizes parallel und senkrecht zur c -Achse. Daher kann Saphir nicht als Halbzylinderlinse verwendet werden, sondern es wird in Form von $(15 \times 15 \times 1)$ mm Saphirplättchen eingesetzt. Diese Plättchen werden thermisch mit 50 nm Gold bedampft und anschließend mit einer Immersionsflüssigkeit in optischen Kontakt mit der Halbzylinderlinse aus SF11-Glas gebracht. Die Halbzylinderlinse ist in ihrem Radius um die Dicke des Saphirplättchens reduziert. Die Halbzylinderlinse und das Diiodmethan als Immersionsflüssigkeit wurden aus dem Vorgängerspektrometer übernommen. Die Immersionsflüssigkeit ist leicht flüchtig. Das Entweichen der Immersionsflüssigkeit führt zum Verlust des optischen Kontakts und somit zu einem vorzeitig beendeten Experiment. Die konstruktive Umsetzung des neuen Spektrometers verhindert durch Abdichtung mit O-Ringen zwischen der Halbzylinderlinse und der elektrochemischen Zelle das Entweichen der Immersionsflüssigkeit und ermöglicht somit zeitlich unbegrenzte Experimente.

Neben dem Einfluss auf die Messzeit konnte dem Diiodmethan ein Einfluss auf die Messqualität nachgewiesen werden. Anfängliche Schwierigkeiten während den elektrochemischen Experimenten konnten auf Verunreinigungen durch Diiodmethan, verursacht durch die Reihenfolge beim Zusammenbau der Kretschmann-Konfiguration mit der elektrochemischen Zelle, zurückgeführt werden.

Ursprüngliche Reihenfolge des Zusammenbaus: Die Halbzylinderlinse ist durch eine Halterung fest mit der Drehachse des Spektrometers verbunden. Auf die plane Fläche der Linse wird ein Tropfen Diiodmethan und das goldbedampfte Saphirplättchen gegeben. Die Arbeitselektrode wird mit einer Kupferspange kontaktiert und die O-Ringe werden positioniert. Anschließend wird die elektrochemische Zelle aufgesetzt. In den elektrochemischen Experimenten konnte nur nach einmaliger Goldoxidation und -reduktion eine potentialabhängige Stromdichte gemessen werden, welche im nächsten Zyklus nicht mehr

messbar war. Dieses Verhalten konnte eindeutig den Verunreinigungen durch Diiodmethan zugewiesen werden. Die Schlussfolgerung demzufolge ist, dass die Phase des Zusammenbaus für eine Kontamination des Goldfilms ausreicht.

Optimierte Reihenfolge des Zusammenbaus: Aus diesem Grund wurde eine neue elektrochemische Zelle entworfen, die den Kontakt der Goldoberfläche mit Diiodmethan verhindern soll. Die Idee ist, dass das goldbedampfte Saphirplättchen mit dem O-Ring an die elektrochemische Zelle angesaugt und dieser Verbund auf den Tropfen Diiodmethan aufgesetzt wird. Im Rahmen dieser Optimierung wurde die Kontaktierung des Goldfilms angepasst und ein Deckel für die elektrochemische Zelle entworfen. Dieser Deckel ist an eine Vakuumpumpe angeschlossen und ermöglicht durch eine O-Ring-Dichtung, dass das Saphirplättchen an die Zelle angesaugt werden kann. Die neue Zelle zeigt Verbesserungen bezüglich den Verunreinigungen. Beim Aufsetzen der Zelle kommt es gelegentlich zu einem Kontaktverlust des angesaugten Plättchens und der elektrochemischen Zelle. Dadurch wird das Diiodmethan in die Zelle gesaugt und der Goldfilm wird wieder kontaminiert.

Finale Reihenfolge des Zusammenbaus: Die vorangegangenen Reihenfolgen zeigten weitere Schwachstellen auf und führten so zu einer Weiterentwicklung der elektrochemischen Zelle. Die wesentliche Veränderung besteht darin, dass das Diiodmethan nachträglich hinzugefügt wird. Der Verbund aus Saphirplättchen und elektrochemischer Zelle werden auf der Halbzylinderlinse montiert, s. Abbildung 3.5 auf Seite 27. Der Deckel wird abgenommen und die Zelle wird mit Argon überströmt. Das Diiodmethan wird durch eine Öffnung in der elektrochemischen Zelle neben das Saphirplättchen auf die Halbzylinderlinse gegeben. Durch Kapillarkräfte verteilt sich das Diiodmethan zwischen dem Saphirplättchen und der Halbzylinderlinse. Ein weiterer Vorteil durch das Überspülen der Zelle mit Argon ist, dass die elektrochemischen Experimente sauerstofffrei und somit ohne Fehlströme erfolgen. Damit ist eine korrekte Identifikation der elektrochemischen Prozesse an der Goldoberfläche anhand der nun messbaren potentialabhängigen Stromdichte möglich.

3.1. Spektrometer

Der Vorteil dieses neuen Spektrometers liegt darin, dass einmalig alle optischen Komponenten in ihre entsprechenden Halter eingesetzt und diese Halter entlang der optischen Schiene positioniert werden. Durch die Verwendung einheitlicher Halter und individuell angepasster Linsenhalterungen ist der Mittelpunkt aller optischen Komponenten auf einer optischen Achse. Ein weiterer wesentlicher Vorteil dieses neuen Spektrometers ist die Aufnahme einer vollständigen Plasmonenresonanz-Kurve pro Millisekunde, was durch eine vollständige Ausleuchtung des Detektors mit einem Lichtfächer ermöglicht wird. Daher sollen im Folgenden anhand der Abbildung 3.2 die Details des Spektrometers erklärt und mit Abbildung 3.4 die Justierung dieser Komponenten vorgestellt werden.

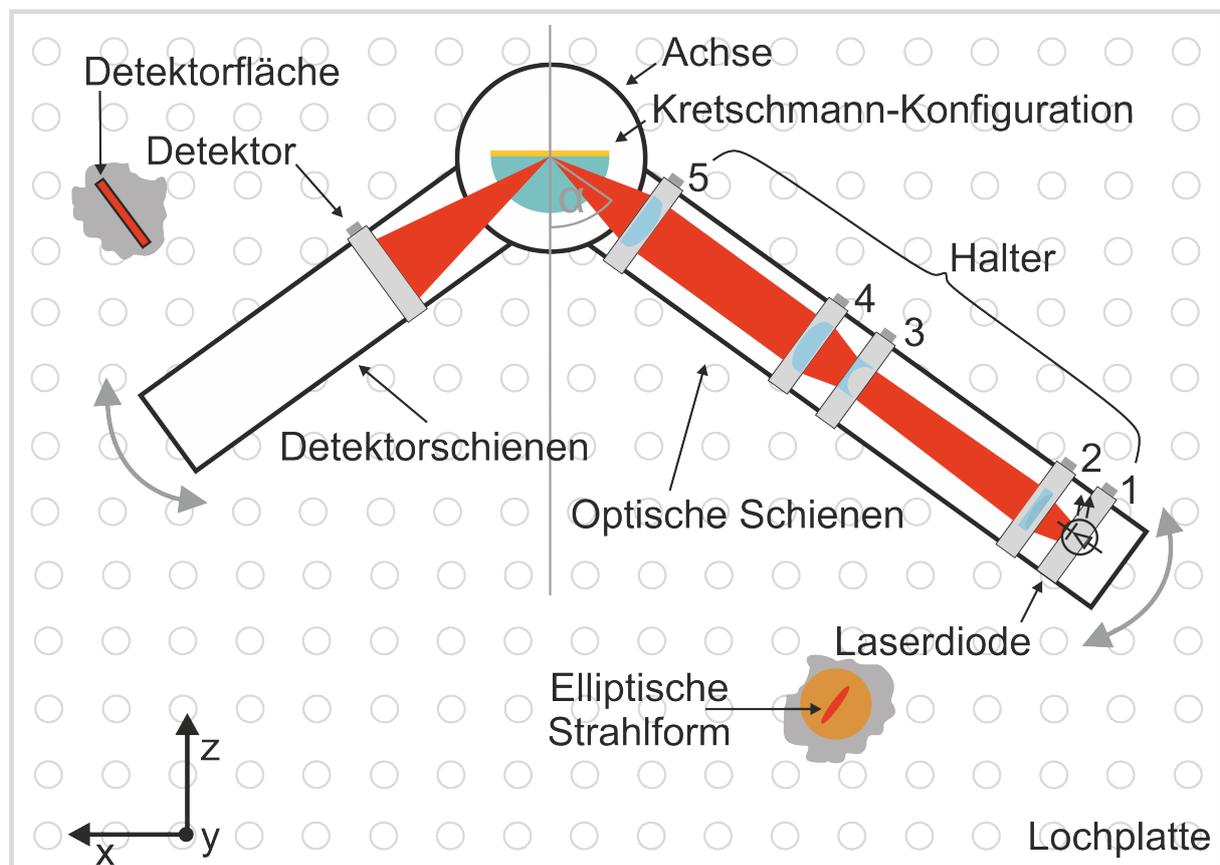


Abb. 3.2.: Lochplatte mit darauf befestigtem Goniometer. Farblich hervorgehoben sind die optischen Komponenten und der Verlauf des Strahlengangs.

Zuerst wird die optische Schiene mit den fünf Haltern für die Lichtquelle und den Zylinderlinsen betrachtet. Auf der optischen Schiene die eine Linearführung ermöglicht befinden sich fünf Halter, die unterschiedliche Komponenten beinhalten. In Abbildung 3.3 ist exemplarisch ein Halter dargestellt. Dieser besteht aus einer Aluminiumplatte (3), die

senkrecht auf einem Reiter (1) befestigt ist. In der Mitte der Aluminiumplatte befindet sich eine Öffnung mit einem individuell an die entsprechende Zylinderlinse angepassten Einsatz (6) aus Messing. Dieser Messingeinsatz wird mit Kunststoffschrauben (4) in der entsprechenden Orientierung gehalten. Diese wird durch die Funktion der Linse definiert. Damit die Linse in dem Messingeinsatz fixiert ist, wird eine Kunststoffhalterung (7) mit Negativform der Linse verwendet.

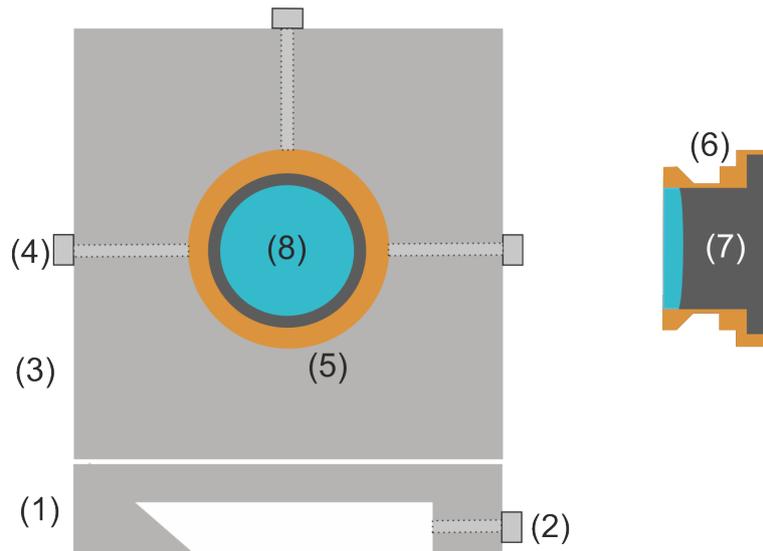


Abb. 3.3.: Halter auf Reiter (1), welcher mit einer Kunststoffschraube (2) an der optischen Schiene fixiert werden kann. Die Aluminiumplatte (3) enthält eine zentrische Öffnung in der die Linsenhalterung (5) sitzt, die mit drei Kunststoffschrauben (4) in Position gebracht wird. Die Linsenhalterung (Querschnitt auf der rechten Seite) besteht aus einem Messingeinsatz (6) und einer Kunststoffhalterung (7). Diese hat die Negativform der entsprechenden Linse (8) und bringt diese in die gewünschte Orientierung.

In Abbildung 3.2 sind die einzelnen Halter von der Lichtquelle aus in Richtung Drehachse von 1 bis 5 nummeriert. Halter 1 enthält die Laserdiode. Der abgestrahlte Laserstrahl ist in Ausbreitungsrichtung leicht divergent und hat senkrecht zu ihr ein elliptisches Profil. Der Strahl ist somit teilpolarisiert und die Schwingungsebene liegt parallel zur langen Ellipsenachse. Die Laserdiode wird so positioniert, dass der elliptische Strahl mit der längeren Achse parallel zur Einfallsebene ausgerichtet ist. Somit wird gewährleistet, dass der einfallende Lichtstrahl hauptsächlich aus p-polarisiertem Licht besteht. Ein Polarisationsfilter in Halter 5 entfernt den geringen Anteil an s-polarisiertem Licht.

In Halter 2 befindet sich eine plankonvexe Zylinderlinse, welche den Strahl senkrecht zur Einfallsebene kollimiert. Dadurch ergibt sich eine ca. 5 mm breite Fokuslinie statt eines punktuellen Fokus an der Grenzfläche zwischen dem Saphir und dem Goldfilm in der verwendeten Kretschmann-Konfiguration.

Halter 3 beinhaltet eine plankonkave Zylinderlinse, welche den Strahl in der Einfallsebene aufweitet.

Zwischen Halter 4 und 5 wird der Strahl kollimiert und anschließend auf die Rückseite des Goldfilms fokussiert. Halter 5 unterscheidet sich in der Bauweise von den restlichen vier Haltern. Zwischen der deutlich kleineren Aluminiumplatte und dem Reiter befindet sich ein Mikrometertisch der die Feinjustierung des Fokusses ermöglicht.

Die Position der einzelnen Halter zueinander und die entsprechenden Punkte an denen die Abstände bestimmt werden ist in der skizzierten Aufsicht des Spektrometers in Abbildung 3.4 zusammengefasst. Die Position der einzelnen Halter ist durch die Lichtquelle, die Form der Linsen und der gewünschten Form des Lichtfächers definiert.¹ In Tabelle 3.1 sind die optischen Komponenten des Spektrometers und in Tabelle 3.2 die simulierten Abstände der Linsen und die sich daraus ergebenden Abstände der Halter aufgeführt. Der Abstand zwischen Halter 4 und 5 ist aufgrund des kollimierten Strahls frei wählbar.

Die Halbzylinderlinse der Kretschmann-Konfiguration befindet sich in einer Aluminiumhalterung, welche an der Drehachse des Goniometers befestigt ist. Dadurch ist die Position der Halbzylinderlinse im Bereich der Fertigungstoleranz in ihrer Position zu den anderen Linsen genau definiert. Der Lichtfächer, welcher durch den Mittelpunkt aller Zylinderlinsen in den Haltern 2 bis 5 geführt wird, trifft den Mittelpunkt der Halbzylinderlinse bzw. den Mittelpunkt des Saphirplättchens und wird an der Rückseite des Goldfilms reflektiert. Aufgrund der rechteckigen Form des Querschnitts des Lichtfächers ergibt sich eine ca. 5 mm breite Fokuslinie anstatt eines Fokuspunktes. Dies ermöglicht einen größeren Bereich des Goldfilms abzubilden und eventuelle Defektstellen auszugleichen.

Auf der zweiten optischen Schiene befindet sich der Zeilendetektor. Dieser besteht aus 512 Pixeln der Größe $2,5 \text{ mm} \times 50 \mu\text{m}$ und hat somit eine aktive Fläche von $(25,6 \times 2,5) \text{ mm}$. Der Abstand des Detektors wurde so gewählt, dass eine vollständige Resonanzkurve aufgenommen wird. Durch die Breite der Detektorfläche findet beim Auslesen des Detektors eine spatiale Mittlung des reflektierten Strahls statt. Dadurch können Effekte durch Interferenzerscheinungen und Defektstellen des Goldfilmes eliminiert werden.

¹ Abstände wurden mit WinLens3D simuliert.

3. Entwicklung eines SPR Spektrometers mit einer elektrochemischen Zelle zur Messung unter Inertgasbedingungen

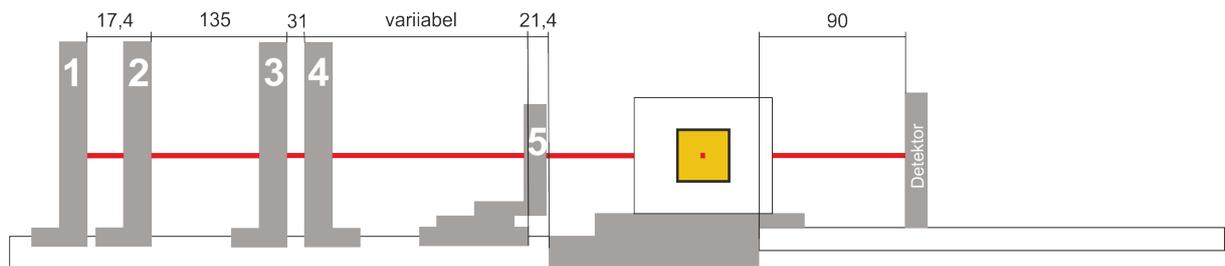


Abb. 3.4.: In der Aufsicht des Spektrometers ist die Position der einzelnen Halter zueinander veranschaulicht. Außerdem sind die Punkte markiert, anhand derer die Abstände bestimmt wurden. In rot ist der Verlauf des Strahlengangs markiert.

Position	Bauteil	Material	Größe
1	Laserdiode	AlGaInP	635 nm, 5 mW
2	Plankonvexe Zylinderlinse	N-BK7	Ø=12,5 mm EFL=25 mm
3	Plankonkave Zylinderlinse	N-BK7	Ø=12,5 mm EFL=-12,5 mm
4,5	Plankonvexe Zylinderlinse	N-BK7	Ø=25 mm EFL=50 mm
5	Polarisationsfilter		M 37,0 x 0,75 400-700 nm 95 % Effizienz
	Halbzylinder	SF11	25,0×24,9 mm
	NMOS Zeilendetektor	Si-Halbleiter	512 Pixel à 2,5 mm × 50 µm

Tab. 3.1.: Bauteile des Spektrometers

Halter	Halter	Abstand der Halter	Abstand der Linsen
1	2	17,4 mm	
2	3	135 mm	135 mm
3	4	31 mm	33 mm
5	HZ	21,4 mm	32,4 mm
HZ	Detektor	90 mm	

Tab. 3.2.: Abstände der einzelnen Halter und Linsen. Die Unterschiede in den Abständen zwischen Halter und Linse ergeben sich durch die Position der Linsen im Halter.

3.2. Elektrochemische Zelle

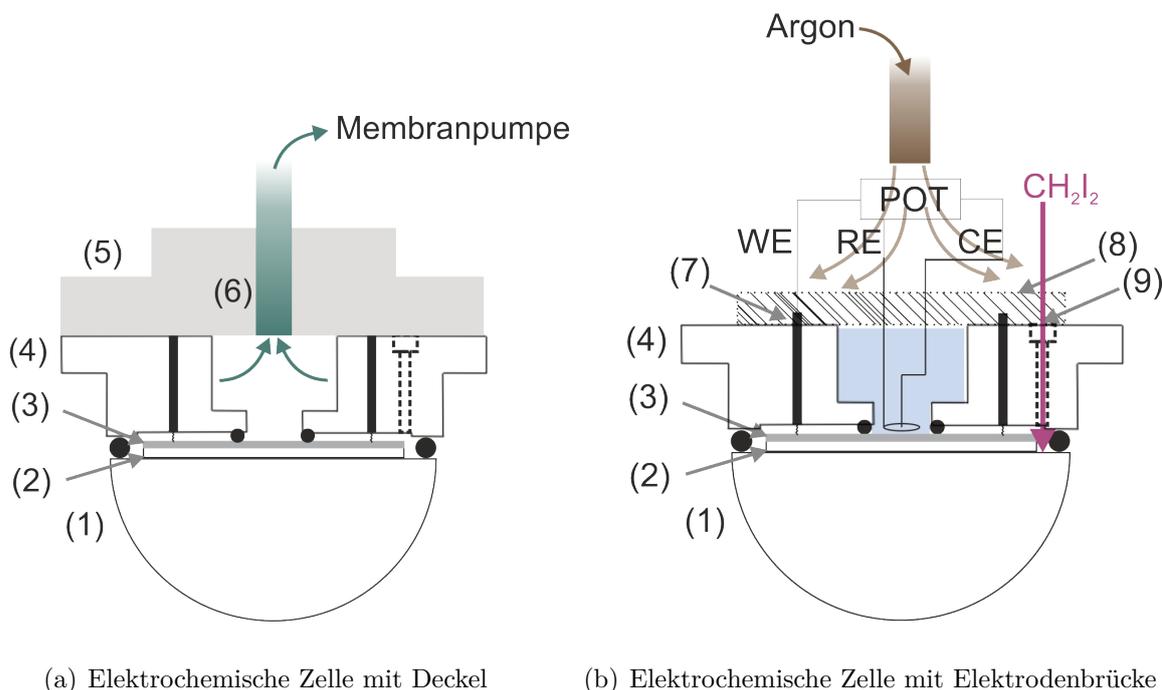


Abb. 3.5.: Elektrochemische Zelle in Kombination mit der Kretschmann-Konfiguration. a) Elektrochemische Zelle mit Deckel. b) Elektrochemische Zelle mit Brücke für die Elektroden. (1) Halbzylinderlinse SF11-Glas, (2) Saphirplättchen, (3) 50 nm Goldfilm, (4) Elektrochemische Zelle aus Kel-F, (5) Deckel, (6) Teflon-Schlauch, der an eine Membranpumpe angeschlossen ist, (7) Messingstifte mit vergoldeten Silberfedern an der Spitze, (8) Teflonbrücke mit CE (counter electrode) und RE (reference electrode), (9) Bohrung für die nachträgliche Zugabe des Diiodmethans.

Die elektrochemische Zelle (EZ) in Kombination mit der Kretschmann-Konfiguration sind in Abbildung 3.5 vereinfacht dargestellt. Die EZ (4) besteht aus einem Gehäuse aus Polychlortrifluorethylen (PCTFE, Kel-F). Das Material ist chemisch beständig und lässt sich mechanisch gut bearbeiten. Das Zellvolumen beträgt $670 \mu\text{L}$. Auf der Halbzylinderlinse (1) liegt ein Saphirplättchen (2), welches als Trägermaterial für den 50 nm dünnen Goldfilm (3) dient. Der Goldfilm hat zwei Funktionen. Einerseits wird er zur Anregung der Oberflächenplasmonen genutzt und andererseits dient er als Arbeitselektrode in einer Dreielektrodenkonfiguration. Die Arbeitselektrode (WE, engl.: *working electrode*) wird mithilfe von zwei Messingstiften (5) mit kleinen vergoldeten Silberfedern an der Spitze kontaktiert. Die Referenz (RE, engl.: *reference electrode*)- und Gegenelektrode (CE, engl.: *counter electrode*) bestehen aus 0,5 mm dicken Platindrähten. Die Elektroden sind an einen hauseigenen Potentiostaten² angeschlossen.

² Potentiostat, Eigenbau, 030409 SR

Eine weitere Bohrung (6) in der EZ ermöglicht eine nachträglich Zugabe der Immersionsflüssigkeit in den hermetisch abgeriegelten Raum zwischen Zelle und Linse. Der Raum wird durch zwei Viton-O-Ringe abgedichtet. Ein Tropfen des Diiodmethans wird mithilfe einer Spritze neben dem Saphirplättchen platziert. Durch Kapillarkräfte verteilt sich das Diiodmethan zwischen dem Plättchen und der Linse.

3.3. Zusammenbau

In diesem Kapitel wird die in Kapitel 3 finale Reihenfolge des Zusammenbaus im Detail besprochen.

Zusammenbau der Zelle

Als Erstes werden die Messingkontaktstifte in die Zelle eingesetzt, anschließend wird ein $(10,5 \times 1)$ mm großer Viton-O-Ring in die dafür vorgesehene Nut auf der Oberseite der ECZ gelegt. Die Zelle wird nach oben mit einem Kel-F Deckel abgedichtet. Dieser ist über einen Teflon-Schlauch an eine Membranpumpe angeschlossen.

Ansaugen des Saphirplättchens an die ECZ

Das zuvor flammengetemperte Saphirplättchen beschichtet mit 50 nm Gold wird unter Vakuum an die Unterseite der ECZ, welche zuvor mit einem (5×1) mm großen Viton-O-Ring abgedichtet wurde, angesaugt. In Abbildung 3.6 sind die Punkte an denen die Kontaktierung der Goldoberfläche erfolgt markiert. Die Position der beiden Kontaktfedern in der elektrochemischen Zelle befinden sich auf einer Diagonalen und daher gibt es nur zwei mögliche Orientierungen des Saphirplättchens zur ECZ. Diese definierte Orientierung wird durch eine Vorrichtung beim Ansaugen des Plättchens an die Zelle gewährleistet. Außerdem wird durch diese Vorrichtung vermieden, dass durch ein Verrutschen des Saphirplättchens beim Ansaugen durch die Kontaktfedern das Gold vom Saphir entfernt wird und somit kein elektronischer Kontakt möglich ist.

Zusammenbau ECZ und Goniometer

Anschließend wird der Verbund aus der ECZ und dem goldbeschichteten Saphirplättchen³ auf die Halbzylinderlinse gesetzt und am Aluminiumgehäuse befestigt. Der zum Vakuumziehen verwendete Deckel wird entfernt und die Teflonbrücke mit den Elektroden kann nach dem Befüllen der Zelle mit Wasser aufgesetzt werden. Erst wenn die Zelle mit Argon überspült wird, kann die Immersionsflüssigkeit durch die Öffnung in der ECZ mit

³ Victor Kyburz AG

einer Spritze neben das Saphirplättchen auf die Oberfläche der Halbzylinderlinse gegeben werden. Durch Kapillarkräfte bildet sich ein dünner Film aus, der als optischer Kontakt zwischen dem Saphirplättchen und der Halbzylinderlinse dient. Ein $(22,5 \times 1,5)$ mm Viton-O-Ring, welcher direkt auf der Halbzylinderlinse liegt, verhindert, dass die Immersionsflüssigkeit verdampft.

3.4. Vorbereitungen

Elektrochemische Experimente sind äußerst empfindlich auf Verunreinigungen, daher ist eine saubere Arbeitsweise und gründliche Reinigung aller verwendeten Teile notwendig. Die entsprechenden Schritte bis zu einer Messung und die notwendigen Rahmenbedingungen während der Messung werden in diesem Kapitel vorgestellt.

Reinigung

Alle im Experiment verwendeten Teile aus Kel-F, Viton und Glas werden mit einer Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid im Verhältnis 3:1 gereinigt. Dazu werden die Teile für eine Stunde in die sogenannte Caro'sche bzw. Piranha Säure gelegt. Dabei ist Vorsicht geboten, da die Mischung sehr heiß wird. Anschließend wird die Säure durch mehrmaliges Spülen mit milliQ-Wasser abgespült und Säurereste durch auskochen in milliQ-Wasser entfernt. Anschließend werden die einzelne Teile im Trockenschrank bei $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet.

Herstellung des dünnen Goldfilms

Als Substrat werden $(15 \times 15 \times 1)$ mm große Saphirplättchen verwendet. Diese werden nach dem zuvor vorgestellten Reinigungsprozedere behandelt. Die Plättchen werden vor dem Einlegen in die Vorrichtung, s. Abbildung 3.6 zur Bedampfung mit milliQ-Wasser abgespült und in der Bunsenbrennerflamme getrocknet. Diese Substratträgervorrichtung kann mit sechs Saphirplättchen der Größe $(15 \times 15 \times 1)$ mm bestückt und in die Aufdampfkammer⁴ eingeschleust werden. Ein 50 nm dicker Goldfilm wird bei einem Druck unter $2 \cdot 10^{-7}$ mbar und mit 0,2 nm/s aufgedampft. Die Schichtdicke wird mithilfe einer Quarzkristall-Mikrowaage bestimmt. Vor dem Experiment wird der Goldfilm in der Bunsenbrennerflamme getempert, damit eine Oberfläche mit größtmöglichen Au(111)-Terrassen erhalten wird. Nach dem Experiment wird der Goldfilm in Königswasser aufgelöst und die Plättchen wiederverwendet.

⁴ Eigenbau

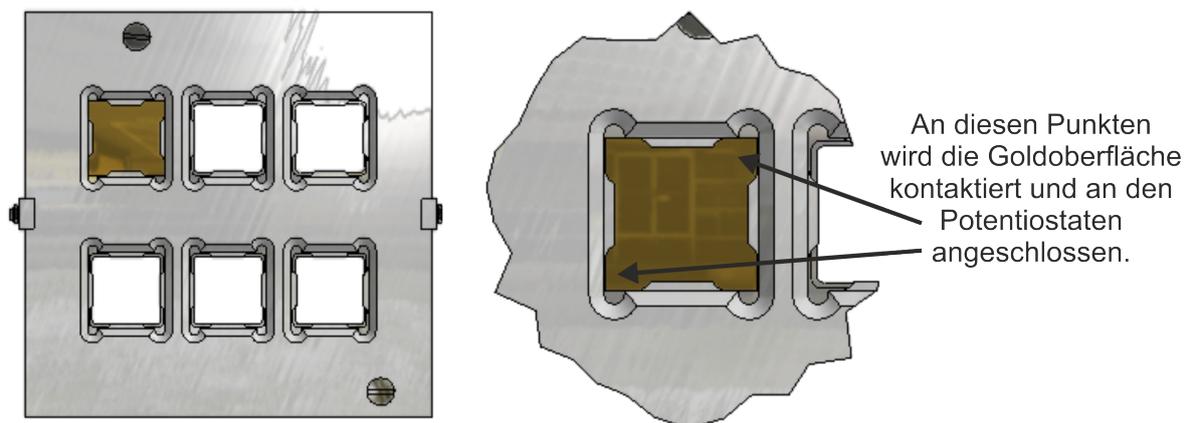


Abb. 3.6.: Mit diesem Aluminiumträger können sechs Saphirplättchen in der Aufdampfkammer mit Gold bedampft werden. Die Ecken der Plättchen müssen mit Gold bedeckt sein, da dort der Kontakt zum Potentiostaten hergestellt wird.

Verwendete Lösungen

Die verwendeten Chemikalien sind im Anhang verzeichnet. Diese Chemikalien werden verwendet wie sie geliefert wurden (Ausnahmen sind vermerkt).

- 0,1 M Schwefelsäure
- 16 mM SDS-Lösung
- 0,5 mM SDS-Lösung in 50 mM KClO_4
Das Kaliumperchlorat wurde vor der Verwendung in bidestilliertem Wasser umkristallisiert, damit Chlorid-Verunreinigungen entfernt werden.
- 10 mM CuSO_4 in 100 mM Schwefelsäure

Experimentelle Schwierigkeiten

Eine große Herausforderung bei dünnen Goldfilmen ist die Herstellung von reproduzierbaren Goldoberflächen. Dabei spielt die Oberfläche des Saphirs eine Rolle, die Aufdampftrate und das anschließende Tempern. Wenige Nanometer Abweichung in der Filmdicke führen zu veränderten Plasmonenresonanzkurven. Außerdem entnetzen dünne Goldfilme bei zu hohen Temperaturen und bilden kleine Inseln. Daher ist die Ausbreitung der evaneszenten Welle entlang der Oberfläche nicht möglich. Die Entnetzung des Goldfilms zeigen die mikroskopischen Untersuchungen in Abbildung 3.7 die im Rahmen der Diplomarbeit von C. Sigwart entstanden sind.[68] Zu Entnetzungsphänomenen von dünnen Metallfilmen gibt es einige interessante Arbeiten von S. Herminghaus.[69, 70]

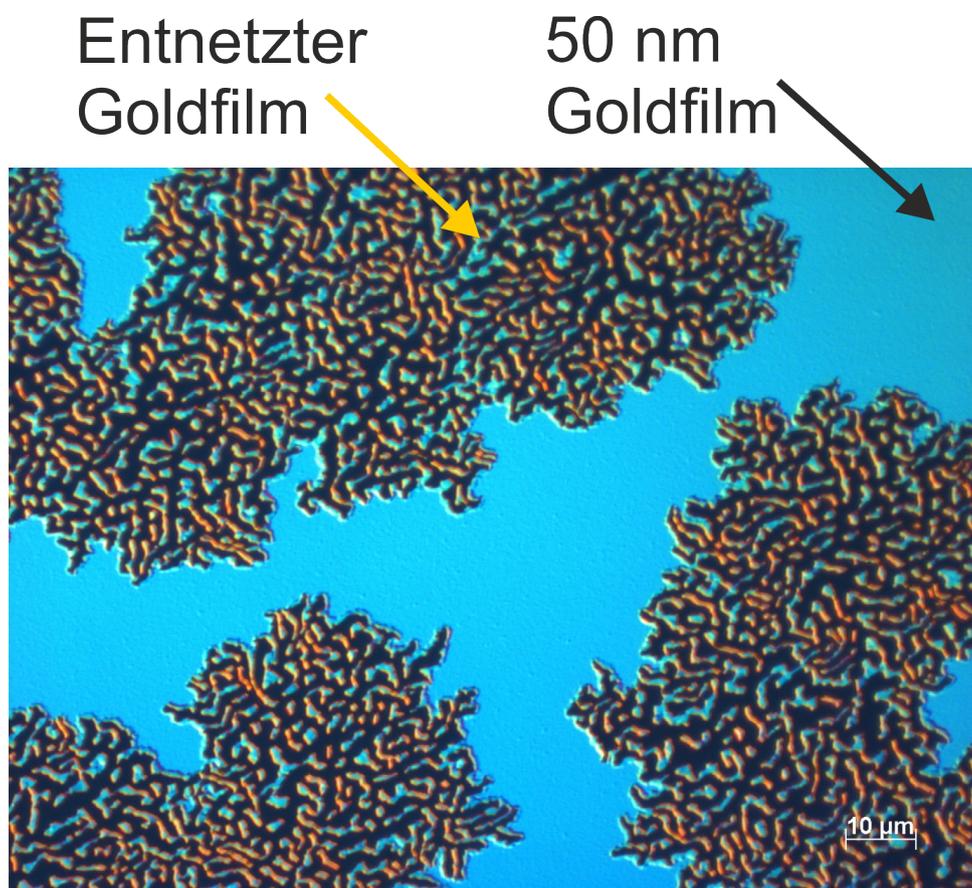


Abb. 3.7.: Aufnahme der Goldoberfläche nach dem Tempern mit einem Lichtmikroskop. Es zeigen sich deutliche Entnetzungserscheinungen.

3.5. Ablauf eines Experiments

Mit einem Experiment ist ein Messtag gemeint, der sich aus einer Abfolge verschiedener Messungen zusammensetzt. Das bedeutet, zu Beginn eines Experiments wird eine Goldoberfläche präpariert, die mit verschiedenen elektrochemischen Methoden untersucht wird. Eine Messung beschreibt eine elektrochemische Untersuchung des Systems bei der kontinuierlich die Plasmonenresonanz-Verschiebung aufgezeichnet wird. Alle 512 Pixel des Detektors werden innerhalb von einer Millisekunde ausgelesen und ergeben ein vollständiges Intensitätsprofil einer Oberflächenplasmonenresonanz-Kurve. Für die Datenerfassung gibt es vier verschiedene Aufnahmemodi, die in Tabelle 3.3 zusammengefasst sind. In der Tabelle ist gekennzeichnet, welche Daten aufgezeichnet werden und was die Besonderheit des jeweiligen Modus ist.

Aufnahmemodus	Detektor	Potentiostat	Merkmal
Monitor	X	X	schnelle Überprüfung von Einstellungen
Continuous	✓	✓	zeitlich unbegrenzt, wird manuell beendet
CV only	X	✓	geringer Speicherbedarf
Finite length	✓	✓	die Messung wird automatisch nach einer definierten Zeit beendet
Pulse	✓	✓	die Messung wird automatisch nach einer definierten Zeit beendet, steuert das Panel mit de Pulsparametern

Tab. 3.3.: Verschiedene Aufnahmemodi für die eSPR.

✓: Daten werden gespeichert. X: Daten werden nicht gespeichert.

Normierungsmessungen

Mit dem *Finite-Length*-Modus werden über einen definierten Zeitraum Plasmonenresonanzkurven der Goldoberfläche gegen Luft, Wasser und dem Elektrolyten aufgenommen. Außerdem wird eine Dunkelmessung zur Bestimmung des elektronischen Grundrauschens des Detektors durchgeführt.

Kontinuierliche Potentialveränderung

Während der Normierungsmessung des Elektrolyten wird das OCP bestimmt, welches als nächstes für die Einstellung des Startpotentials (IP, *engl.: initial potential*) der Dreiecksspannungsmessung benötigt wird. Für die Aufnahme eines Zyklovoltammogramms (CV, *engl.: cyclic voltammogram*) wird der Continuous-Modus verwendet. Es wird das Startpotential, die Vorschubgeschwindigkeit und die Richtung der Potentialänderung am Scangenerator eingestellt. Außerdem wird definiert, wie viel Datenpunkte gemittelt wer-

den sollen. Für die Aufnahme eines CVs wird über 100 ms beim Detektor und über 10 ms des Potentiostaten gemittelt. Während eines CVs wird ausgehend vom *IP* das Potential zyklisch zwischen zwei Umkehrpunkten variiert. Die Vorschubgeschwindigkeit wird dem zu untersuchenden System angepasst und liegt zwischen 10 mV/s und 50 mV/s. Die Potentialgrenzen sind bei positiven Potentialen die Goldoxidation und bei negativen Potentialen die Wasserstoffentwicklung. Die Potentiale werden bei dieser EZ gegen die Quasi-Referenzelektrode Platin gemessen. Der Bereich innerhalb dieser Grenzen entspricht dem Doppelschichtbereich. Ein CV dient zur Charakterisierung des Systems und zur Untersuchung der Reinheit der Lösung.

Potentiostatische und galvanostatische Pulsexperimente

Anschließend werden im Pulse-Modus potentiostatische und galvanostatische Pulse durchgeführt. Diese Pulsexperimente dauern eine Sekunde und werden mit hoher Zeitauflösung aufgenommen. Beide Pulsuntersuchungen basieren auf dem gleichen Prinzip. Die Doppelschicht wird durch einen kurzen Puls aus dem Gleichgewicht gebracht und das Relaxationsverhalten wird betrachtet.

- *Potentiostatische Pulse*: Vor dem Potentialsprung wird das System 50 ms auf einem Potential gehalten. Die Dauer des Potentialpulses wird entsprechend der Fragesetzung gewählt (10 bis 300 ms). Anschließend an den Potentialsprung wird das System wieder auf das Ausgangspotential gezwungen oder es wird das Relaxationsverhalten im OCP aufgezeichnet.
- *Galvanostatische Pulse*: Es wird ein Startpotential eingestellt. Anschließend wird das System wieder 50 ms bei diesem Potential gehalten bis der Ladungspuls einsetzt. Innerhalb von 10 ms wird das System einem entsprechenden Strom ausgesetzt. Die Doppelschicht wird aus dem Gleichgewichtszustand ausgelenkt und das anschließende Relaxationsverhalten des Potentials wird beobachtet. Das Potential das sich nach Ablauf einer Sekunde eingestellt hat, dient als Ausgangspotential für den nächsten Puls. Diese Pulsabfolge ermöglicht die Untersuchung der Minimumverschiebung und der Potentialrelaxation innerhalb des Doppelschichtbereichs. Es werden Informationen über die Orientierung und Bedeckung erwartet.

Speicherung und Auswertung der Daten

Die Steuerung des Potentiostaten und des Detektors und die Aufnahme der Daten aus beiden Messgeräten erfolgt durch das Programm IgorPro 6.37. Dabei dienen zwei Messkarten als Schnittstellen zwischen den Messgeräten und dem PC. Im Programm implementierte Funktionen ermöglichen eine synchronisierte Steuerung und Aufnahme der Daten. Entsprechend des Aufnahmemodus werden die Daten des Detektors, das entsprechende

Potential und der Strom gespeichert. Die Auswertung der Daten erfolgt ebenfalls mit IgorPro 6.37 und den entsprechenden implementierten Funktionen, welche in der Bachelorarbeit von J. Braun[62] verbessert und erweitert wurden. Die Auswertung der Daten der Oberflächenplasmonenresonanz-Kurven wird im folgenden Kapitel vorgestellt.

3.6. Auswertung eines Experiments

Das neue Spektrometer ermöglicht die Aufnahme der winkelabhängigen Reflektivität $R(\phi)$ mit hoher Zeitauflösung in einem Winkelbereich von 16° , der einer vollständige Resonanzkurve der Oberflächenplasmonen entspricht. Bei der Aufnahme einer Resonanzkurve entspricht jeder Pixel des Detektors einer lokalen Intensität des Lichtstrahls, die durch die Konstruktion des Spektrometers eindeutig einem Winkel zugeordnet werden kann. Während einer Messung werden mehrere Tausend Resonanzkurven aufgezeichnet, die alle einzeln ausgewertet werden. Dabei wird zum einen die Veränderung der Form der Resonanzkurve betrachtet und zum anderen die Verschiebung des Anregungswinkels der Oberflächenplasmonen (SPR-Winkel) im Laufe der Messung verfolgt. Wie in Kapitel 2.3 bereits erwähnt entspricht der SPR-Winkel dem Intensitätsminimum im reflektierten Strahl. Die aufgezeichnete Resonanzkurve hat entsprechend der Anzahl an Detektorpixeln 512 Stützpunkte für die Beschreibung des Resonanzverlaufs. Die Differenz zwischen zwei Pixeln entspricht bei einem Winkelbereich eines vollständigen Resonanzprofils von 16° etwa $0,03^\circ$. Geringste Veränderungen der Zusammensetzung des Elektrolyten an der Gold-Elektrolyt-Grenzschicht führen zu Veränderungen im Milligrad-Bereich des SPR-Winkels. Kleinere Verschiebungen können mit dieser Anzahl an Stützpunkten der aufgenommenen Resonanzkurve nicht ausreichend beschrieben werden. Aus diesem Grund erfolgt die Ermittlung des Intensitätsminimums phänomenologisch im Bereich des Minimums mit einem Polynom 5. Grades. Für die Interpretation der elektrochemischen Prozesse an der Gold-Elektrolyt-Grenzschicht wird die vollständige Resonanzkurve mit einem physikalischen Modell, s. Kapitel 2.4, beschrieben.

In den folgenden Kapiteln wird exemplarisch der Ablauf einer Auswertung eines Experiments beschrieben. Die Auswertung beginnt mit der Normierung. Diese ist notwendig, da die Resonanzkurve Interferenzerscheinungen aufweisen, s. Abbildung 3.8. Diese werden eindeutig der Frontscheibe des Detektors zugewiesen. Außerdem treten weitere Unregelmäßigkeiten in der gemessenen Reflektivität auf, die durch Defektstellen im Goldfilm auftreten. Die Dicke des Diiodmethanfilms ist nicht bekannt und variiert zwischen den verschiedenen Experimenten. Als Folge ist je nach Dicke des Films eine sinusförmige Überlagerung der Resonanzkurve zu sehen. Diese Unregelmäßigkeiten erschweren die Be-

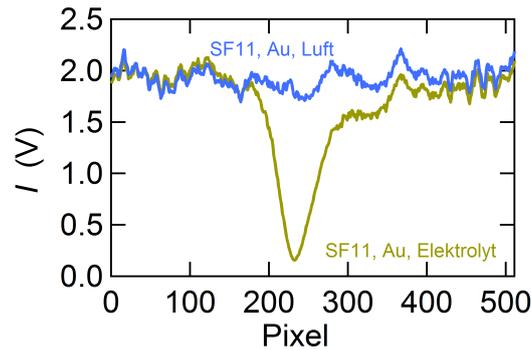


Abb. 3.8.: Die Resonanzkurve, welche sich durch die Reflexion im System Halbzylinderlinse-Au-Luft (**blau**) und Halbzylinderlinse-Au-Elektrolyt (**grün**) ergeben, zeigen beide die gleichen Interferenzerscheinungen.

schreibung der Resonanzkurve und somit die Ermittlung des SPR-Winkels. Daher wird eine Normierung durchgeführt, welche zu einer Eliminierung dieser Messartefakte führt. Nach der Normierung der Resonanzkurven wird die Zuordnung der einzelnen Detektorpixel zu den entsprechenden Winkeln anhand der Reflektivität $R(\phi)$ der Goldoberfläche in Kontakt mit Wasser erläutert. Anschließend wird die Ermittlung des SPR-Winkels anhand mehrerer Plasmonenresonanzkurven veranschaulicht, welche durch eine Anionenadsorption und -desorption an der Goldoberfläche im Winkel verschoben sind. Die Anionenadsorption und anschließende Desorption ist potentialgesteuert. Die Ermittlung des entsprechenden SPR-Winkels zu einem bestimmten Potential erfolgt nach der Normierung jeder einzelnen Kurve mit einem Polynom 5. Grades, welches an den Bereich um das Resonanzminimum angepasst wird. Die potentialabhängige Verschiebung der Resonanzkurve wird graphisch dem entsprechenden Stromdichteverlauf gegenübergestellt.

Eine Interpretation der Ursache für die gemessene Verschiebung der Resonanzkurve kann durch eine Beschreibung dieser Kurven mit einem Mehrphasenmodell durchgeführt werden. Dafür werden einzelnen Komponenten der Kretschmann-Konfiguration und das zu untersuchende System als einzelne Schichten eines Mehrphasenmodells betrachtet. Der Filmphasenparameter der bekannten Schichten wird präzise beschrieben und ermöglicht somit die Ermittlung der optischen Konstanten der unbekannt Schicht, welche sich durch die potentialabhängigen Veränderung des Elektrolyten an der Goldoberfläche ergibt. Auf die Definition der einzelnen Schichten wird im Kapitel 3.6.3 eingegangen.

3.6.1. Normierung

Wie in Kapitel 3.1 bereits erwähnt wird, führen Interferenzen bedingt durch die Frontscheibe des Detektors und Defektstellen des Goldfilms zu Unregelmäßigkeiten in der winkelabhängigen Reflektivität, die eine Ermittlung des Resonanzminimums erschweren. Daher wird eine Normierung durchgeführt, um diese Messartefakte aus der Reflektivität zu eliminieren. Die Intensitätsverringering durch die Plasmonenanregung verhindert die Identifikation der Messartefakte über den vollständigen Winkelbereich der Reflektivität. Die Anregung der Oberflächenplasmonen muss außerhalb des eingestellten Winkelbereichs liegen, damit die reine Reflektivität der Goldoberfläche betrachtet werden kann. Für die Normierung sind drei Messungen notwendig. Zuerst wird eine Dunkelmessung zur Identifikation des elektronischen Grundrauschens des Detektors durchgeführt. Anschließend wird eine Resonanzkurve des zu untersuchenden Systems aufgenommen. Daraufhin wird bei identischer Einstellung des Goniometers die winkelabhängige Reflektivität von Gold gegen Luft aufgezeichnet. Da die Anregung der Oberflächenplasmonen für Gold gegen Luft bei der verwendeten Wellenlänge bei $\phi = 36^\circ$ liegt und somit außerhalb des eingestellten Winkelbereichs $\phi = 54 \pm 8^\circ$ wird die reine Reflektivität des Goldfilms ohne Einfluss der Plasmonenanregung betrachtet (blaue Kurve). Dies entspricht der Ausgangsintensität $I_{Au/Luft} = I_0$. Die gemessene Intensität der Resonanzkurve I (grüne Kurve) wird durch I_0 geteilt und ergibt somit die normierte Reflektivität (rote Kurve) bei der die Messartefakte eliminiert sind.

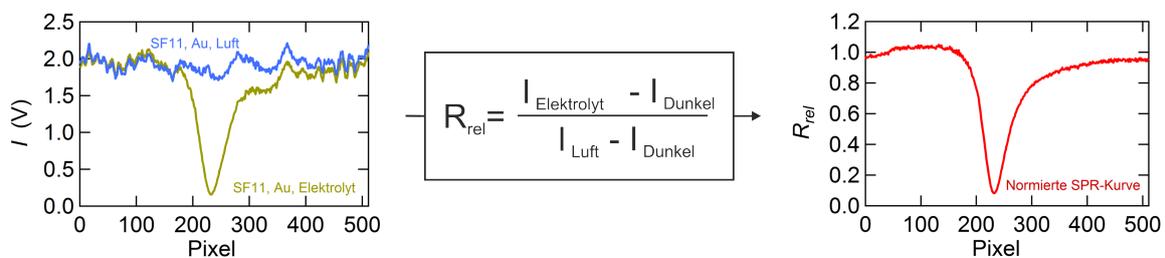


Abb. 3.9.: Rohdaten der Oberflächenplasmonenresonanz an der Grenzfläche Gold-Luft (**blau**) und an der Grenzfläche Gold-Elektrolyt (**grün**). Die normierte Resonanzkurve (**rot**) ergibt sich aus der Division der winkelabhängigen Intensität des Elektrolyten durch die der Luft.

In Abbildung 3.9 ist dieser Vorgang dargestellt. Die grüne Kurve entspricht einer Resonanzkurve für das System SF11-Au-Elektrolyt und die blaue Kurve der winkelabhängigen Reflektivität von SF11-Au-Luft. Werden beide Kurven um die Dunkelmessung reduziert und $I_{Au/Elektrolyt}$ durch $I_{Au/Luft}$ geteilt, wird die normierte rote Kurve erhalten. Bei der Au/ Luft Messung wird die Reflektivität in einem Winkelbereich der frustrierten Totalre-

flexion betrachtet und somit wird ein Teil des Lichts vom Gold absorbiert. Daher ergibt sich eine relative Reflektivität größer eins im Bereich des ATR-Winkels der normierten Resonanzkurve.

3.6.2. Zuordnung des Einfallswinkels zum Detektorpixel

Die Oberflächenplasmonenresonanz-Kurven werden in Abhängigkeit der 512 Pixel des Detektors aufgenommen. Für die Auswertung ist die Abhängigkeit des Intensitätsprofils vom Winkel erforderlich. Aufgrund des Aufbaus des Spektrometers, entspricht der Pixel 0 einem kleineren Winkel als der Pixel 512. Eine genaue Zuordnung des einfallenden Lichtstrahls zu den entsprechenden Pixeln erfolgt in vier Schritten, welche im Folgenden erklärt und in Abbildung 3.10 graphisch verdeutlicht werden.

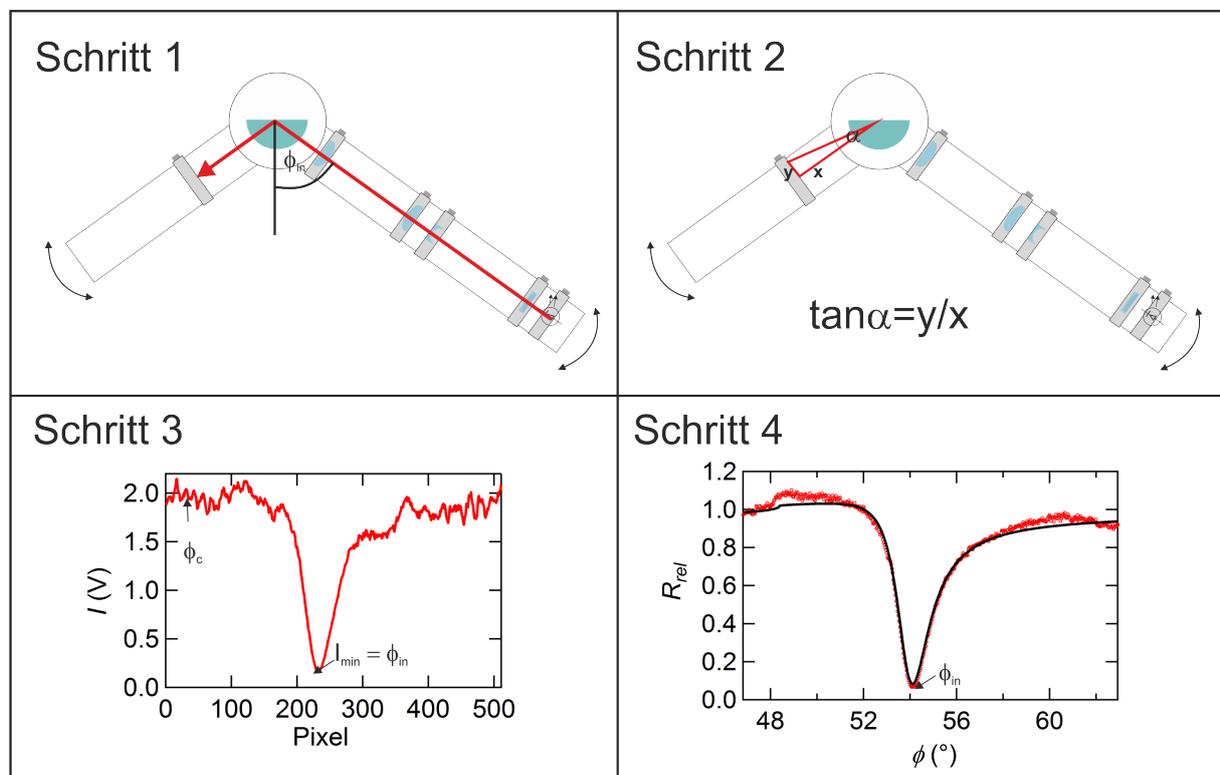


Abb. 3.10.: **Schritt 1:** Einstellung des Goniometerwinkels. **Schritt 2:** Berechnung des detektierten Winkelbereichs. **Schritt 3:** Resonanzkurve von Au-Wasser. **Schritt 4:** Anhand der Anpassung der normierten Resonanzkurve wird der Pixel-Winkel-Zusammenhang erzeugt.

Schritt 1: Der Winkel des Goniometers entspricht dem zuvor berechneten Anregungswinkel der Oberflächenplasmonen an der Elektrode-Elektrolyt Grenzschicht. Der Arm des

Goniometers lässt sich mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1^\circ$ einstellen. Damit entspricht der mittlere Strahl dem Anregungswinkel von ca $\phi_{in} = 54^\circ$.

Schritt 2: Durch den Abstand ($x = 91$ mm) des Detektors zur Halbzylinderlinse und der Breite der Detektionsfläche ($2 \cdot y$ mit $y = 12,5$ mm) lässt sich die Breite des Lichtfächers mit einer einfachen Winkelfunktion berechnen. In dieser x-Position ergibt sich ein Winkelbereich von ungefähr $\phi_{in} = 54^\circ \pm 8^\circ$. Die gewählte Position des Detektors und somit ein Winkelbereich von 16° ermöglicht die Aufnahme eines vollständigen Profils einer Oberflächenplasmonenresonanz-Kurve.

Schritt 3: Es wird eine Plasmonenresonanzkurve von Wasser ($n = 1,3330$ bei $\lambda = 589$ nm und $T = 20^\circ\text{C}$ [71]) an Gold aufgenommen. Der berechnete Anregungswinkel beträgt 54° . Die Annahme besteht, dass der Brechungsindex des Wassers dem an das Gold angrenzende Medium entspricht und hier ein Dreiphasenmodell bestehend aus der Halbzylinderlinse, dem Gold und der Volumenphase bestehend aus Wasser angenommen werden kann.

Schritt 4: Die Wasserplasmonenresonanzkurve, die in Intensitätswerten als Funktion der Pixelnummer vorliegt, wird normiert und gefittet. Für den linearen Winkel-Pixel-Zusammenhang wird in guter Näherung angenommen

$$\theta = m \cdot Pixel + n \quad (3.1)$$

Anpassungsparameter sind m und n , deren Startwerte sich aus der Hardware-Justierung (abgelesener Goniometerwinkel und die x-Position des Detektors) ergeben: $n_{Start} = 54^\circ - \frac{16}{2}$ und $m_{Start} = \frac{16}{512}$. Die gemessenen Werte der relativen Reflektivität werden mit der aus dem Dreiphasenmodell theoretisch erwarteten Intensität durch Anpassen von m und n angeglichen. Eine Kontrollmöglichkeit ist der Abstand zwischen dem Winkel der Totalreflexion und dem Anregungswinkel des Plasmons.

Dieser so ermittelte Zusammenhang ist für ein Experiment (Definition siehe oben) anwendbar. Bei Änderung der elektrochemischen Bedingungen, z. B. während eines CVs treten Verschiebungen und Veränderungen der Plasmonenkurve auf. Diese Verschiebung und Veränderungen relativ zum Dreiphasen-Kalibrier-Plasmon sind die eigentliche Messgröße, die beobachtet und interpretiert werden kann.

Die Absolutlage des Winkels ist abhängig von den Eigenschaften des Goldfilms. Dieser kann sich in Folge der Aufdampfrate und der Tempermethode in seiner Dicke und Rauigkeit der Oberfläche unterscheiden. Daher muss die Zuordnung der Pixel zu den

entsprechenden Winkeln des eingestrahnten Lichtfächers zu Beginn der Auswertung eines jeden Experiments erneut durchgeführt werden.

3.6.3. Ermittlung des Anregungswinkels aus der Resonanzkurve

Die Ermittlung des Anregungswinkels der einzelnen Resonanzkurven innerhalb einer Messung wird am Beispiel einer potentialabhängigen Anionenadsorption auf Au(111) veranschaulicht. Bei dieser Messung, auf die in Kapitel 4 genauer eingegangen wird, verschiebt sich die Resonanzkurve während der Sulfatadsorption um $0,14^\circ$. Während der Messung bleibt der Goniometerwinkel und somit der Gesamtwinkelbereich unverändert. Die kleinen Verschiebungen der Resonanzkurve innerhalb dieses Winkelbereichs sind zu ermitteln. Aus diesen Veränderungen des Anregungswinkels der Oberflächenplasmonen können Rückschlüsse auf die Prozesse an der Grenzschicht zwischen der Goldoberfläche und dem Elektrolyten gezogen werden. Die Bestimmung der Winkelverschiebung erfolgt durch eine phänomenologische Beschreibung des Resonanzminimums der normierten Kurve mit einem Polynom 5. Grades. Der Winkelbereich, in dem die Anpassung erfolgt, muss so gewählt werden, damit die Minima aller aufgezeichneten Kurven während der Messung beschrieben werden können. Anschließend erfolgt durch eine Extremwertbestimmung die Ermittlung des Winkels des Intensitätsminimums. Dieser ermittelte SPR-Winkel wird der Zeit bzw. dem entsprechenden Potential zugeordnet. Werden diese Verschiebungen des Resonanzwinkels dem elektrochemischen Experiment gegenübergestellt, kann eine Zuordnung der Verschiebung zu den elektrochemischen Prozessen erfolgen. Die phänomenologische Beschreibung des Resonanzminimums dient zur Ermittlung der Größe der Verschiebung und dem potentialabhängigen Verlauf. Für die Interpretation der Veränderungen der Resonanzkurve wird die Beschreibung des vollständigen Resonanzprofils mithilfe eines Mehrphasenmodells benötigt. Die Gültigkeit des zugrunde liegenden Modells für die Berechnung der winkelabhängigen Reflektivität kann durch den Vergleich der ermittelten SPR-Winkelverschiebung mit der aus der phänomenologischen Beschreibung überprüft werden. Die Berechnung der winkelabhängigen Reflektivität erfolgt durch einen Transfermatrizenformalismus, bei dem der einzig freie Parameter der Brechungsindex der zu untersuchenden Schicht ist. Informationen über elektrochemische Prozesse in der Grenzschicht werden aus den ermittelten Änderungen des Brechungsindex erhalten. Die phänomenologische Ermittlung des Anregungswinkels und die Interpretation der Resonanzkurve mit einem Mehrphasenmodell sind in Abbildung 3.11 dargestellt.

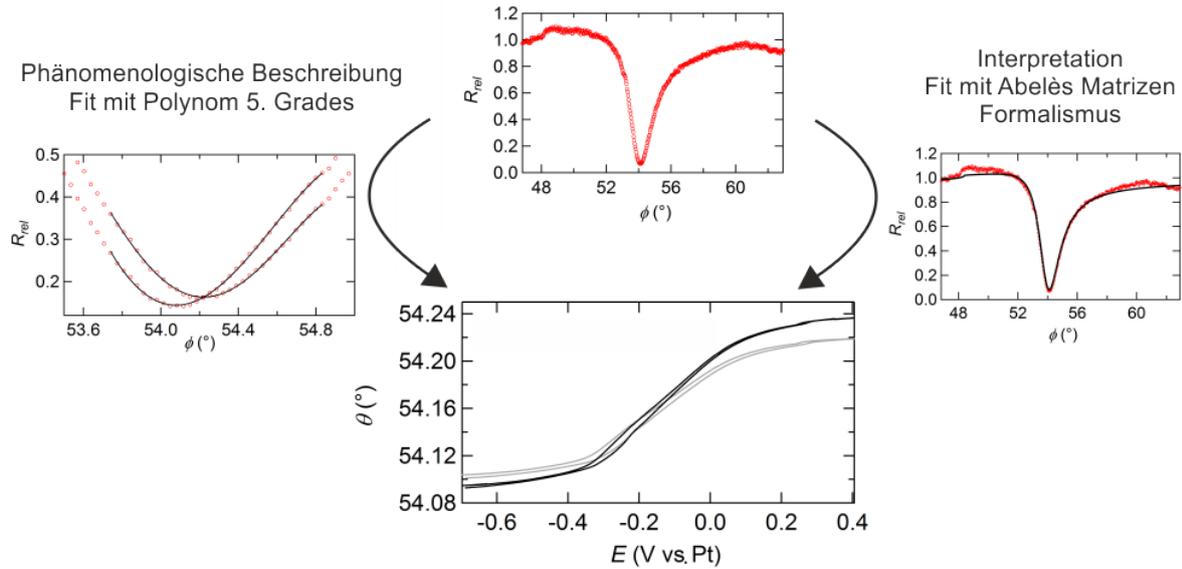


Abb. 3.11.: Normierte Resonanzkurve (**rot**). Angepasste Kurve (**schwarz**). Potentialabhängiger SPR-Winkel ermittelt mit der phänomenologischen Beschreibung des Minimums (**grau**) oder mit einer physikalischen Beschreibung der Resonanzkurve (**schwarz**).

Die Interpretation der Veränderungen der Resonanzkurve erfolgt durch die Anpassung eines Mehrphasenmodells mit dem Abelès Matrizenformalismus an die gemessenen Resonanzkurven. Dafür ist zuerst die Definition der Anzahl der Schichten des Mehrphasenmodells notwendig. Die Anzahl ergibt sich durch die Komponenten der Kretschmann-Konfiguration und dem zu untersuchenden System. Der verwendete Aufbau besteht aus einer Halbzylinderlinse, die mit einer Immersionsflüssigkeit in optischen Kontakt mit einem goldbedampften Saphirplättchen gebracht wird. An der Grenzfläche des Elektrolyten und der Goldoberfläche entsteht die zu untersuchende Doppelschicht. Die einzelnen Schichten werden durch den Filmphasenparameter, s. Formel 2.13, charakterisiert. Dafür werden die einstrahlende Wellenlänge $\lambda = 635 \text{ nm}$, der komplexe Brechungsindex \tilde{n}_j , die Schichtdicke d_j und der Einfallswinkel ϕ_j der einzelnen Schichten benötigt. Der Einfallswinkel in einer Schicht lässt sich mit dem nach dem Winkel aufgelösten Snellius'schen Brechungsgesetz berechnen. Der Winkel ϕ_0 ist der mit dem Goniometer eingestellte Einfallswinkel. Die Plasmonenresonanz wird bei den verwendeten Materialien bei $\phi_0 \approx 54^\circ$ erwartet.

$$\phi_j = \arcsin \left(\frac{\tilde{n}_0 \cdot \sin(\phi_0)}{\tilde{n}_j} \right) \quad (3.2)$$

In Abbildung 3.12 ist die verwendete Kretschmann-Konfiguration und das zu untersuchende System als Mehrphasenmodell skizziert. Der einfallende Lichtstrahl in die Halb-

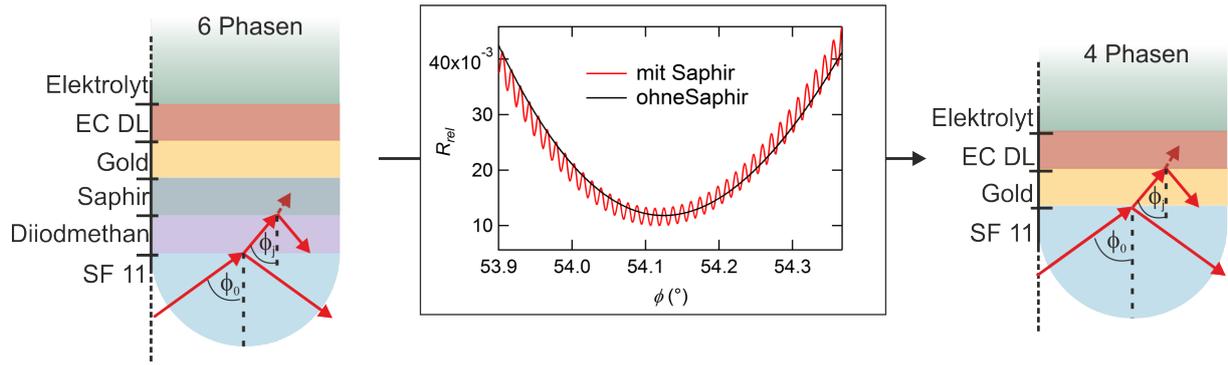


Abb. 3.12.: Umsetzung der verwendeten Kretschmann-Konfiguration in ein Mehrphasenmodell. Der einfallende und reflektierte Lichtstrahl ist eingezeichnet und die Brechung innerhalb der Schichten angedeutet. Das Minimum der Kurve zeigt den Einfluss des Saphirs bei den Simulationen der Resonanzkurven mit einem 6-Phasenmodell (**rot**) bzw. einem Vierphasenmodell (**schwarz**). Die Interferenzen erschweren die Minimumsbestimmung daher wird das vereinfachte Vierphasenmodell verwendet. Bei diesem Modell wird nur die Halbzylinderlinse aus SF11 berücksichtigt.

zylinderlinse und die anschließende Brechung in den einzelnen Schichten ist angedeutet. Auf der linken Seite ist ein Sechshephasenmodell abgebildet, das aus der SF11 Halbzylinderlinse, dem Diiodmethan, Saphir, Gold, der elektrochemischen Doppelschicht (EC DL) und dem Elektrolyten besteht. In diesem Modell werden die Schicht des Saphirs und des Diiodmethans als ideal plan parallel betrachtet. Das führt zu sinusförmigen Interferenzen über den gesamten Winkelbereich, die im realen Experiment aber nicht aufgelöst werden können. Leichte Uneinheitlichkeiten im tatsächlichen Phasenaufbau mitteln diese Modulationen aus. Die nur im Modell auftretenden Modulationen führen sogar zu einer artefaktbedingten Fehlbestimmung des Minimums der Plasmonenresonanzkurve. Aus diesem Grund werden die ersten drei Schichten des Sechshephasenmodells zu einer SF11 Schicht zusammengefasst. Das ist möglich, da alle drei Schichten einen ähnlichen Brechungsindex haben. Das optische Signal wird so behandelt, als ob der Goldfilm direkt auf dem Halbzylinder aufgedampft wäre und somit wird ein Vierphasenmodell betrachtet. Durch die präzise Beschreibung der einzelnen Schichten mit dem Filmphasenparameter ergibt die Anpassung mit dem Mehrphasenmodell Werte für die Dicke und den Brechungsindex der zu untersuchenden Doppelschicht. Aufgrund des Produkts der beiden Parameter, d_j und \tilde{n}_j , in Formel 2.13 können diese nicht unabhängig voneinander bestimmt werden. Einer dieser beiden Parameter muss anhand von Modellvorstellungen definiert werden.

In Abbildung 3.11 ist auf der rechten Seite eine normierte (rot) und die angepasste Resonanzkurve (schwarz) abgebildet. Die modellbehaftete Bestimmung des potentialabhängigen Resonanzwinkels ist im Vergleich mit der phänomenologischen Bestimmung in Abbildung 3.11 dargestellt. Es zeigt sich das beide Kurven in diesem Beispiel eine Abweichung

von ca. $0,02^\circ$ aufweisen. Der Fehler in der Ermittlung des Minimums liegt im Milligradbereich und somit ist davon auszugehen, dass die Abweichungen aus der Anpassung mit dem Abelès-Matrizen resultieren. Aufgrund des gewählten Schichtmodells erfolgt eine unzureichende Beschreibung der Resonanzkurve und des damit ermittelten SPR-Winkels. Als Ausgangssituation für die Interpretation wird das einfachste Schichtmodell gewählt. Durch Hinzufügen weiterer Schichten kann die Abweichung zwischen der phänomenologischen und der modellbehafteten Beschreibung der Resonanzkurve reduziert werden. Die physikalische Interpretation dieses Modells wird dadurch aber erschwert.

3.7. Fehlerbetrachtung

Zu Beginn dieser Arbeit gab es erhebliche Schwierigkeiten reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Die Ursachen dafür wurden identifiziert und führte zu einer Weiterentwicklung der elektrochemischen Zelle. Diese Optimierung führt zu einer Verbesserung der Qualität der Zyklovoltammogramme und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist gewährleistet. Als Ursache für die Schwierigkeiten wurde die Verunreinigung der Goldoberfläche durch Diiodmethan mittels CVs der Sulfatadsorption auf Au(111) identifiziert. Im Folgenden werden die Merkmale vorgestellt, die eine solche Verunreinigung erkenntlich machen. Die dazu verwendeten CVs und dazugehörigen SPR-Winkelverschiebungen werden im Kapitel 4 ausführlich behandelt.

In Abbildung 3.13 sind mehrere Zyklen eines CVs der Sulfatadsorption auf Au(111) abgebildet, die den Einfluss der Diiodmethanverunreinigung veranschaulichen. Der erste Zyklus des CVs (rot) in einem Potentialbereich von $-0,65$ bis $0,5$ V zeigt keine charakteristischen Peaks der Sulfatadsorption für 111-texturierte Goldfilme auf. Außerdem ist keine Verschiebung der Resonanzkurve vorhanden. Es gibt die Möglichkeit, die Goldoberfläche *in-situ* zu reinigen, in dem die Goldoberfläche oxidiert und anschließend wieder reduziert wird. Durch die Umstrukturierung der Goldoberfläche während der Oxidation werden Verunreinigungen entfernt und es kommt zusätzlich zu einer Aufrauung der Oberfläche.[72] Der Oxidations- und Reduktionsprozess der Goldoberfläche führt teilweise zu einer Veränderung der Facettierung der Oberfläche und wird daher normalerweise vermieden. Aus diesem Grund wird der Potentialbereich in positive Richtung nur bis $0,5$ V erweitert (grüne Kurve). In den anschließenden Zyklen des CVs ist sowohl in der Stromdichte als auch in der Winkelverschiebung eine Veränderung zu erkennen. Eine deutliche Verschiebung der Resonanzkurve im Bereich von 0 V bis $-0,2$ V ist nach dem einmaligen Durchlaufen der vollständigen Oxidation und Reduktion der Goldoberfläche ($0,5$ V $<$ E $<$ $0,8$ V vs. Pt) zu sehen (blaue Kurve). Diese ist nur einmalig zu beobachten. Bei weiteren Durchläu-

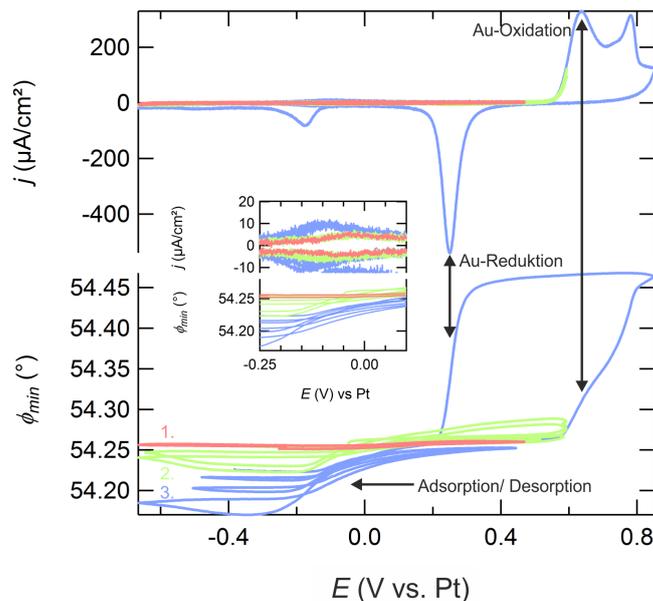
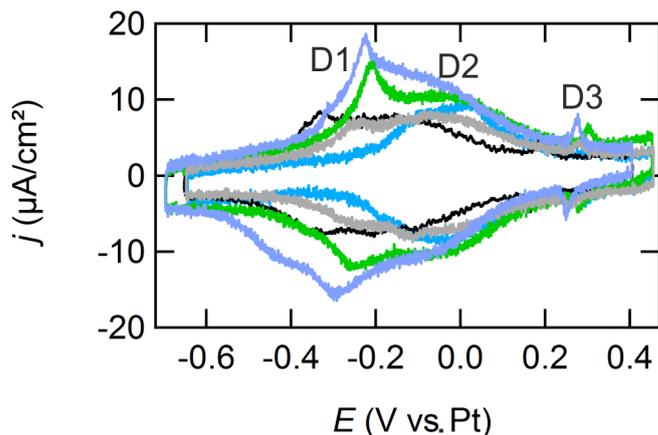


Abb. 3.13.: Zyklovoltammogramm einer 0,1 M Schwefelsäure auf Au(111) mit mehreren Zyklen. Anhand der Veränderung der SPR-Winkelverschiebung und der Stromdichte wird die Verunreinigung der Goldoberfläche mit Diiodmethan identifiziert, s. Inset. Scangeschwindigkeit 50 mV/s; Aufnahmezeit: (100:10)
 Zyklus 1 (rot): Potentialbereich $-0,65 - 0,45$ V
 Zyklus 2 (grün): Potentialbereich $-0,65 - 0,6$ V
 Zyklus 3 (blau): Potentialbereich $-0,65 - 0,84$ V

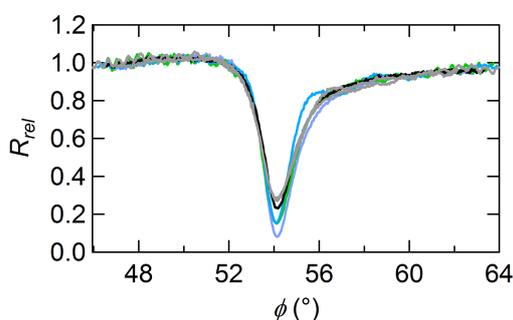
fen des Potentialbereichs zwischen $-0,65$ V und $0,4$ V werden die Winkelverschiebungen wieder kleiner. Ein erneutes Durchlaufen des Oxidations- und Reduktionsprozesses der Goldoberfläche ermöglicht erneut die einmalige Winkelverschiebung von ca. $0,07^\circ$, die mit jedem weiteren Zyklus abnimmt.

In Abbildung 3.14 sind CVs der Sulfatadsorption auf Au(111) von 5 verschiedenen Experimenten, die mit der neuen elektrochemischen Zelle und der finalen Reihenfolge aus Kapitel 3 auf Seite 17 durchgeführt wurden. Alle 5 CVs zeigen die drei charakteristischen Peaks in der Stromdichte, die mit D1-3 gekennzeichnet sind. Die Peaks zeigen sich beim ersten Zyklus des CVs ohne vorherige Oxidation bzw. Reduktion der Goldoberfläche. Die Größe der Stromdichte bleibt in den gemessenen Potentialbereichen über mehrere Zyklen unverändert. Somit kann eine saubere Goldoberfläche identifiziert werden. Wie in Abbildung 3.14 zu sehen ist, gibt es trotz dieser sauberen Goldoberflächen Unterschiede in den CVs zu sehen. Die Peaks unterscheiden sich in der Größe der Stromdichte, der Form und dem Potential an dem diese erscheinen.

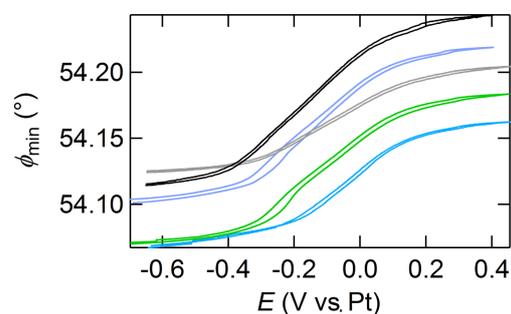
In Abbildung 3.14 ist jeweils eine exemplarische Plasmonenresonanzkurven der einzelnen CVs aus Abbildung 3.14 und die entsprechende potentialabhängige Verschiebung des Reso-



(a) Zyklovoltammogramm



(b) Resonanzkurven



(c) Winkelverschiebung

Abb. 3.14.: Zyklovoltammogramme einer 0,1 M Schwefelsäure auf Au(111). Im CV sind die drei charakteristischen Peaks D1-3 gekennzeichnet. Es werden Saphirplättchen aus zwei unterschiedlichen Bedampfungsladungen verwendet.

CV 1 (**schwarz**): Scangeschwindigkeit: 50 mV/s, Aufnahmezeit (100:10), Charge 1

CV 2 (**grün**): Scangeschwindigkeit: 50 mV/s, Aufnahmezeit (10:10), Charge 1

CV 3 (**grau**): Scangeschwindigkeit: 50 mV/s, Aufnahmezeit (100:10), Charge 1

CV 4 (**türkis**): Scangeschwindigkeit: 50 mV/s, Aufnahmezeit (100:10), Charge 2

CV 5 (**blau**): Scangeschwindigkeit: 50 mV/s, Aufnahmezeit (10:10), Charge 2

nanzwinkels dargestellt. Die Resonanzkurven der verschiedenen Experimente unterscheiden sich in der Form und in dem daraus resultierenden absoluten Lage des Resonanzwinkels. Außerdem variiert die relative Verschiebung des potentialabhängigen Winkels analog zu den Ausprägungen der Peaks D1-3 der potentialabhängigen Stromdichte. Warum die SPR-Kurven sich im Detail unterscheiden, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht zweifelsfrei aufgeklärt werden. Die Durchführung mehrerer Experimente zeigt den Einfluss der experimentellen Bedingungen. Mögliche Fehlerquellen werden im Folgenden diskutiert. Dabei werden Fehler durch experimentelle Bedingungen, der Methode und Schwankungen der Messgröße betrachtet.

Zuerst werden mögliche Fehlerquellen, die sich aus experimentellen Bedingungen ergeben

können, diskutiert. Die verschiedenen Experimente unterscheiden sich durch den Zusammenbau, durch die Elektrodenpräparation und den verwendeten Elektrolyten. Während des Zusammenbaus kann es durch den Anpressdruck der elektrochemischen Zelle zu unterschiedlich dicken Filmen des Diiodmethans und aufgrund der Benetzungseigenschaften der Halbzylinderlinse und des Saphirplättchens zu einem unvollständigen optischen Kontakt kommen. Die Reinigung der Saphirplättchen und der Bedampfungsvorgang der einzelnen Plättchen ist gleich und trotzdem kann es aufgrund der Mehrfachverwendung der Plättchen zu unterschiedlichen Goldfilmen führen. Der Goldfilm wird in einer Bunsenbrennerflamme getempert. Versuche die Plättchen bei einer definierten Temperatur in einem Ofen oder auf einer Heizplatte zu Tempern zeigen, dass eine abschließende Behandlung des Goldfilms mit der Bunsenbrennerflamme unumgänglich ist. Die Temperatur des Elektrolyten und Änderungen der Konzentration haben einen Einfluss auf den Brechungsindex der Lösung und somit auf die Absolutlage des Resonanzwinkels der Oberflächenplasmonen. Die elektrochemische Zelle wird für eine sauerstofffreie Messung der elektrochemischen Prozesse mit Argon überspült, dadurch kommt es trotz einer Befeuchtung des Argons zu Änderungen der Konzentration des Elektrolyten in der Zelle.

Wie oben schon erwähnt, unterscheiden sich die potentialabhängigen Winkelverschiebungen der einzelnen Experimente in der absoluten Winkellage als auch in der relativen Verschiebung des Resonanzwinkels. Außerdem unterscheidet sich der potentialabhängige Verlauf des Winkels in kleinen Details in Abhängigkeit der Ausprägung der Peaks der Stromdichte im CV. Eine Mittelung der fünf Experimente zur Eliminierung der experimentellen Einflüsse ist nicht sinnvoll, da die Features bei unterschiedlichen Potentialen und mit unterschiedlicher Ausprägung auftreten. Aus diesem Grund wird jedes Experiment als Einzelfall betrachtet.

Im Gegensatz dazu finden innerhalb einer Messung geringe Verschiebungen um $0,002^\circ$ der einzelnen Zyklen zu größeren Winkeln statt. Diese Veränderungen der Resonanzkurve können auf Änderungen der Rahmenbedingungen, z. B. Temperatur und Konzentration, zurückgeführt werden. Der Messwert, sprich die Resonanzkurve, unterliegt Schwankungen aufgrund der Änderungen der Rahmenbedingungen während des Experiments. In diesem Fall ist eine Mittelung und anschließende Bildung der Standardabweichung sinnvoll.

Dieser Fehler wird zusätzlich durch den Fehler der Methode bei der Bestimmung des Resonanzwinkels beeinflusst. Dieser hängt von der verwendeten Methode ab. Bei der Anpassung des Minimums mit einem Polynom 5. Grades kommt es zu Abweichungen von $\pm 0,001^\circ$. Die Anpassung der Resonanzkurve mit einem Mehrphasenmodell durch den Abelès-Matrizenformalismus über den gesamten Potentialbereich ist unflexibel und daher kann es zu einem Fehler bei der Minimumbestimmung von $\pm 0,03^\circ$ kommen.

4. Sulfatadsorption auf Au(111) aus schwefelsauren Lösungen

4.1. Einleitung

Bei der elektrochemischen Untersuchung der Grenzfläche zwischen einer Goldelektrode und verdünnter Schwefelsäure findet positiv des Nullladungspotential der Goldoberfläche, dem sogenannten potential of zero charge (pzc), eine Anreicherung der Anionen der Schwefelsäure an der Grenzschicht statt. In der Schwefelsäure liegen je nach pH-Wert unterschiedliche Anteile an Hydrogensulfat (HSO_4^-) und Sulfat (SO_4^{2-}) vor. Die Anlagerung dieser Anionen an der Metalloberfläche wird als Adsorption bezeichnet.[8] Die Oberfläche der Elektrode hat einen starken Einfluss darauf, in welcher Position sich die adsorbierende Spezies auf der Goldoberfläche anordnet.[73, 74] Daher werden die meisten Untersuchungen von Adsorptionsprozessen auf einer wohldefinierten Oberflächen durchgeführt, z. B. Quecksilbertropfen oder Einkristalle.[8] Cuesta *et al.* konnte anhand von *in-situ* STM-Untersuchungen an unterschiedlich texturierten Goldoberflächen in H_2SO_4 und H_3PO_4 zeigen, dass es nur zu geordneten Strukturen der Adsorbate kommt, wenn die Struktur der Oxoanionen mit der Oberfläche übereinstimmt.[75] Die trigonale Symmetrie der Au(111)-Oberfläche begünstigt die Adsorption des tetraedrischen Sulfats und scheint die Adsorption des Hydrogensulfats zu verhindern.[76] Obwohl Hydrogensulfat die dominierende Spezies in den am häufigsten verwendeten Elektrolyten ist, haben viele Messungen ergeben, dass Sulfat die adsorbierende Spezies ist.[11, 76–85] Aber auch Hydrogensulfat wurde als adsorbierende Spezies diskutiert.[86–88] Magnussen *et al.* konnten zum ersten Mal mit *in-situ* STM Messungen eine geordnete Struktur bei 0,75 V vs. SCE auf Au(111) in der Adsorbatschicht nachweisen. Anhand der STM-Bilder und früheren Annahmen zur Anionenbedeckung aus [89] konnte eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ -Struktur aus Hydrogensulfationen ermittelt werden, welche eine maximale Bedeckung von 0,4 Monolage (ML) ergibt.[9] Eine weitere Interpretation erfolgte durch STM/FTIRS basierend auf den chronocoulometrischen Messungen aus [78] durch Eden *et al.* Diese Messungen haben ergeben, dass die $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ -Struktur aus Sulfationen besteht, welche durch Hydroniumionen stabilisiert ist und somit die maximale Bedeckung auf 0,2 ML reduziert.[79] Die Bedeckung beschreibt die Anzahl der adsorbierenden Moleküle im Vergleich zur Anzahl der Oberflächenatome (Au(111) entspricht $1,4 \cdot 10^{15}$ Atome/cm²). Dieser Grad der Bedeckung von 0,2 ML wurde weiterhin durch radioaktive Markierungsmessungen ermittelt.[78, 88] Die Überstruktur des Sulfats wurde durch verschiedene experimentelle Methoden [75, 76, 78,

79, 90–93] und durch theoretische Berechnungen [82, 83] bestätigt. Welche Wasserspezies durch die Reduzierung der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Anionen zur Stabilisierung der Struktur führt, konnte bisher noch nicht eindeutig geklärt werden. Es kann sich dabei um Wassermoleküle, Hydroniumionen, hydratisierte Hydroniumionen oder Zundelionen handeln.[79, 81–83, 90]

Diese bisherigen Erkenntnisse beziehen sich auf die Struktur des Sulfats auf Au(111) bei einer maximalen Bedeckung von 0,2 ML. Der vollständige Adsorptionsprozesses kann durch kontinuierliche Potentialänderung und der daraus resultierenden Stromdichte charakterisiert werden. Das Zyklovoltammogramm (CV, *engl.: cyclic voltammogram*) einer Sulfatadsorption auf Au(111) zeigt drei charakteristische Peaks in der gemessenen Stromdichte [89, 94, 95], welche nach [95] mit D1-3 bezeichnet werden. Beginnend von der sulfatfreien Goldoberfläche bildet sich ein großer Peak (D1) bei ca. 0,2 V vs. SCE aus, dem sich direkt bei positiveren Potentialen ein breiter Peak (D2) mit geringerer Stromdichte anschließt.[9] Bei ca. 0,75 V vs. SCE tritt ein reversibles Peakpaar (D3) auf. Diesem wird die Ausbildung der Überstruktur zugeordnet.[9, 79, 93] Der Peak D1 entsteht durch die anionenadsorptioninduzierte Aufhebung der Rekonstruktion der Goldoberfläche ($23 \times \sqrt{3}$) \rightarrow (1×1).[76, 93, 96–99] Die potentialinduzierte Rekonstruktion scheint aufgrund einer Hysterese in der Stromdichte ein langsamerer Prozess als die anioneninduzierte Aufhebung der Rekonstruktion zu sein.[100, 101] Die Erklärung dafür könnte ein komplexer Zweistufenprozess sein, in dem die Rekonstruktion durch einen schnellen und einem anschließend langsameren Prozess erfolgt, wobei eine vollständige Ausbildung der rekonstruierten Oberfläche nicht beobachtet werden konnte.[100, 101] Mit STM- und AFM-Messungen wurde die ungeordnete Adsorption von mobilen Sulfationen an der Goldoberfläche im Potentialbereich des Peaks D2 festgestellt.[9, 92, 102]

Die umfangreichen Studien der thermodynamischen Daten von Lipkowski *et al.* [78, 80, 103] und die spektroskopischen Messungen von Ataka *et al.* [81, 104] ermöglichen eine detaillierte Modellbeschreibung der elektrochemischen Doppelschicht für Au(111) in H_2SO_4 , welche in Abbildung 4.1 skizziert ist. Im Potentialbereich um das *pzc* wurde anhand von IR-Messungen ein Umklappen der Dipolorientierung der Wassermoleküle beobachtet. Negativ vom *pzc* liegen die Wassermoleküle in einer „H-down“-Orientierung vor. Am *pzc* findet eine parallel Orientierung des Dipols zur Goldoberfläche statt und positiv vom *pzc* eine „H-up“-Orientierung, welche zur Ausbildung einer eisartigen Struktur der Wassermoleküle in der Grenzschicht führt.[81, 90, 104, 105] Das *pzc* wurde durch chronocoulometrische Messungen dem Potential des Peaks D1 zugeordnet.[91] Die Adsorption der Anionen beginnt bei negativ polarisierter Oberfläche und somit vor dem Potential des großen Peaks. Die Oberflächenkonzentration von Sulfat ändert sich erst langsam mit dem Potential. Bevor diese nach einem steilen Anstieg im Potentialbereich des Peaks D1

bei positiven Potentialen ein Quasi-Plateau erreicht.[78, 88, 106] Der potentialabhängige Verlauf der Oberflächenexzesskonzentration $\Gamma(E)$ konnte bei den chronocoulometrischen Messungen ohne Modell direkt aus den experimentellen Daten ermittelt werden. Es ergab sich für eine 0,2 ML Sulfatbedeckung bei ca. 0,9 V vs. SCE $\Gamma = 2,8 \cdot 10^{14}$ Ionen/cm² (0,1 M HClO₄ + $5 \cdot 10^{-4}$ M K₂SO₄).[78]

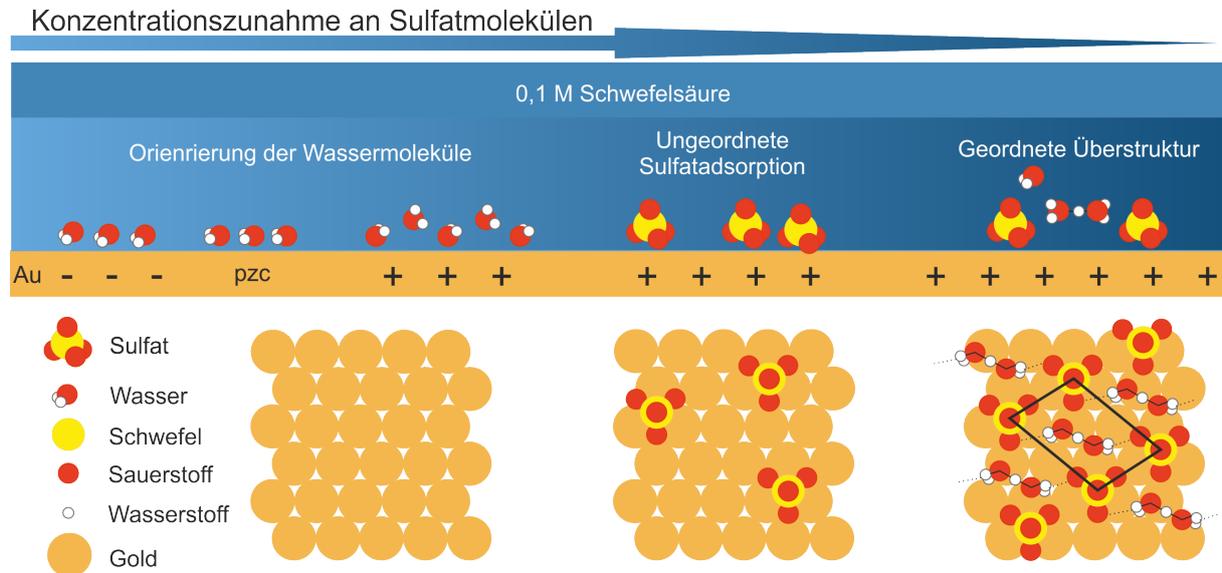


Abb. 4.1.: Modellvorstellung basierend auf Untersuchungen der Gold-Schwefelsäure-Grenzschicht mit IR [81] und STM [9]. Adaptiert aus [90]

Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen zeigen, dass nur Wasser und Sulfat am potentialabhängigen Prozess beteiligt sind und die Struktur bei maximaler Bedeckung gut untersucht ist. Daher sollten bei einer kombinierten Untersuchung des Systems aus Zyklovoltammetrie und *in-situ* Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie die Verschiebung des SPR-Winkels allein durch die Zunahme der Sulfat-Ionen an der Goldoberfläche erfolgen. Die Ergebnisse aus der Vorgängerarbeit von A. E. Timm bestätigen, dass der reversible Adsorptionsprozess zu einer reversiblen Verschiebung der Resonanzkurve führt und diese somit sensitiv auf diesen Prozess ist.[42, 59] Aus diesem Grund wird dieses System gewählt, damit anhand der *in-situ* aufgenommenen Resonanzkurven ein Modell zur Interpretation dieser Verschiebung entwickelt werden kann. Das Ziel dieser elektrochemischen Untersuchungen und der parallelen Ermittlung der Änderungen der optischen Eigenschaften der elektrochemischen Grenzschicht ist es, Informationen über die detaillierte Zusammensetzung der elektrochemischen Grenzschicht während des potentialabhängigen Adsorptionsprozess von Sulfat auf Au(111) zu erhalten.

4.2. Zyklovoltammetrische Charakterisierung

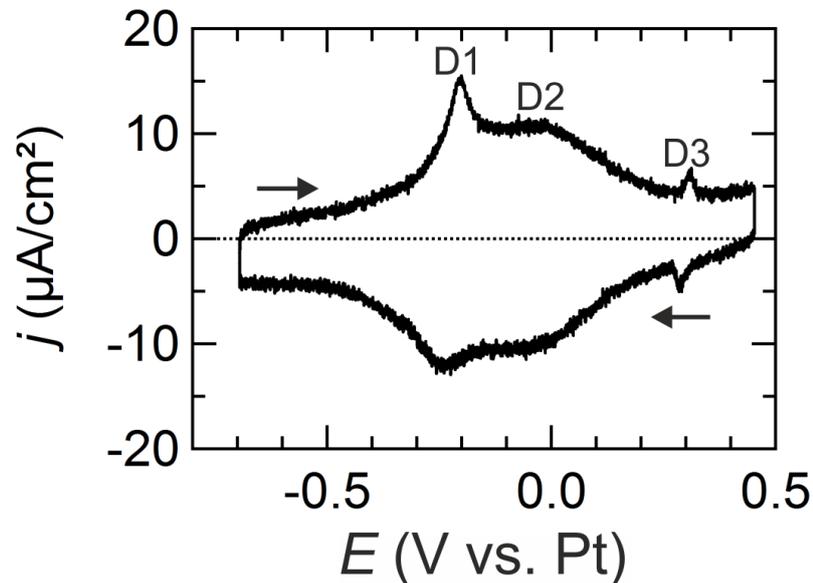


Abb. 4.2.: Zyklovoltammogramm von 0.1 M Schwefelsäure auf Au(111). Aufgenommen mit 50 mV/s im Doppelschichtbereich. Aufnahmezeit (10:10)

Die Adsorption der Anionen (Sulfat bzw. Hydrogensulfat) einer 0.1 M Schwefelsäure auf Au(111) wird durch eine stetige Potentialänderung mit einer definierten Geschwindigkeit untersucht. Die Umkehrpunkte der zyklischen Potentialänderung in Abbildung 4.2 sind bei positiven Potentialen der Start der Goldoxidation und bei negativen Potentialen der Beginn der Wasserstoffentwicklung. Die auf die Fläche bezogene Stromdichte wird gegen das Potential in Abbildung 4.2 in einem Zyklovoltammogramm aufgetragen. Der potentialgesteuerte Adsorptionsprozess ist durch drei pseudo-kapazitive Peaks im Doppelschichtbereich charakterisiert. Die Peaks D1 und D2 entsprechen der Adsorption der stark chemisorbierenden Anionen der Schwefelsäure und der dadurch induzierten Aufhebung der Rekonstruktion der Goldoberfläche. Der reversible Peak D3 wird einer Phasenumwandlung von einer ungeordneten in eine geordnete ($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$) Adsorbatstruktur zugeordnet. Der anodische und kathodische Stromdichteverlauf weist eine Hysterese im Peak D1 auf. Die potentialinduzierte Rekonstruktion ist langsamer als die anioneninduzierte Aufhebung der Rekonstruktion.[107] Das CV ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur für (111)-texturierte Goldfilme.[9, 81, 95, 108]

4.3. Plasmonenresonanz-Verschiebung während der Sulfatadsorption

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen neben den elektrochemischen Untersuchung der Anionenadsorption die *in-situ* SPR-Messungen, die mit hoher Zeitauflösung durchgeführt werden. Das Ziel dieser Messungen ist die Änderung der Zusammensetzung der oberflächennahen Schicht über den gesamten Doppelschichtbereich zu verfolgen, während die Oberfläche polarisiert wird. Die Sulfatkonzentration an der Oberfläche wird während des potentialgesteuerten Adsorptionsprozesses erhöht, welche wiederum zu einer Zunahme der optischen Dichte innerhalb der elektrochemischen Doppelschicht führt. Aufgrund der daraus resultierenden Brechungsindexänderung wird eine Verschiebung zu größeren Winkeln der Resonanzkurve mit steigendem Potential erwartet.

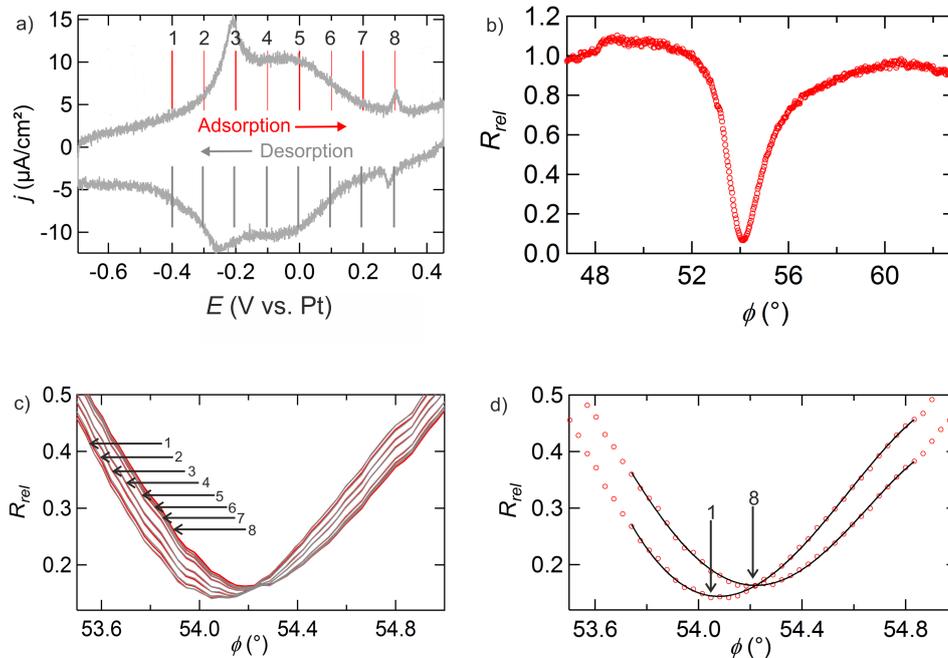


Abb. 4.3.: a) CV einer 0,1 M Schwefelsäure auf Au(111). Scangeschwindigkeit 50 mV/s. Die Markierungen in 100 mV-Schritten zeigen die Potentiale an denen Resonanzkurven ausgewählt wurden um den Adsorptions(**rot**)- und Desorptionsprozess(**grau**) anhand deren Verschiebung zu verdeutlichen. b) Ein vollständiges Profil der normierten SPR-Kurve am Punkt 1. c) Ein Ausschnitt des Minimums der jeweils acht Kurven aufgenommen während der Adsorption (**rot**) und der Desorption (**grau**). Die Pfeile markieren welchen Potentialen die Kurven entsprechen. d) Anhand der Kurve am Punkt 1 und 8 während der Adsorption wird der Bereich verdeutlicht, indem die Anpassung eines Polynom 5. Grades (**schwarze Kurve**) stattfindet. Die **roten Kreise** illustrieren die Detektor-Stützpunkte.

In Abbildung 4.3 a) ist ein CV der Sulfatadsorption auf Au(111) aus Abbildung 4.2 dargestellt. Ab einem Potential von -0,4 V wird in 100 mV-Schritten die entsprechende Resonanzkurve ausgewählt. Exemplarisch ist in Abbildung 4.3 b) die Resonanzkurve von Punkt 1 dargestellt. Die Verschiebungen liegen im Bereich von Milligrad, daher wird in Abbildung 4.3 c) eine Vergrößerung des Bereichs um das Minimum der Kurven gezeigt. Die Kurven verändern sich während des Adsorptions(rot)- bzw. des Desorptionsprozesses (grau) signifikant. Die Resonanzkurven verschieben sich während der Adsorption um 140 m° zu größeren Winkeln und die Intensität im Minimum erhöht sich um 13%. Die deckungsgleichen roten und grauen Kurven bestätigen die Reversibilität der Adsorption. In Abbildung 4.3 d) sind die Kurven für den Start der Adsorption (1) und die für maximale Bedeckung (8) dargestellt. Für die phänomenologische Beschreibung des Minimums wird die in Kapitel 3.6.3 vorgestellte Methode verwendet. Die Anpassung mit einem Polynom 5. Grades wird in einem Bereich von 30 Pixeln (ca. $0,9^\circ$) durchgeführt. Anschließend wird der Minimumswinkel (ϕ_{min}) in Abbildung 4.4 gegen das Potential aufgetragen.

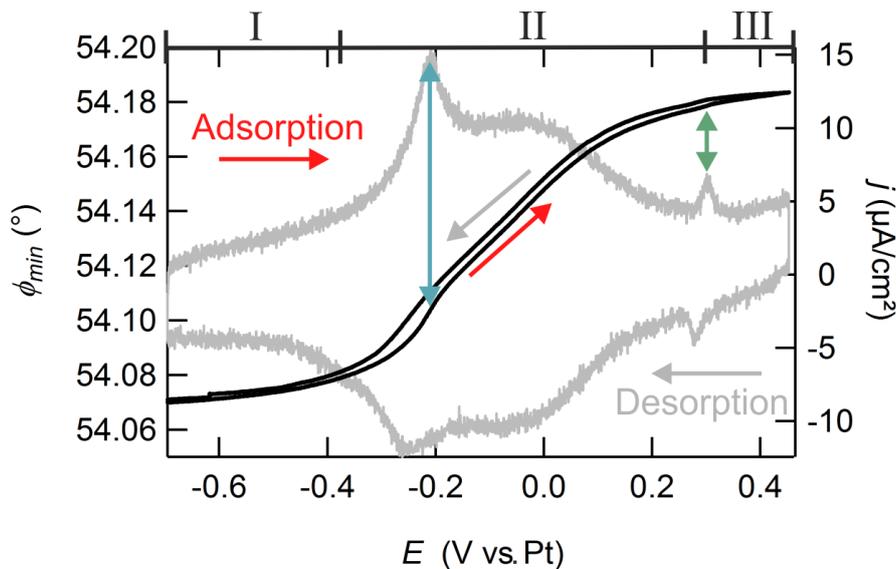


Abb. 4.4.: CV einer 0,1 M Schwefelsäure auf Au(111) mit dem phänomenologische ermittelten SPR-Winkel ϕ . Die grauen und roten Pfeile markieren die Richtung der Potentialänderung. Die Doppelpfeile (grün und blau) heben Stellen hervor, an denen eine eindeutige Zuordnung der Änderung der Winkelverschiebung zu den elektrochemischen Prozessen.

Im Hintergrund befindet sich das CV aus Abbildung 4.2 für den Vergleich mit der Winkelverschiebung. Der Verlauf der Winkelverschiebung zeigt während der Adsorption einen deutlichen Anstieg des SPR-Winkels. Die beiden Doppelpfeile in Abbildung 4.4 markieren Punkte an denen eine Korrelation zwischen der Steigungsänderung der Winkelverschiebung und den Features in der Stromdichte des CVs vorliegt. Die Verschiebung ist reversibel

und zeigt im Potentialbereich des D1 Peaks eine Hysterese (blauer Doppelpfeil). Außerdem lässt sich im Bereich des D1 Peaks eine deutliche Änderung der Steigung feststellen. Eine weitere Steigungsänderung ist im Bereich des Peaks D3 zu erkennen (grüner Doppelpfeil).

Diese Korrelation zwischen der Winkelverschiebung und den Charakteristika der CVs während einer Sulfatadsorption auf Au(111) wird in Abbildung 4.5 verdeutlicht. Dafür wird die Verschiebung des Resonanzwinkels nach der Zeit abgeleitet $d\phi/dt$. Das Potential wurde während des CVs kontinuierlich verändert und kann daher als eine zeitliche Änderung betrachtet werden. Dieser Zusammenhang ermöglicht eine Auftragung von $d\phi/dt$ gegen das angelegte Potential. $d\phi/dt$ entspricht der Geschwindigkeit mit der sich der Winkel verändert. Die beiden CVs in Abbildung 4.5 zeigen in Abhängigkeit des angelegten Potentials einen analogen Verlauf der Stromdichte (graue Kurve) und der zusätzlich dargestellten potentialabhängigen Geschwindigkeit der Winkelverschiebung (rote Kurve) für den Adsorptionsprozess. Das rechte CV zeigt zusätzlich ein analoges Verhalten beider Größen während der Desorption. Im linken CV kommt es zu Abweichungen des potentialabhängigen Verlaufs der Stromdichte und $d\phi/dt$. Bei diesem Experiment ist die Ursache, die zu einer Winkelverschiebung führt bei ca. $-0,3\text{ V}$ abgeschlossen und die Prozesse die zu einer messbaren Änderung der Stromdichte führen erst bei $-0,5\text{ V}$. Die Graphen in Ab-

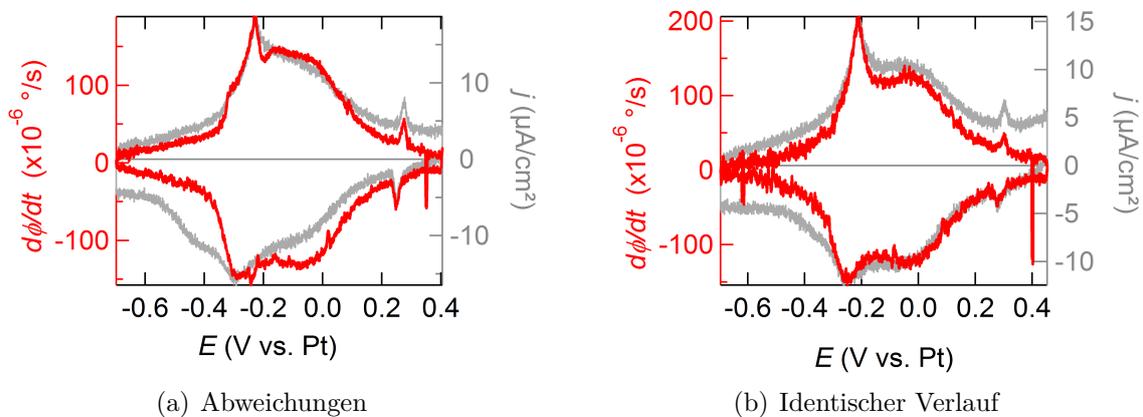


Abb. 4.5.: Vergleich des CVs einer 0,1 M Schwefelsäure (grau) mit der Geschwindigkeit der Änderung der SPR-Winkelverschiebung (rot).

bildung 4.5 verdeutlichen bis auf kleine Abweichungen, dass die SPR-Spektroskopie bei der Sulfatadsorption auf Au(111) die gleichen Prozesse misst, welche zu einem Stromfluss führen. Ähnliche Erkenntnisse wurde bereits von Iwasaki *et al.* bei den Untersuchungen der Goldoxidation und anschließenden Reduktion gewonnen.[21]

4.4. Einfluss der Anionenadsorption auf die Verschiebung der Resonanzkurve

Die Interpretation der Verschiebung der Resonanzkurve erfolgt mit dem in Kapitel 3.6.3 eingeführten 4-Phasenmodell, s. Abbildung 4.6.



Abb. 4.6.: Vierphasenmodell Tab. 4.1.: Parameter, $\lambda = 589 \text{ nm}$, $T=20^\circ\text{C}$

Für eine Beschreibung der einzelnen Schichten wird der komplexe Brechungsindex ($\tilde{n} = \text{Re}(\tilde{n}) + i \cdot \text{Im}(\tilde{n})$) und die Schichtdicke benötigt. Der Brechungsindex der Halbzylinderlinse [109] und des Elektrolyten [71] werden aus der Literatur entnommen. Die Dielektrizitätskonstante des Goldfilms wird für die Wellenlänge und die mit der QCM bestimmten Schichtdicke mit den Formeln aus Kapitel 2.5.2 berechnet. Da der Filmphasenparameter zur Beschreibung der einzelnen Schichten aus einem Produkt des komplexen Brechungsindex und der Schichtdicke besteht, muss die Schichtdicke für die zu bestimmende elektrochemische Grenzschicht definiert werden. Daher wird die Dicke für die Schicht 3 aus Referenz [82] entnommen. Dort werden für die STM gestützte DFT-Rechnungen Wassermoleküle und Hydroniumionen als coadsorbierende Spezies mit Sulfat in verschiedenen Kombinationen und Strukturen berücksichtigt. Es hat sich gezeigt, dass eine Einheitszelle bestehend aus Sulfat und Hydroniumionen die beste Übereinstimmung mit den STM-Bildern und den Daten der effektiven Barrierenhöhe (EBH) ergibt. Aus den DFT-Rechnungen ergeben sich negative und positive Ladungsdichten, die mit den drei Maxima und zwei Minima der EBH verglichen werden. Daraus ergibt sich folgende Anordnung der Moleküle in der $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ -Struktur bei $E \geq 0,8 \text{ V vs. SCE}$. Die drei Sauerstoffatome des Sulfats befinden sich in einem Abstand von $2,38 \text{ \AA}$ zur Goldoberfläche. Das über Wasserstoffbrückenbindungen an das Sulfatmolekül gebundene Hydroniumion befindet sich auf der Höhe des Schwefels. Das Sauerstoffatom des Hydroniumion befindet sich dabei über der Ebene der drei Wasserstoffatome. Es ergibt sich somit eine Schichtdicke von $6,9 \text{ \AA}$ für die Einheitszelle bestehend aus einem Sulfat und Hydroniumion. Dieser Wert wird über den gesamten untersuchten Potentialbereich für die elektrochemischen Doppelschicht konstant gehalten.

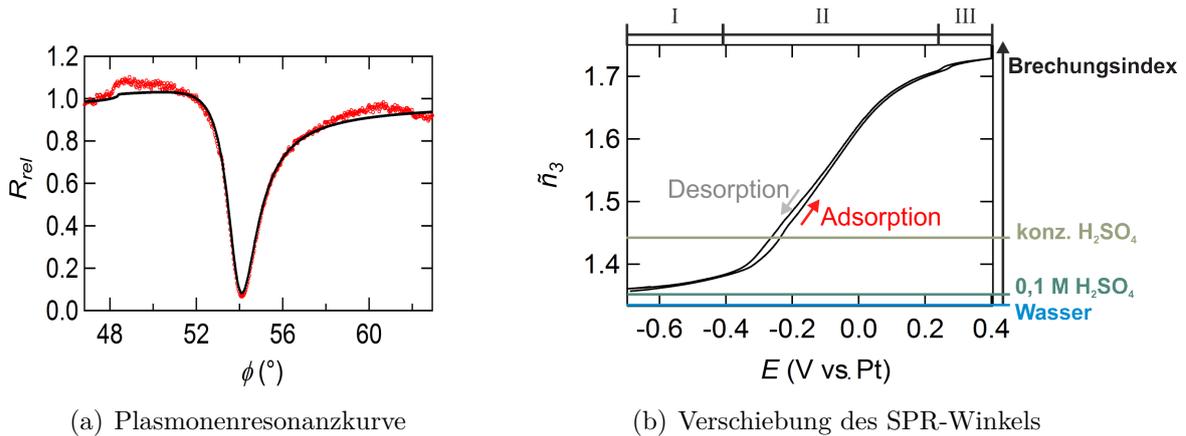


Abb. 4.7.: a) Normierte Resonanzkurve (**rot**) der Grenzschicht Au-Schwefelsäure. Aus der Anpassung der normierten Resonanzkurve mit einem Vierphasenmodell erfolgt die **schwarze** Kurve. b) Potentialabhängiger Brechungsindex, der sich aus der Anpassung der gemessenen Resonanzkurven mit einem Vierphasenmodell ergibt. Zusätzlich sind die Brechungsindexwerte von Wasser, einer 0,1 M Schwefelsäure und der konzentrierten Schwefelsäure eingezeichnet.

Die Anpassung des Vierphasenmodells an die gemessenen Resonanzkurven ist exemplarisch in Abbildung 4.7 a) dargestellt. Die rote Kurve entspricht der gemessenen und die schwarze der angepassten Kurve. Der einzige freie Parameter bei der Anpassung des Vierphasenmodells an das optische Signal ist der Brechungsindex der Adsorbatschicht. Dieser wird in Abhängigkeit des Potentials in Abbildung 4.7 b) aufgetragen. Der $\tilde{n}_3(E)$ -Verlauf ist identisch mit dem des Winkels $\phi_{min}(E)$ aus Abbildung 4.4. Der ermittelte Brechungsindex für die Adsorbatschicht reicht von $\tilde{n}_3 = 1,35$ bis 1,75. Eine physikalische Erklärung für diese Brechungsindizes kann durch den Vergleich mit bekannten Brechungsindexwerten aus der Literatur versucht werden. Wasser hat nach [71] einen Brechungsindex von $n_D^{20} = 1,3330$ und 0,1 M Schwefelsäure $n_D^{20} = 1,3342$ [71]. Aus der Konzentrationsreihe in [71] kann der Brechungsindex für eine konzentrierte Schwefelsäure zu $n_D^{20} = 1,4568$ berechnet werden. Ein Vergleich dieser Werte mit dem ermittelten Brechungsindex, zeigt dass der Brechungsindex im Bereich I über dem von 0,1 M Schwefelsäure liegt und bereits bei einem Potential von $E = -0,2\text{ V}$ der der konzentrierten Schwefelsäure überschritten wird. In diesem Potentialbereich sollte kaum Sulfat in der Grenzfläche adsorbiert sein und auch keine Spezies, die eine deutlich größere Polarisierbarkeit α_3 als das Sulfat aufweist. Die Werte oberhalb dieses Brechungsindexwertes können unter dieser vereinfachten Betrachtung nicht als physikalisch sinnvoll erachtet werden. Die Frage ist, welche Brechungsindizes überhaupt erwartet werden können.

Dafür werden die potentialabhängigen Strukturen betrachtet, die aus der Literatur be-

kannt und in Abbildung 4.1 skizziert sind. Im Bereich I erfolgt eine Orientierung von Wassermolekülen, im Bereich II die ungeordnete Sulfatadsorption und im Bereich III liegt eine durch Wassermoleküle stabilisierte $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ -Überstruktur der Sulfat-Moleküle vor. Anhand der definierten Menge und Art der Moleküle in diesen Strukturen und der Annahme einer konstanten Schichtdicke über den untersuchten Potentialbereich können Konzentrationen abgeschätzt und daraus Brechungsindizes für den Bereich I und den Bereich III ermittelt werden. Aufgrund der undefinierten Menge an Sulfat auf der Goldoberfläche im Bereich II ist eine Zuordnung eines Brechungsindex nicht möglich und für diese Abschätzung nicht notwendig. Bei Potentialen negativ des pzc sind die Wassermoleküle in der elektrochemischen Doppelschicht mit dem Dipol in Richtung Goldoberfläche ausgerichtet. Durch die Anreicherung von Wasser in der elektrochemischen Doppelschicht wird im Bereich I der Brechungsindex von Wasser $n = 1,3330$ angenommen. Für den Bereich III wird unter der Annahme einer Dicke von $6,9 \text{ \AA}$ der $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ -Struktur eine Konzentration berechnet und dieser ein Brechungsindex zugeordnet. Simeone *et al.* gehen davon aus, dass die Einheitszelle der $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ -Struktur aus einem Sulfat- und Hydronium-Ion besteht und der Massenanteil des Sulfats somit 84% beträgt. Daher wird angenommen, dass im Bereich III eine 84%ige Schwefelsäure in einer $6,9 \text{ \AA}$ dicken Schicht vorliegt. Aus der Konzentrationsreihe der Schwefelsäure und den dazugehörigen Brechungsindizes in [71] ergibt sich für eine 84%ige Schwefelsäure ein Brechungsindex von $n = 1,436$. Aus diesem Modell der potentialabhängigen Sulfatadsorption entspricht der Brechungsindex der elektrochemischen Doppelschicht bei Potentialen negativ vom pzc dem von Wasser $n_I = 1,3330$ und bei einer maximalen Bedeckung der Goldoberfläche mit Sulfat dem einer 84%igen Schwefelsäure $n_{III} = 1,436$ und somit verändert sich der Brechungsindex der Grenzschicht (EC DL) während der Sulfatadsorption um ca. 0,1 RIU (*engl.: refractive index units*). Der ermittelte Brechungsindex in Abbildung 4.7 verändert sich um 0,33 RIU während der Sulfatadsorption und ist somit fast dreimal so groß wie die Änderung des Brechungsindex aus einer Konzentrationsabschätzung des Bereichs I und III.

Dieses einfache Modell der elektrochemischen Doppelschicht erklärt weder die ermittelten Absolutwerte des Brechungsindex der Sulfatadsorption noch die beobachteten Veränderungen während der Adsorption. Mögliche Ursache für die starken Abweichungen können die verwendeten Parameter zur Beschreibung der einzelnen Schichten sein. Daher ist es notwendig, deren Einflüsse auf den Brechungsindex, als Ergebnis der Anpassung, zu kennen. In Tabelle 4.2 wird eine kurze Übersicht über die einzelnen Parameter und den Einfluss dieser auf den Absolutwert oder die Differenz des Brechungsindex gegeben. Zusätzlich zu den Parametern wird die Anzahl der Schichten des Mehrphasenmodells auf-

grund der Eindringtiefe der evaneszenten Welle diskutiert.

Schicht	Parameter	Absolutlage von \tilde{n}_3	Differenz $\tilde{n}_{3,III} - \tilde{n}_{3,I}$
Halbzylinderlinse	\tilde{n}_1	✓	-
Gold	d_2	✓	-
	\tilde{n}_2	✓	-
EC DL	d_3	-	✓
	α_3	-	✓
0,1 M H_2SO_4	\tilde{n}_4	✓	-

Tab. 4.2.: Einfluss der Parameter des Mehrphasenmodells auf den Brechungsindex der Adsorbatschicht. ✓: signifikanter Einfluss, -: kein Einfluss

- Brechungsindex der Volumenphase \tilde{n}_4

Der Brechungsindex der Volumenphase hat einen signifikanten, wenn nicht sogar den stärksten Einfluss auf den Absolutwert des Brechungsindex in der Adsorbatschicht. Eine Änderung in der dritten Nachkommastelle des Brechungsindex der semi-infiniten Schicht bestimmt die erste Nachkommastelle des Brechungsindex in der Adsorbatschicht. Diese Nachkommastelle ist empfindlich auf Temperatur- und Wellenlängenänderungen. Eine Veränderung des Brechungsindex der Volumenphase führt zu einer Verschiebung der Absolutlage des berechneten Brechungsindex, aber nicht zu einer Verringerung der Differenz.

- Schichtdicke d_3

Wird die Schichtdicke größer, wird der Brechungsindex der Adsorbatschicht kleiner. Diese Schlussfolgerung ergibt sich unmittelbar aus der Definition des Schichtdickenparameters β (Gleichung 2.13). Eine größere Schichtdicke hat somit einen Einfluss auf die Brechungsindexdifferenz, welche kleiner wird.

- Orientierung der Moleküle und damit verbundene Polarisierbarkeit α_3

SEIRAS (*engl.: surface-enhanced infrared absorption spectroscopy*)-Messungen zeigen eine unterschiedliche Orientierung von Wassermolekülen in der ersten Schicht an der Metalloberfläche.[104] Es kommt zu einem Wechsel der Dipolorientierung im Bereich des *pzc*. Am *pzc* sind die Wassermoleküle parallel zur Oberfläche ausgerichtet. Das Wassermolekül zeigt in die drei Raumrichtungen eine unterschiedliche Polarisierbarkeit α auf. Diese kann über die Clausius-Mossotti-Gleichung mit dem Brechungsindex in Beziehung gesetzt werden (in CGS-Einheiten).

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (4.1)$$

Liegt keine definierte Orientierung des Dipols vor, wird die gemittelte Polarisierbarkeit $\bar{\alpha} = 1,461 \cdot 10^{-24} \text{cm}^3$ betrachtet. Die einzelnen Werte für die unterschiedlichen Raumrichtungen [110] und der entsprechende mit Gleichung 4.1 berechnete Brechungsindex sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Polarisierbarkeit (10^{-24}cm^3)	Brechungsindex
$\alpha_{xx} = 1,451$	1,3288
$\alpha_{yy} = 1,431$	1,3238
$\alpha_{zz} = 1,503$	1,3418
$\bar{\alpha} = 1,461$	1,3313

Tab. 4.3.: Das Wassermolekül weist in die drei Raumrichtungen eine unterschiedlich große Polarisierbarkeit auf. Daraus ergibt sich mit der Clausius-Mosotti-Gleichung unterschiedliche Brechungsindizes.

Diese Orientierung von Wassermolekülen bei negativen Potentialen könnte zu einem deutlich kleineren Brechungsindex führen, als erwartet. Nimmt zusätzlich die Dichte ab, da die Wassermoleküle eine eisartige Struktur ausbilden [81], verringert sich der Brechungsindex weiter. Dieser Aspekt kann in der Anpassungsprozedur nicht berücksichtigt werden. Nimmt man diesen geringeren Brechungsindex im Bereich I an, würde es die Brechungsindexdifferenz des Modells vergrößern.

- Brechungsindex n_1 , n_2 und die Schichtdicke d_2 Der Brechungsindex der Halbzylinderlinse und des Goldfilms, sowie die Dicke des Goldfilms beeinflussen die Absolutlage des Brechungsindexes.
- Eindringtiefe der evaneszenten Welle
Die evaneszente Welle hat eine Eindringtiefe von mehreren hundert Nanometern, d.h. sie wird auch beeinflusst von Prozessen, die sich in der diffusen Doppelschicht und in der Volumenphase abspielen. Dafür gibt es mehrere Möglichkeiten dies in einem Mehrphasenmodell zu berücksichtigen. Eine Möglichkeit ist das Vierphasenmodell um weitere Schichten zu ergänzen, welche die Änderungen in größeren Abständen zur Goldoberfläche berücksichtigt. Eine andere Möglichkeit ist, den ermittelten Brechungsindex aus dem Vierphasenmodell als einen effektiven Brechungsindex zu betrachten. Dieser setzt sich aus allen Änderungen der optischen Eigenschaften innerhalb der Eindringtiefe der evaneszenten Welle zusammen.

Aus den oben herausgearbeiteten Ergebnissen zeigt sich, dass ein Großteil der Parameter des Vierphasenmodells einen wesentlichen Einfluss auf die Absolutlage des Brechungsindexes hat. Dagegen haben nur die Parameter d_3 und α_3 eine Bedeutung bezüglich der

Änderung des Brechungsindex im Verlauf einer Messung. Geht man weiterhin von einer Adsorbatschicht von $6,9 \text{ \AA}$ aus, so verlangt die Verschiebung des Minimumswinkels im Rahmen des Vierphasenmodells ein Anwachsen des Brechungsindex der adsorbierten Schicht von ca. $0,33 \text{ RIU}$. Die adsorbierten Ionen müssten aus einer Spezies bestehen, die eine sehr große Polarisierbarkeit hat. Für einen Brechungsindex von $n = 1,75$ und mit Formel 4.1 ergibt sich eine Polarisierbarkeit von $\alpha = 2,9 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$. Dieser Wert ist doppelt so groß, wie der von Wasser. Die im System befindlichen Spezies (H_2O , H_3O^+ , SO_4^{2-} , evtl. HSO_4^-) haben keine hinreichend hohe Polarisierbarkeit. Die einzige Möglichkeit wäre die Schichtdicke zu variieren. Dabei müsste die Schicht zwischen 15 und 20 \AA dick sein, damit eine Brechungsindexdifferenz von $\Delta\tilde{n} = 0,1$ erreicht wird. Diese Schichtdicken für die elektrochemische Doppelschicht sind physikalisch nicht sinnvoll.

Nachdem alle Möglichkeiten zur Optimierung des Vierphasenmodells betrachtet worden sind, bleibt nur noch die Möglichkeit dieses Modell um eine physikalisch erklärbare Schicht zu ergänzen.

Für eine physikalische Beschreibung dieser zusätzlichen Schicht werden Beobachtungen aus den 70iger Jahren berücksichtigt, bei denen der Einfluss des angelegten Potentials auf die Oberflächenplasmonen von Silber und Goldelektroden an der Metall-Elektrolyt-Grenzschicht untersucht wurden. Im Folgenden werden diese Beobachtungen beschrieben und daraus die physikalische Bedeutung der fünften Schicht abgeleitet.

Bei diesen Messungen von [17, 19] und [18] wurde die Veränderung der Oberflächenplasmonenresonanz während einer kontinuierlichen Potentialänderung untersucht. Dabei wurden polykristalline Goldoberflächen, Einkristalle und Silberelektroden verwendet. Eine Verschiebung der Resonanzkurve durch adsorbierende Moleküle wurde durch die Verwendung von NaF-Lösungen als Elektrolyt vermieden.[18] Bei Potentialen negativ des pzc der Metalloberfläche ist die Verschiebung der Resonanzkurve klein bzw. nicht vorhanden. Bei Potentialen positiv des pzc findet eine deutliche Veränderung der Position und der Breite der Resonanzkurve statt. Diese Veränderungen resultieren aus dem Real- und Imaginäranteil der effektiven Dielektrizitätskonstante der Grenzschicht. Nur die optischen Konstanten des Metallfilms können zu einer Änderung des Imaginärteils beitragen, die restlichen Komponenten (Elektrolyt, elektrochemische Grenzschicht) führen ausschließlich zu einer Änderung des Realteils. Kolb *et al.* brachte aufgrund der durchgeführten Elektronenreflektivitätsmessungen den Vorschlag, dass die Oberflächenladung die Elektronendichte an der Metalloberfläche verändert.[17] Die Veränderungen der Elektronendichte und die daraus resultierende Verschiebung der Resonanzkurve kann mithilfe des Jellium-Modells [111] und dem McIntyre-Aspnes-Modell [112] nachvollzogen werden. Die verschiedenen Gruppen, die den Einfluss des angelegten Potentials auf die Plasmonenresonanzverschiebung untersuchten, [17–20, 106, 113, 114] kamen zu der Schlussfolgerung, dass die Änderung

der Elektronendichte an der Goldoberfläche einen Einfluss auf die optischen Konstanten der Goldoberflächenatome hat.

Für eine Realisierung dieser Erkenntnisse in einem optimierten Mehrphasenmodell für die Interpretation der gemessenen Resonanzkurven, müssen zwei grundlegende Aspekte geklärt werden. Wie verhält sich die Elektronendichte des Metalls an der Oberfläche und wie können dafür optische Konstanten berechnet werden.

4.4.1. Elektronendichte an der Metalloberfläche - Jellium Modell

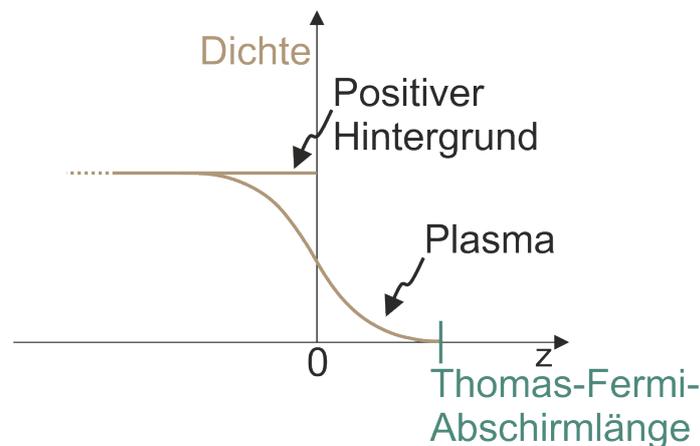


Abb. 4.8.: Schematische Darstellung des Jellium-Modells, adaptiert aus [111]

Das Metall wird als Gitter aus positiven Ionenrümpfen mit der Dichte N_+ und den frei beweglichen Leitungselektronen (Plasma) mit der Dichte N_- betrachtet. Diese Elektronen sind gleichmäßig im Volumen des Metalls verteilt. An der Oberfläche des Metalls fällt die Dichte N_+ von dem Wert der Volumenphase sprunghaft auf Null, während die Dichte der Elektronen N_- langsam im Bereich der Thomas-Fermi-Abschirmlänge l_{FT} abklingt.[115] Dieses Abklingverhalten der Elektronendichte in den Elektrolyten hinein ist in Abbildung 4.8 skizziert. Bei $z = 0$ ist die Grenzschicht zwischen dem Metall und dem Elektrolyten. Der positive Hintergrund hat eine konstante Dichte bis diese an der Grenze des Metalls zum Elektrolyten senkrecht auf Null abfällt. Die Dichte des Plasmas hat einen sigmoidalen Verlauf. Die Dichte des Plasmas verändert sich, wenn Ladungen z. B. Ionen aus einem angrenzenden Elektrolyten, in die Nähe der Grenzfläche kommen. Dazu wurden verschiedene Berechnungen durchgeführt.[116]

4.4.2. Berechnung der potentialabhängigen Dielektrizitätskonstante der Goldoberfläche

Während der Aufnahme eines Zyklovoltammogramms wird die Arbeitselektrode je nach Vorschubrichtung positiv oder negativ polarisiert. Dies führt zu einer Verringerung oder Erhöhung der Elektronendichte an der Grenzschicht der Elektrode mit dem Elektrolyten. Diese Verringerung bzw. Erhöhung der Elektronendichte N_- hat einen Einfluss auf die Plasmafrequenz ω_p , s. Formel 2.2, welche wiederum im Drude-Term der Dielektrizitätskonstante von Gold, s. Formel 2.19, berücksichtigt wird. Diese Änderung der optischen Konstanten an der Grenzschicht eines Metalls zu einem Elektrolyten wird im McIntyre-Aspnes-Modell berücksichtigt.[112, 117] Das Metall und der Elektrolyt werden jeweils als semi-infinite Schichten mit einer dünnen Zwischenschicht ($d \ll \lambda_0$) betrachtet. Diese Schicht hat eine Dielektrizitätskonstante ε_2 , die sich kontinuierlich von der Dielektrizitätskonstante ε_1 des Elektrolyten an die des Metalls ε_3 über die Dicke d anpasst. Der Verlauf der Dielektrizitätskonstante innerhalb der Grenzschicht ist in Abbildung 4.9 dargestellt.

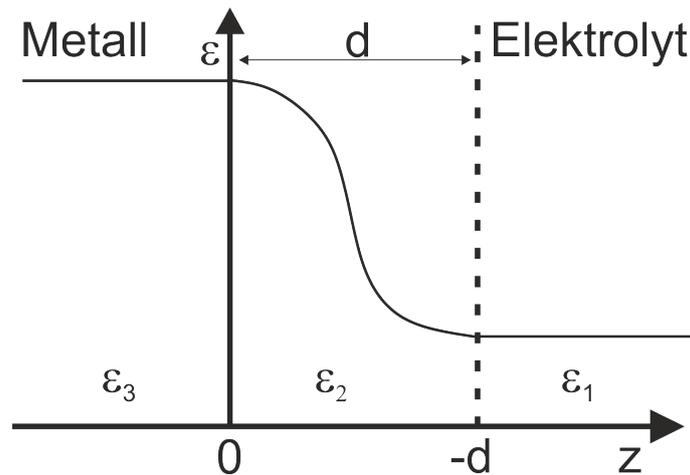


Abb. 4.9.: Schematische Darstellung des McIntyre-Aspnes-Modell, adaptiert aus [117]

$\langle \varepsilon \rangle$ im Übergangsbereich wird durch die Mittlung über die einzelnen lokalen Veränderungen $\varepsilon(z)$ erhalten.

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{d} \int_{-d}^0 \varepsilon(z) dz \quad (4.2)$$

Die Dielektrizitätskonstante des Metalls setzt sich aus einem Anteil der Intrabandübergänge der freien Elektronen ε_{3f} und aus einem Anteil der Interbandübergänge der gebundenen Elektronen ε_{3b} zusammen, s. Formel 4.3. In Formel 4.4 ist zusätzlich der Zusammenhang

der Dielektrizitätskonstante mit der Suszeptibilität gegeben.

$$\varepsilon_3 = \varepsilon_{3f} + \varepsilon_{3b} \quad (4.3)$$

$$\varepsilon = 1 + \sum \chi_i \quad (4.4)$$

Unter der Annahme, dass die Interbandübergänge durch das angelegte Feld ungestört bleiben, ergibt sich folgender Zusammenhang für die Änderung der Dielektrizitätskonstante

$$\langle \Delta\varepsilon \rangle = (\varepsilon_{3f} - 1) \frac{\Delta N_s}{d \cdot N} \quad (4.5)$$

Das Jellium-Modell zeigt, dass sich die Elektronendichte im Rahmen der Thomas-Fermi-Länge L_{TF} verändert. Daher wird für d der entsprechende Wert für Gold ($L_{TF} \approx 1,2\text{Å}$ [52]) verwendet. Die Elektronendichte N von Gold im Volumen lässt sich über die Plasmafrequenz berechnen. $\Delta N_s = -\Delta q$ entspricht der Oberflächenexzessladung und lässt sich aus dem Experiment ermitteln.

4.4.3. Anionenadsorption vs. Elektronendichteänderung

Bestimmt die Anionenadsorption oder die Elektronendichteänderung an der Oberfläche die Verschiebung der Resonanzkurve? Um diese Frage beantworten zu können, muss zuerst das Vierphasenmodell um eine Schicht erweitert werden. Das McIntyre-Aspnes-Modell zeigt, dass die Änderung der Elektronendichte von der durch Anionenadsorption bedingten Überschussladung abhängt. Diese Überschussladung entspricht der gemessenen Ladungsdichte bei Potentialen positiv des *pzc*. Die Ladungsdichte wird durch Integration der gemessenen Stromdichte während des CVs berechnet. Die Veränderung der Elektronendichte erfolgt an der Grenzschicht zwischen der Goldoberfläche und dem Elektrolyten und erstreckt sich über einen Bereich der Thomas-Fermi-Abschirmlänge des Goldes (ca. $1,2\text{Å}$ [52]). Die Elektronendichte beeinflusst die Plasmafrequenz, s. Formel 2.2 und somit die Dielektrizitätskonstante, s. Formel 4.3. Das heißt, die Goldoberfläche weist aufgrund der Erniedrigung der Elektronendichte eine andere Dielektrizitätskonstante im Vergleich zum Volumen auf. Aus dieser Feststellung wird die physikalische Bedeutung der zusätzlichen Schicht abgeleitet. Es wird eine Schicht für die Goldatome an der Oberfläche zwischen der Volumenphase des Goldes und der Doppelschicht eingeführt. Im Gegensatz zum sigmoidalen Verlauf der Elektronendichte im Grenzschichtbereich des Jellium-Modells wird

im Mehrphasenmodell die Elektronendichte homogen innerhalb einer $1,5 \text{ \AA}$ dicken Schicht verändert. Die Elektronendichte ändert sich potentialabhängig und damit ergibt sich eine potentialabhängige Dielektrizitätskonstante für die Goldoberfläche. Für die Berechnung der Dielektrizitätskonstante wird Gleichung 4.5 und 4.3 verwendet. Für die Berechnung von $\langle \Delta \epsilon \rangle$ wird die Elektronendichte $\Delta N = -\Delta q \cdot \frac{1}{e}$ und die Dicke $d = 1,5 \text{ \AA}$ benötigt. Der Drude-Term ϵ_{3f} und die Elektronendichte N des Goldfilms können mithilfe der Parameter aus Tabelle 2.1 bestimmt werden. Die potentialabhängige Dielektrizitätskonstante der Goldoberfläche führt dazu, dass die Resonanzkurven bei Potentialen positiv des *pzc* mit einem entsprechenden potentialabhängigen Fünfphasenmodell angepasst werden.

Die chronocoulometrischen Messungen von Lipkowski *et al.* ergeben eine Überschussladung von $\Delta q = 60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ für eine maximale Bedeckung der Goldoberfläche mit Sulfat und entsprechen somit etwa der Hälfte von der in dieser Arbeit ermittelte Ladung mit ca. $\Delta q = 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Wird die potentialabhängige Dielektrizitätskonstante für $\Delta q = 0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ am *pzc* bis $\Delta q = 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bei einem Potential von $E = 0,35 \text{ V}$ berechnet, ergibt sich für die hohen Ladungsdichten eine Dielektrizitätskonstante, welche keinen metallischen Charakter mehr aufweist. Außerdem kommt es zu einem Resonanzverhalten in der Minimumverschiebung. Aus diesem Grund wird die gemessene Ladung auf die von Lipkowski *et al.* normiert. Mit diesen Werten behält die Dielektrizitätskonstante ihren metallischen Charakter. Die Dielektrizitätskonstante $\epsilon(\Delta q) = \tilde{n}^2 = (n + ik)^2$ der Oberflächengoldatome variiert von $n = 0,1989 \dots 0,2777$ und $k = 3,4954 \dots 2,0312$. Der ermittelte Brechungsindex für die Adsorbatschicht mit dem Fünfphasenmodell für die Sulfatadsorption ist in Abbildung 4.10 gegen das Potential aufgetragen und wird in mit dem Ergebnis des Vierphasenmodells verglichen.

Beide Modelle zeigen einen kontinuierlichen Anstieg im Bereich II, während die rote Kurve einen Grenzwert im Bereich III anstrebt, steigt die schwarze Kurve weiter an. Die Absolutlage des Brechungsindex für die adsorbatsfreie Goldoberfläche wird von der eingeführten fünften Schicht nicht beeinflusst, d.h. die Werte sind immer noch größer als die von konzentrierter Schwefelsäure. Der Absolutwert des Brechungsindex ist von vielen Parametern abhängig und dadurch nicht eindeutig. Daher wird die Differenz des Brechungsindex zwischen dem Bereich III und I als Referenz für die Gültigkeit des Modells betrachtet. Wie zuvor erwähnt, sollte sich durch eine Abschätzung der Konzentration in der Grenzschicht aus den bekannten Strukturen für die sulfatfreie und die maximal mit Sulfat bedeckte Goldoberfläche der Brechungsindex um ca. $0,1 \text{ RIU}$ verändern. Eine Beschreibung der Resonanzkurve mit einem Vierphasenmodell ergab eine Brechungsindexänderung von $0,33 \text{ RIU}$. Nur durch die Berücksichtigung der Polarisierung der Goldoberfläche in einem Fünfphasenmodell sind die beobachteten Winkelverschie-

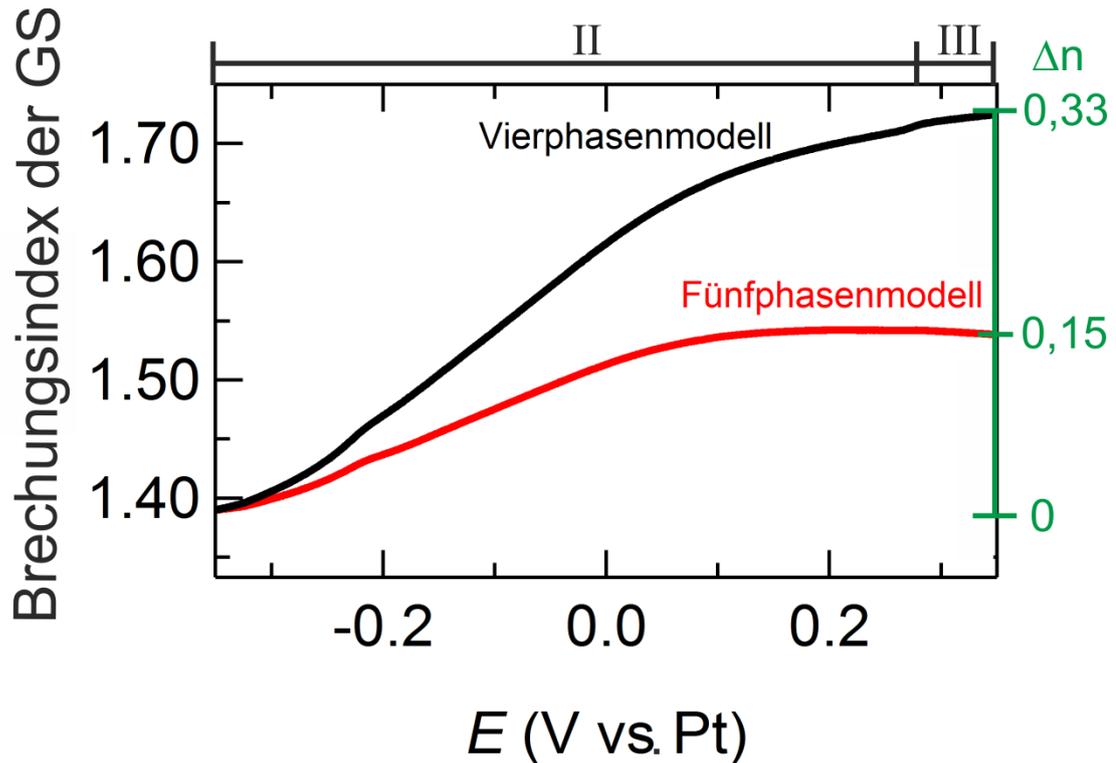


Abb. 4.10.: Vergleich des potentialabhängigen Brechungsindexes ermittelt mit einem Vierphasenmodell (**schwarz**) und einem Fünfphasenmodell (**rot**). In **grün** ist die Brechungsindexdifferenz zwischen der Adsorbatfreien und der maximal mit Sulfat bedeckten Goldoberfläche angegeben.

bungen erklärbar. Außerdem ergibt sich mit dem Fünfphasenmodell eine physikalisch nachvollziehbare Erklärung für die Brechungsindexänderung während der Sulfatadsorption, wenn diese mit der Konzentrationsänderung aus dem Modell verglichen wird.

4.5. Bestimmung der Oberflächenexzesskonzentration

Es gibt nur wenige Methoden, welche eine quantitative Bestimmung der Menge an Sulfat auf der Goldoberfläche während des vollständigen Adsorptionsprozess ermöglichen. Dazu zählen radioaktive Markierungsmessungen, Chronocoulometrie und spektroskopische Methoden, wie z. B. IR. [78, 88, 90] Mit STM und AFM ist dies nur bei Potentialen möglich, an denen eine geordnete Struktur vorliegt. Dies entspricht bei der Sulfatadsorption der $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ -Struktur bei maximaler Bedeckung von 0,2 ML.[9, 79, 92] Für die Charakterisierung der Menge an Sulfat an der Goldoberfläche wird die Oberflächenexzesskonzentration Γ betrachtet. Diese beschreibt ein Defizit bzw. Überschuss an Ionen an der Grenzschicht im Vergleich zu der Anzahl dieser Ionen in der Volumenphase.[118]

Bei der eSPR führt die An- bzw. Abreicherung von Ionen an der Oberfläche zu einer Veränderung der Oberflächenplasmonenresonanzkurve und ist daher eine geeignete Methode die potentialabhängige Änderung der Menge an (Hydrogen)Sulfat zu verfolgen. Das System aus der Halbzylinderlinse, dem Goldfilm, der Goldoberfläche, der elektrochemischen Doppelschicht und der Schwefelsäure wird als ein Fünfphasenmodell betrachtet. Durch die Anpassung des Fünfphasenmodells an die gemessenen Resonanzkurven während des Adsorptionsprozesse wird die potentialabhängige Änderung des Brechungsindex der elektrochemischen Grenzschicht ermittelt. In Kapitel 4.4 wird die elektrochemische Grenzschicht als eine Schicht mit einer definierten Dicke betrachtet und somit kann die Zunahme an (Hydrogen)Sulfat während des Adsorptionsprozesses als eine Konzentrationszunahme betrachtet werden. Nimmt in der elektrochemischen Doppelschicht während des Adsorptionsprozess die Konzentration zu, baut sich daher eine Differenz zu der Konzentration der verwendeten Schwefelsäure auf. Das führt zu der Annahme, dass die Änderung des Brechungsindex proportional zu der Änderung der Konzentration an der Oberfläche in einer Schicht mit definierter Dicke ist. Daraus ergibt sich, dass $\Delta\tilde{n} \cdot d$ proportional zur Oberflächenexzesskonzentration Γ sein muss.

In Abbildung 4.11 wird dieser Zusammenhang anhand der aus der Literatur bekannten Strukturen des Sulfats während des Adsorptionsprozesse verdeutlicht. Die Dicke der Schicht wird während des Adsorptionsprozesses konstant gehalten. Daher resultiert die Änderung der Oberflächenexzesskonzentration von Sulfat nur aus der Änderung des Brechungsindex. Die Oberflächenexzesskonzentration Γ_{Modell} ist Null, wenn der Brechungsindex der elektrochemischen Grenzschicht dem der verwendeten Schwefelsäure entspricht ($\tilde{n}_4 = \tilde{n}_5$). Anhand dieser Strukturen können Konzentrationen für die adsorbatfreie ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) und maximal bedeckte Oberfläche ($c = 15,4 \text{ mol/L}$) berechnet und aus der Literatur [71] die entsprechenden Brechungsindizes ermittelt werden. Diese Werte

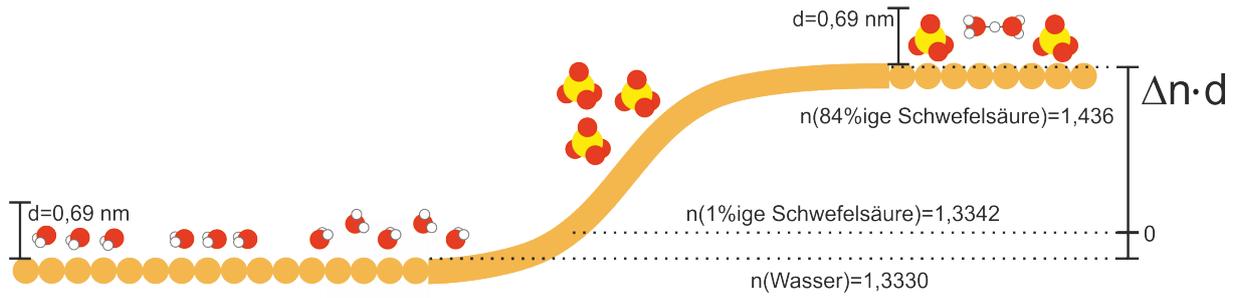


Abb. 4.11.: Veranschaulichung der Zunahme der Oberflächenexzesskonzentration von Sulfat mit dem Potential, wenn das Produkt aus dem Brechungsindex mit der konstanten Schichtdicke betrachtet wird.

sind in Abbildung 4.11 den jeweiligen Strukturen zugeordnet. Die Oberflächenexzesskonzentration betrachtet die Anzahl an Teilchen pro Fläche. Daher wird für die Berechnung von Γ_{Modell} die Konzentration anstatt der Brechungsindex verwendet, s. Formel 4.6.

$$\begin{aligned}
 \Gamma_{\text{Modell}}(\text{Ionen}/\text{cm}^2) &\hat{=} \Delta\tilde{n} \cdot d \hat{=} \Delta c \cdot d \cdot N_A \\
 &= 15,3 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot 6,9 \cdot 10^{-9} \text{ dm} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} \\
 &= 6,3 \cdot 10^{16} \frac{\text{Ionen}}{\text{dm}^2} \\
 &= 6,3 \cdot 10^{14} \frac{\text{Ionen}}{\text{cm}^2}
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

Für die maximal mit Sulfat bedeckte Oberfläche ergibt sich somit eine Oberflächenexzesskonzentration von $\Gamma_{\text{Modell}} = 6,3 \cdot 10^{14} \text{ Ionen}/\text{cm}^2$. Dieser Wert ist etwa doppelt so groß wie die chronocoulometrisch bestimmte max. Oberflächenexzesskonzentration an Sulfat $\Gamma_{\text{Lit.}} = 2,8 \cdot 10^{14} \text{ Ionen}/\text{cm}^2$. [78] Bei der Chronocoulometrie wird davon ausgegangen, dass jedes Teilchen, das in die elektrochemische Doppelschicht eintritt, entsprechend seiner Ladung eine Bildladung an der Elektrodenoberfläche erzeugt und diese zu einem Stromfluss im äußeren Stromkreis führt. Daraus kann die Ladungsdichte und somit die Oberflächenexzesskonzentration bestimmt werden. Diese Bestimmung erfolgt ohne ein zugrundeliegendes Modell.

Der Grund für den Unterschied der beiden Werte der Oberflächenexzesskonzentration, soll durch einen Vergleich der Konzentrationen beider Methoden für die maximale Bedeckung an Sulfat auf Gold ermittelt werden. Anhand einer Rückrechnung kann aus der Oberflächenexzesskonzentration von Sulfat von Lipkowski *et al.* die Konzentration für eine $6,9 \text{ \AA}$ dicke Schicht berechnet werden. Aus $\Delta c = \Gamma/d$ folgt eine 48%ige Schwefelsäure mit einem Brechungsindex von $\tilde{n} = 1,3759$ [71] für eine Bedeckung von 0,2 ML Sulfat auf Gold. Mit diesem Brechungsindex für die $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ -Struktur würde sich für das Modell eine

Brechungsindexdifferenz von 0,04 RIU ergeben. Dieser geringe Brechungsindexunterschied zwischen der adsorbatfreien und maximal bedeckten Goldoberfläche kann außerdem nicht mit den experimentell bestimmten Verschiebungen erklärt werden. Eine höhere Konzentration aus $\Gamma_{\text{Lit.}}$ kann nur erhalten werden, wenn die Schichtdicke reduziert wird. Wird der kleinste realistische Wert von 3 \AA (ca. ein Wassermolekül) für die Grenzschicht angenommen, kann die Oberflächenexzesskonzentration von Sulfat $\Gamma_{\text{Lit.}}$ von Lipkowski *et al.* mit einer 84%ige Schwefelsäure in der Grenzschicht gleichgesetzt werden. Mit einer Schichtdicke von 3 \AA ergibt sich für das Modell eine Oberflächenexzesskonzentration für Sulfat Γ_{Modell} von $2,76 \cdot 10^{14}$ Ionen/cm². Für diese Schichtdicke würde der mithilfe des Modells bestimmte Oberflächenexzess mit dem aus der Literatur übereinstimmen.

Wird diese Schichtdicke von 3 \AA für die elektrochemische Grenzschicht im Fünfphasenmodell verwendet, ergibt sich eine deutlich größere Brechungsindexdifferenz zwischen dem Potential der adsorbatfreien und dem mit einer Bedeckung von 0,2 ML Sulfat. Wie gezeigt werden kann, ist die Oberflächenexzesskonzentration von der Änderung des Brechungsindexes abhängig. Daher würde sich für die experimentell bestimmte Oberflächenexzesskonzentration Γ_{exp} ein größerer Wert ergeben, als für die Schicht mit einer Dicke von $6,9 \text{ \AA}$. Eventuell ist die Konzentration (84%ige) im Modell für die maximal mit Sulfat bedeckte Konzentration überschätzt, obwohl die Konzentration (48%ige) für eine $6,9 \text{ \AA}$ dicke Schicht aus den chronocoulometrischen Daten aufgrund der Brechungsindexdifferenz zu klein erscheint. Für diesen deutlich geringeren Brechungsindexunterschied müsste eine dickere Schicht im Fünfphasenmodell verwendet werden. In Tabelle 4.4 sind die Oberflächenexzesskonzentrationen aus der Literatur, dem Modell und aus vier verschiedenen Experimenten zusammengefasst.

Szenario	Schichtdicke d (nm)	Γ ($\times 10^{14}$ Ionen/cm ²)
Literatur [78]	-	2,8
Strukturmodell	0,69	6,3
Strukturmodell	0,30	2,8
Experiment 1	0,69	5,7
Experiment 2	0,69	4,8
Experiment 3	0,69	4,4
Experiment 4	0,69	5,4

Tab. 4.4.: Es werden verschiedene Oberflächenexzesskonzentrationen für die maximal mit Sulfat bedeckte Goldoberfläche mit dem Wert aus der Literatur [78] verglichen. Zum einen wurden die Oberflächenexzesskonzentrationen aus einem Strukturmodell für zwei unterschiedliche Schichtdicken und zum anderen mithilfe des Fünfphasenmodells aus vier verschiedenen Messtagen bestimmt.

Dieser signifikante Unterschied von Γ_{exp} zu Γ_{Lit} zeigt auf, dass es Aspekte gibt, die mit diesem Mehrphasenmodell nur unzureichend beschrieben werden können. Da die Oberflächenstruktur bei dünnen Goldfilmen variiert, kann es zu Bereichen mit unterschiedlicher Bedeckung kommen. Außerdem wird eine homogene Verteilung innerhalb der Schicht und eine Stufenfunktion für den Übergang zur nächsten Schicht angenommen. Wird das Doppelschichtmodell von Stern betrachtet, zeigt dies eine starre Schicht die in eine diffuse Schicht übergeht.[119] Daher wäre es sinnvoller anstatt einer finiten Phase für die Doppelschicht einen kontinuierlichen Übergang in die Volumenphase anzunehmen. Das kann durch eine Erweiterung mit mehreren dünnen Schichten des Fünfphasenmodells geschehen.[24] Die Beschreibung dieser zusätzlichen Schichten kann aufgrund mangelnder Informationen zu den einzelnen Dicken oder der Struktur der Moleküle in diesen Schichten schwierig werden. Diese Problematik konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig geklärt werden.

4.6. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse der Untersuchung der Sulfatadsorption aus 0,1 M Schwefelsäure auf Au(111) durch die Kombination der Zyklovoltammetrie und der Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie vorgestellt. Die Ergebnisse unterscheiden sich sowohl im CV als auch in der Größe der Winkelverschiebung von denen aus der Arbeit von A. E. Timm[42, 59]. Als Ursache wurde die Verunreinigung der Goldoberfläche mit der Immersionsflüssigkeit (Diiodmethan) identifiziert. Die in dieser Arbeit unter Verwendung einer optimierten elektrochemischen Zelle erhaltenen CVs zeigen die drei charakteristischen pseudo-kapazitiven Peaks in der Stromdichte, welche eine saubere 111-textuierte Goldoberfläche identifizieren. Die Verschiebung des SPR-Winkels von einer adsorbatfreien bis zu einer maximal an Sulfat bedeckten Goldoberfläche beträgt ca. $\phi_{min} = 0,140^\circ$. Die Verschiebung zeigt den identischen Verlauf für den umgekehrten Prozess. In dem potentialabhängigen Verlauf der Winkelverschiebung fallen zwei deutliche Änderungen in der Steigung auf, die zusätzlich eine Hysterese zwischen der Adsorption und Desorption aufweisen. Diese liegen im Potentialbereich der Aufhebung der Rekonstruktion der Goldoberfläche und der Ausbildung der geordneten Adsorbatstruktur. Dieser Zusammenhang der Änderung der Winkelverschiebung und den pseudo-kapazitiven Peaks im CV kann durch die Auftragung von $d\phi/dt$ und $d\sigma/dt$ gegen das Potential direkt gesehen werden. Dabei entspricht $d\phi/dt$ der Geschwindigkeit mit der sich der SPR-Winkel ändert und $d\sigma/dt$ der Stromdichte. Aus diesem Vergleich ergibt sich eine zur Ladungsdichte proportionale Winkelverschiebung.

Für die Beschreibung der gemessenen Resonanzkurven wurde zunächst ein Vierphasenmodell gewählt. Dieses berücksichtigt die Halbzylinderlinse, den 50 nm dünnen Goldfilm, die elektrochemische Grenzschicht und die 0,1 M Schwefelsäure. Unter der Vorgabe der Dicke der zu untersuchenden elektrochemischen Doppelschicht, ergibt sich als einzig freier Parameter der Brechungsindex dieser Schicht. Dieser ermittelte Brechungsindex ist für die maximal bedeckte Goldoberfläche physikalisch nicht sinnvoll, da dieser deutlich größer als der Brechungsindex einer konzentrierten Schwefelsäure ist und somit auf Moleküle mit einer hohen Polarisierbarkeit hinweist, welche in der Lösung nicht vorhanden sind. Daher wurde der Einfluss der einzelnen Parameter, welche zur Beschreibung der einzelnen Schichten des Vierphasenmodells verwendet worden sind, auf die Absolutlage des Brechungsindex bzw. die Brechungsindexdifferenz zwischen der adsorbatfreien und maximal mit Sulfat bedeckten Goldoberfläche untersucht. Die Optimierung der einzelnen Parameter hat nicht zu einem physikalisch sinnvolleren Brechungsindex für die Adsorbat-schicht geführt. Erst die Erweiterung auf ein Fünfphasenmodell, welches die Polarisierung der Goldoberfläche berücksichtigt, führt zu einer physikalisch sinnvollen Brechungsindex.

Dafür wurde eine Schicht eingeführt, die die potentialabhängige Änderung der Dielektrizitätskonstante beinhaltet.

Die Validierung der beiden verwendeten Mehrphasenmodelle erfolgt anhand eines Modells, welches aus den Strukturinformationen aus der Literatur entwickelt wurde. Die elektrochemische Grenzschicht wird als eine Schicht mit einer definierten Dicke betrachtet. Diese Schicht besteht nur aus Sulfat und Wasser. Daher führt eine Zunahme an Sulfationen in dieser Schicht zu einer Konzentrationserhöhung, welche proportional zu einer Brechungsindexerhöhung ist. Dieses Modell erinnert an das Prinzip der Oberflächenexzesskonzentration, bei der ein Defizit bzw. Überschuss an Ionen im Vergleich zur Volumenphase berücksichtigt wird. Das bedeutet die Änderung des Brechungsindex multipliziert mit der Schichtdicke ist proportional zur Oberflächenexzesskonzentration. Der Vergleich der aus der Chronocoulometrie bestimmten Oberflächenexzesskonzentration von Sulfat auf Au(111) mit der aus dem Experiment zeigt, dass die experimentell bestimmte Oberflächenexzesskonzentration doppelt so groß ist.

Daher scheint das Fünfphasenmodell nicht ausreichend zu sein und die Eindringtiefe von mehreren Hundert Nanometern der evaneszenten Welle muss durch Hinzufügen weiterer Schichten berücksichtigt werden. Aufgrund der fehlenden Information über die Zusammensetzung und die Dicke ist diese Beschreibung spekulativ. Eine weitere Möglichkeit wäre die vorgegebene Dicke der Adsorbatstruktur zu vergrößern und einen effektiven Brechungsindex zu betrachten.

Dieses vermeintlich einfache System der Sulfatadsorption ist durch den Einfluss der Adsorption und der Polarisierung der Goldoberfläche auf die Verschiebung der Resonanzkurve komplexer als zunächst vermutet und die Interpretation der Zusammensetzung der elektrochemischen Doppelschicht ist nur unter Berücksichtigung der Änderung der optischen Eigenschaften der Goldoberfläche in einem Fünfphasenmodell möglich.

5. Phasenübergang von Natriumdodecylsulfat-Adsorbatstrukturen an Goldoberflächen

5.1. Einleitung

Natriumdodecylsulfat (SDS, *engl.: sodium dodecyl sulfate*) ist ein anionisches Tensid. Dieses Molekül setzt sich aus einer hydrophilen Sulfatkopfguppe und einer hydrophoben Alkylkette zusammen und ist somit amphiphil.

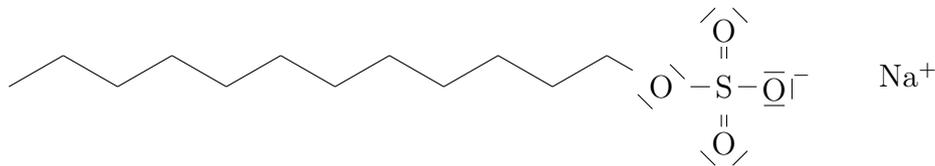


Abb. 5.1.: Strukturformel des Natriumdodecylsulfats

In wässrigen Lösungen neigen diese amphiphilen Moleküle ab einer bestimmten Konzentration dazu, Mizellen zu bilden. Diese Konzentration wird als kritische Mizellenbildungskonzentration (*cmc, engl.: critical micell concentration*) bezeichnet und hängt von dem jeweiligen Tensid und der Ionenstärke der Lösung ab.[120, 121] Der Übergang von Monomeren in eine mizellare Struktur kann anhand der Oberflächenspannung identifiziert werden.[122] Für SDS in Wasser ist die $cmc = 8,3 \pm 0,1$ mM.[123] Durch die Bildung der Mizellen wird der Kontakt der hydrophoben Alkylkette mit der wässrigen Umgebung reduziert. Dieses Verhalten ist nicht nur in Lösung, sondern auch an flüssig-flüssig, flüssig-gasförmig und flüssig-fest Grenzflächen zu beobachten. Im Folgenden werden die bisherigen Erkenntnisse zu der Oberflächenaggregatbildung von SDS an flüssig-fest Grenzflächen vorgestellt.

1966 wurde von Somasundaran und Fuerstenau [124] ein Mechanismus zur Adsorption von Tensiden an der Aluminium-Wasser Grenzschicht vorgeschlagen. Trotzdem gab es bis Ende der 90iger Jahre viele phänomenologischen Beschreibungen der Adsorption von anionischen Tensiden und deren Mizellenbildung an verschiedenen Elektrodenmaterialien, ohne auf die molekulare Struktur weiter einzugehen. Hauptsächlich wurden diese Prozesse an Quecksilberelektroden [123, 125], aber auch an Platin [120], Graphit[121] und

Gold [126] untersucht. Dabei lag der Schwerpunkt auf der Bestimmung der differentiellen Kapazität dieses Systems. Der potentialabhängige Verlauf zeigt je zwei Peaks im anodischen und kathodischen Durchlauf des untersuchten Potentialbereichs. Die Peaks bei niedrigeren Potentialen entsprechen der Bildung von Mizellen an der Oberfläche und die bei positiveren Potentialen entstehen durch die Ausbildung einer Monolage an Tensiden an der Oberfläche. Mit AFM-Messungen von SDS auf Graphit wurden die ersten molekularen Untersuchungen der verschiedenen Aggregate durchgeführt und der Einfluss von co-adsorbierenden Dodecanol-Molekülen auf die Struktur dieser Oberflächenaggregate angeschaut.[121]

Eine ausführliche Studie der potentialgesteuerten Adsorption von Dodecylsulfat-Ionen auf Au(111) wurde von Burgess *et al.* durchgeführt.[122, 127, 128] Mithilfe von AFM- und STM-Messungen konnte ein bis dahin noch unbestimmter Phasenübergang der SDS Adsorbatstruktur ausgehend von einer hemizyklischen Struktur ($-0,2 \text{ V} < E < 0,2 \text{ V}$ vs. SCE) in eine kondensierte Monolage ($E > 0,45 \text{ V}$ vs. SCE) identifiziert werden. Damit wurde die vorgeschlagene Theorie von Nikitas *et al.* und die ersten AFM-Messungen [121, 129] bestätigt. Messungen der differentiellen Kapazität und der Ladungsdichte sind mit diesen Vorstellungen in Übereinstimmung.[122, 127]

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich folgendes Modell, welches in Abbildungen 5.2 skizziert ist.

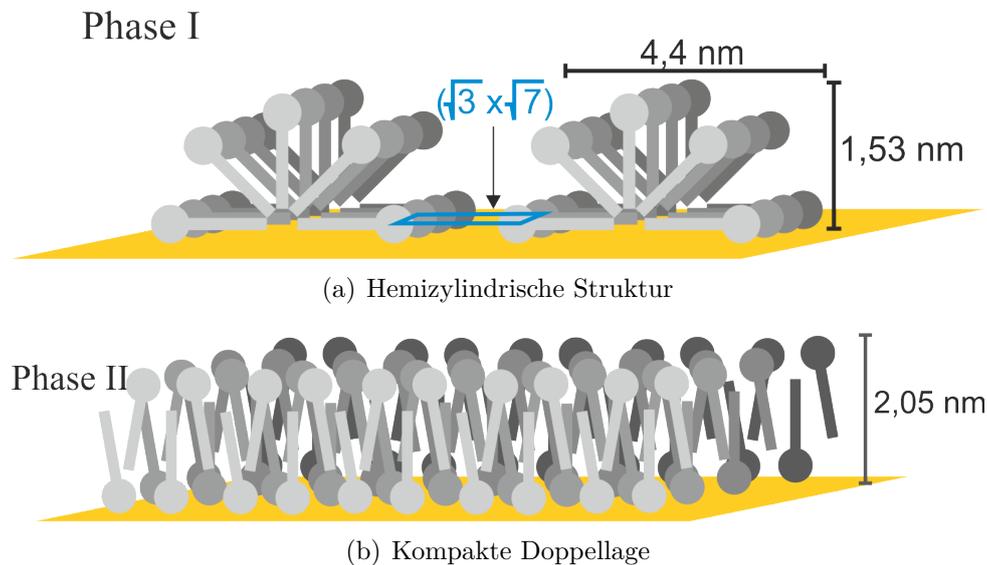


Abb. 5.2.: 3D-Darstellungen der hemizylindrischen Struktur und der kompakten Struktur der Oberflächenaggregate des SDS auf Au(111), adaptiert von [128].

Die kapazitiven Untersuchungen in [127] haben ergeben, dass die Adsorption von Dodecylsulfat-Ionen (DS^-) auf Gold ab einem Potential von $E = -400$ mV vs. SCE einsetzt. Wird das Potential in positive Richtung verändert, bilden sich innerhalb von Domänen parallel ausgerichtete Streifen aus, welche einen halbrunden Querschnitt aufweisen.[127, 128] Der Querschnitt des Hemizylinders besteht aus fünf DS^- -Molekülen, deren Alkylkette nach innen und die polaren Sulfatköpfe nach außen gerichtet sind, s. Abbildung 5.2 a).[122] Die Sulfatgruppen der flach liegenden DS^- -Moleküle sind mit den entsprechenden Sulfatgruppen benachbarter Hemizylinder über die aus der Sulfatadsorption bei maximaler Bedeckung bekannten $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ -Struktur [9, 81] stabilisiert und somit in ihrer Position fixiert.[127] Die restlichen drei Moleküle des Querschnitts sind relativ mobil.[127] Anhand von Neutronenreflektionsmessungen wurde eine Schichtdicke von 13,6 bis 15,3 Å für die hemizylindrische Phase bestimmt.[122] Die Triebkraft für die Bildung dieser Oberflächenaggregate ist die Reduzierung der Kontaktfläche der hydrophoben Alkylkette mit der wässrigen Lösung.[121]

Bei weiterer Erhöhung des Potentials findet bei $E = 400$ mV vs. SCE eine Phasenumwandlung in eine kompakte Struktur statt, s. Abbildung 5.2 b).[122, 127, 128] Anhand von Untersuchungen des Phasenübergangs mit der elektrochemischen Mikrokalorimetrie konnte gezeigt werden, dass diese Umwandlung entropiegetrieben ist.[130, 131] Während des Phasenübergangs verdoppelt sich die Oberflächenexzesskonzentration der DS^- -Moleküle einer 0,33 mM SDS-Lösung von $4,0 \cdot 10^{-10}$ mol/cm² auf $8,1 \cdot 10^{-10}$ mol/cm². [122] Bei der Ausbildung der kompakten Doppellage richtet sich die eine Hälfte der DS^- -Moleküle mit den Sulfatgruppen in Richtung der positiven Goldelektrode und die andere mit der Sulfatgruppe in Richtung der Lösung.[122] Neutronenreflektionsmessungen ergaben eine Schichtdicke von 19,8 bis 21,3 Å. Das vollständig gestreckte SDS-Molekül ist etwa 19,8 Å lang und daher wurde von Burgess *et al.* angenommen, dass sich eine Doppellage mit ineinander verschränkten Dodecylsulfat-Ionen ausbildet.[122] Diese kompakte Doppellage ist durch van-der-Waals-Kräfte zwischen den Alkylketten der in entgegengesetzten Richtung orientierten Dodecylsulfat-Ionen stabilisiert.[122] Anhand der Neigung der Sulfatgruppen, welche mit IR-Messungen ermittelt wurde, wird davon ausgegangen, dass die kompakte Doppellage ungeordnet ist und die Alkylketten in einem „geschmolzenen“ Zustand vorliegen.[132] Die Vermutung, dass in der kondensierten Phase Wasser in den Zwischenräumen eingelagert ist [122], wurde anhand von SEIRAS-Messungen ausgeschlossen. Diese Messungen zeigten, dass nur der Potentialbereich von Phase I wasserreich ist. [133]

Der Phasenübergang des SDS von einer hemizylindrischen Oberflächenstruktur in eine kompakte Doppellage wurde in Vorgängerarbeiten elektrochemisch in Kombination mit der Mikrokalorimetrie [130, 131] und der SPR-Spektroskopie [42] untersucht. In dieser

Arbeit werden die Ergebnisse der eSPR-Untersuchung reproduziert werden, um einen Einfluss des Diiodmethans auszuschließen. Außerdem werden Vergleichsmessungen zweier SDS-Lösung durchgeführt, die zum einen eine Konzentration unterhalb der kritischen Mizellenkonzentration und zum anderen eine Konzentration größer der cmc hat. Der Schwerpunkt dieses Kapitels liegt in der Interpretation der Ergebnisse und der Weiterführung der zeitabhängigen Untersuchungen.

5.2. Plasmonenresonanz-Verschiebung während des Phasenübergangs des SDS auf Au(111)

Für die Charakterisierung des Phasenübergangs von einer hemizylindrischen Struktur (Phase I) in eine kompakte Struktur (Phase II) werden jeweils eine Lösung unterhalb und oberhalb der cmc elektrochemisch auf Au(111) untersucht. Die kritische Mizellenkonzentration einer Natriumdodecylsulfat-Lösung in Wasser bei 26°C ist $c_{cmc}(SDS) = 8,3 \pm 0,1$ mM.[123] In Abbildung 5.3 a) ist ein Zyklovoltammogramm einer 16 mM SDS-Lösung ($c > cmc$) dargestellt.

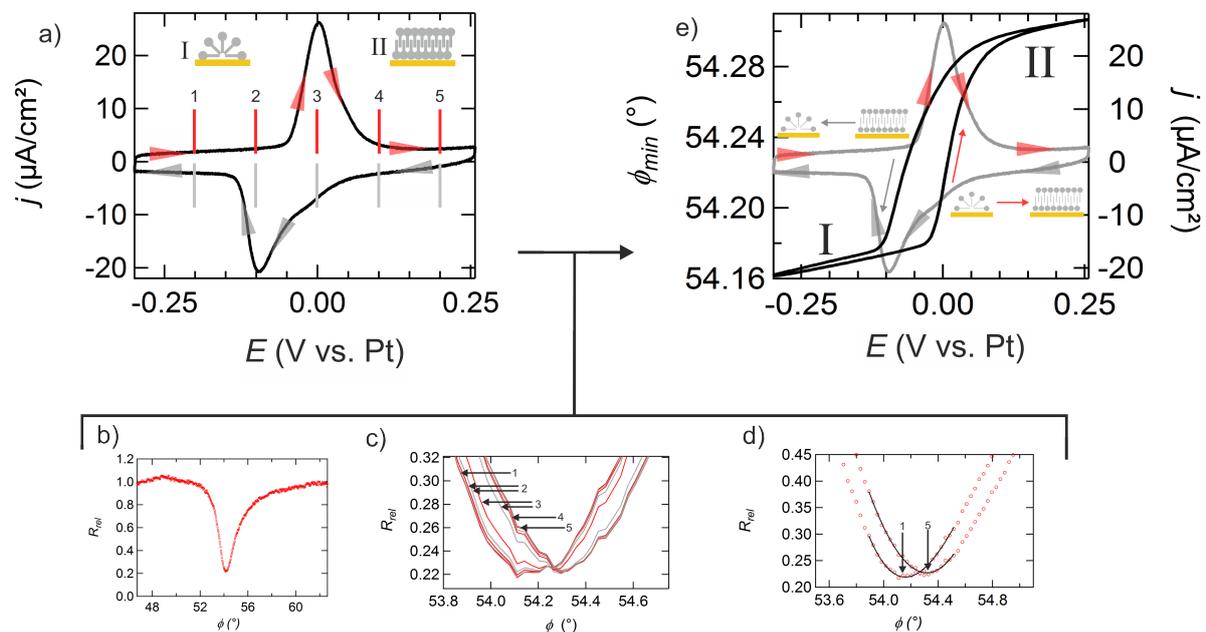


Abb. 5.3.: a) Zyklovoltammogramm einer 16 mM SDS-Lösung auf Au(111). Scangeschwindigkeit: 50 mV/s, Aufnahme rate (100:10). b) Normierte Resonanzkurve (rot) der Au-SDS-Grenzschicht. c) Resonanzkurven der Punkte 1 - 5 aus a). d) Phänomenologische Beschreibung des Resonanzminimums der Kurven am Punkt 1 und 5. e) Verschiebung des SPR-Winkels mit dem Potential. Die roten und grauen Pfeile markieren die Richtung der Potentialänderung.

Das Potential wird kontinuierlich mit 50 mV/s zwischen $-0,30$ V und $+0,25$ V verändert. Das CV zeigt ein reversibles Peakpaar mit einer Verschiebung im Potential von 100 mV zwischen den Peakspitzen im anodischen und kathodischen Strom.

In-situ wurde die Oberflächenplasmonenresonanz untersucht, welche ihre Position und Form im Minimum während des Phasenübergangs ändert, s. Abbildung 5.3 c). Mithilfe der phänomenologischen Beschreibung, s. Kapitel 3.6.3 auf Seite 39, kann das potentialabhängige Minimum ermittelt und in Abbildung 5.3 e) gegen das entsprechende Potential aufgetragen werden. Während des Übergangs von Phase I in II (roter Pfeil) verschiebt sich innerhalb des Potentialbereichs des CVs der SPR-Winkel von $\phi = 54,16^\circ$ ausgehend um ca. $0,150^\circ$ zu größeren Winkeln. Im Potentialbereich von -300 mV bis -30 mV, in dem sich die Dodecylsulfatmoleküle in einer hemizylindrischen Struktur an der Oberfläche anordnen, erfolgt eine geringe Verschiebung der SPR-Kurve. Innerhalb der nächsten 130 mV findet während des Phasenübergangs eine Verschiebung des SPR-Winkels von $0,100^\circ$ statt. Das Potential, an dem der deutliche Anstieg des SPR-Winkels erfolgt, entspricht der Hälfte der rechten Flanke des anodischen Peaks im CV. Die maximale Stromdichte wird bei einem Potential von $E = 0$ mV erreicht. Dies entspricht einem Winkel von $\phi = 54,217^\circ$. Das bedeutet, dass beim Peakmaximum bereits 30% der Verschiebung erfolgt ist. Im Bereich der ausgebildeten Phase II ist der Winkelzuwachs nur gering. Zwischen der Bildung und Auflösung der kompakten Struktur ist sowohl im CV als auch in der Winkelverschiebung eine Hysterese zu beobachten. Die Abhängigkeit der Größe der Hysterese von der Scangeschwindigkeit deutet auf eine kinetische Hemmung des Prozesses hin. Die potentialabhängigen Winkelverschiebungen während den *in-situ* Untersuchungen einer SDS-Lösung unterhalb der *cmc* weisen größere Unterschiede in den Verschiebung von Experiment zu Experiment im Vergleich zu denen der Lösungen mit $c > cmc$ auf. In dieser Arbeit wurde das SDS verwendet, wie es geliefert wurde, daher könnte die Ursache für die unterschiedlichen Winkellagen der kompakten Phase das Dodecanol sein. Dieses tritt als Nebenprodukt bei der Herstellung und als Hydrolyseprodukt des SDS in Lösung auf. Werden Lösungen oberhalb der *cmc* verwendet, löst sich das Dodecanol in den Mizellen der Lösung.[121] Bei SDS-Lösungen unterhalb der *cmc* ist dies nicht möglich, daher wird das vorliegende Dodecanol mit in die Oberflächenaggregate eingebaut.[121, 134] Das Dodecanol hat einen kleineren Brechungsindex ($n=1,44$ [135]) als kristallines SDS ($n=1,46$ [136]) und reduziert somit den effektiven Brechungsindex der elektrochemischen Grenzschicht. Variiert der Anteil des Dodecanols in den gebildeten Oberflächenaggregaten und somit der effektive Brechungsindex kann dies zu unterschiedlichen Winkellagen der SPR-Kurve führen. Untersuchungen von umkristallisiertem SDS auf elektroaktiven SAMs ergaben eine Abhängigkeit der Winkelverschiebung von der Konzentration.[137] Als Grund dafür wurde die Änderung der Form des Oberflächenaggregats vermutet.

Die Messungen in Abbildung 5.3 bestätigen die Trends, die bereits mit dem Vorgängerspektrometer [42] für dieses System gemessen wurden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Verunreinigungen mit Diiodmethan keinen Einfluss auf die Verschiebung der Resonanzkurve hat. Mit der neuen Präzision in der Winkelzuordnung und der Aufnahme vollständiger Resonanzprofile ist es nun möglich, mit einem Mehrphasenmodell im Hinblick auf die Modellvorstellungen von Burgess *et al.* die Veränderung der Resonanzkurven zu interpretieren.

5.3. Quantifizierung des Brechungsindex während des Phasenübergangs

Wie im Kapitel zuvor beschrieben ist, wird eine Verschiebung des SPR-Winkels während der Umwandlung von einer hemizylindrischen in eine kompakte Struktur zu größeren Winkeln beobachtet. Für die Interpretation der Verschiebung im untersuchten Potentialbereich wird ein Vierphasenmodell verwendet, welches die Halbzyylinderlinse, den Goldfilm, die elektrochemische Grenzschicht und die SDS-Lösung berücksichtigt. Die Beschreibung der einzelnen Schichten erfolgt mit den Parametern aus Tabelle 5.1. Für die Schicht 1 und 2 werden die gleichen Parameter wie in Kapitel 4 verwendet. Der Brechungsindex der SDS-Lösung wird mithilfe eines Abbe-Refraktometers bestimmt. Für die Dicke der zu untersuchenden elektrochemischen Grenzschicht wird der Wert der kompakten Struktur aus [122] verwendet.

j	Phase	$\text{Re}(\tilde{n}_j)$	$\text{Im}(\tilde{n}_j)$	d_j
1	Halbzyylinderlinse SF11	1,7844	0	semi-infini
2	Au Volumen	0,1989	3,4954	49 nm
3	Oberflächenaggregat	?	0	20,5 Å
4	16 mM SDS	1,3332	0	semi-infini

Tab. 5.1.: Parameter für das Vierphasenmodell zur Beschreibung der Resonanzkurven während des Phasenübergangs von SDS. Brechungsindizes bestimmt bei $\lambda = 589 \text{ nm}$, $T = 20^\circ\text{C}$.

In Abbildung 5.4 a) ist in rot eine normierte Resonanzkurve dargestellt, auf die das Vierphasenmodell angewendet worden ist. In Abbildung 5.4 b) ist der potentialabhängige Brechungsindex aufgetragen, der sich aus der Anpassung des Vierphasenmodells an die einzelnen Resonanzkurven ergibt (schwarze Kurve). Analog zur Sulfatadsorption wird für den Phasenübergang zusätzlich ein Fünfphasenmodell betrachtet, welches die Verschiebung der Resonanzkurve bedingt durch die Polarisierung der Oberfläche bei Po-

tentialen positiv des pzc berücksichtigt. Der ermittelte Brechungsindex ist zusätzlich in Abbildung 5.4 b) dargestellt (rote Kurve). Im Folgenden wird die Wahl des Potentialbereichs, in dem die Änderung der optischen Konstanten der Goldoberfläche berücksichtigt wird, erläutert. Der Phasenübergang beginnt bei einem Potential von $E = -0,08$ V vs.

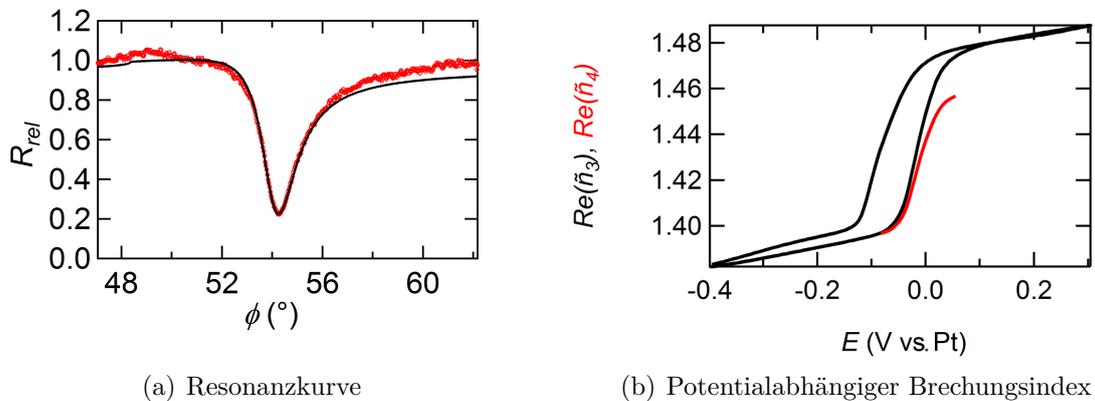


Abb. 5.4.: In a) ist eine normierte Plasmonenresonanzkurve (**rot**) und eine mit dem Abelès-Matrizenformalismus im Bereich von Pixel 210 bis 240 angepasste Kurve (**schwarz**) dargestellt. Mithilfe der Anpassung eines Vierphasenmodells mit den Parametern aus Tabelle 5.1 kann der Brechungsindex der Phase 3 berechnet werden, welcher potentialabhängig (**schwarze Kurve**) in Abbildung 5.4 b) aufgetragen ist. Die **rote** Kurve im Bereich von $-0,08 - 0,06$ V beschreibt den mit dem Fünfphasenmodell ermittelten Brechungsindex.

Pt und dieses ist somit positiv des Nullladungspotentials, welches sich für die beiden Oberflächenaggregate unterscheidet.[122] Burgess *et al.* untersuchen die potentialabhängigen Adsorptionsprozesse von SDS in Lösungen im Konzentrationsbereich von 0,01 bis 0,33 mM in 0,05 mM $KClO_4$ auf Au(111) mit der Chronocoulometrie. In [122] konnte für das pzc der SDS-Lösungen gezeigt werden, dass sich dieses relativ zu dem pzc des Goldes in Perchloratlösung zu negativeren Potentialen verschiebt und dass diese Verschiebung von der Struktur des Oberflächenaggregats abhängt. Somit ist für die Anwendung des Fünfphasenmodells kein definiertes Potential vorhanden, von dem aus eine absolute Änderung der Überschussladung betrachtet werden kann. Aus diesem Grund wird die relative Änderung der Ladungsdichte während des Phasenübergangs als Bereich für die Anpassung der Resonanzkurven mit einem Fünfphasenmodell gewählt.

Während des Phasenübergangs wird durch die Adsorption weiterer DS^- -Moleküle die Elektronendichte an der Goldoberfläche reduziert und somit ändert sich die Dielektrizitätskonstante der Goldoberfläche. Die Ladungsdichte während des Phasenübergangs ist aus [127] bekannt. Daher werden die optischen Eigenschaften der Goldoberfläche im Potentialbereich des Phasenübergangs auf die chronocoulometrisch bestimmte Überschussladung von $25 \mu C/cm^2$ während dieses Prozesses angepasst. In einer $1,5 \text{ \AA}$ dünnen

Goldschicht, welche den Goldoberflächenatomen an der Grenzschicht Metall-Elektrolyt entspricht, werden im Potentialbereich des Phasenübergangs die Dielektrizitätskonstante entsprechend der Überschussladung berechnet. Es ergibt sich mit Formel 4.5 ein komplexer Brechungsindex für die Goldoberfläche im Bereich von $n(-0,08 \text{ V bis } 0,06 \text{ V}) = 0,1989 \dots 0,2155$ und $k(-0,08 \text{ V bis } 0,06 \text{ V}) = 3,4954 \dots 2,9736$. Wie bereits erwähnt, ist der so ermittelte Brechungsindex in Abbildung 5.4 b) aufgetragen.

Aus den Brechungsindizes der kompakten Phase ($E > 0,06 \text{ V}$) und der hemizylindrischen Phase ($E < -0,08 \text{ V}$) kann eine Differenz gebildet werden. Anhand derer können die beiden Modelle verglichen werden. Für das Vierphasenmodell ergibt sich $\Delta n = 0,08 \text{ RIU}$ und für das Fünfphasenmodell $\Delta n = 0,06 \text{ RIU}$. Wie bereits in Kapitel 5.2 erwähnt, können diese Werte je nach Dodecanol-Anteil variieren.

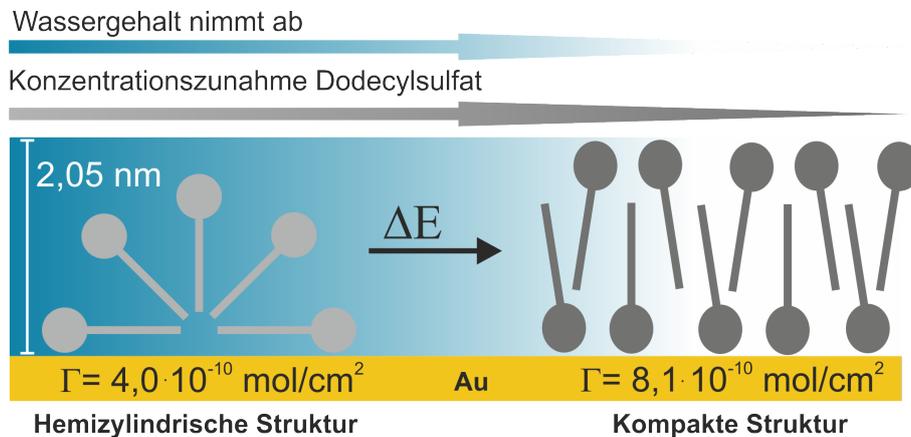


Abb. 5.5.: Modell: Zunahme der Konzentration einer wässrigen SDS-Lösung während des Phasenübergangs innerhalb einer Schicht mit konstanter Dicke. Die Oberflächenkonzentration^[122] wird während des Phasenübergangs verdoppelt.

Die Validierung der Ergebnisse des Vier- bzw. des Fünfphasenmodells erfolgt durch den Vergleich mit einem Modell, das sich aus den potentialabhängigen Strukturen aus den Arbeiten von Burgess *et al.* ableitet.^[122] In Abbildung 5.5 ist ein Querschnitt des hemizylindrischen und des kompakten Oberflächenaggregats des Dodecylsulfats auf Gold skizziert. Es wird eine Schicht mit einer definierten Dicke von 20,5 Å betrachtet. Diese Dicke entspricht dem Mittelwert aus den drei Schichtdicken der kompakten Phase, welche mit Neutronenreflektometrie ($E = 0,6 \text{ V vs. SCE}$) für Konzentrationen kleiner und größer der *cmc* bestimmt worden sind.^[122] In dieser Schicht finden die potentialabhängigen Änderungen der Oberflächenaggregate statt. Die hemizylindrische Schicht hat einen hohen Wassergehalt.^[138] Für die kompakte Phase konnte anhand von SEIRAS Messungen gezeigt werden, dass kein Wasser vorhanden ist.^[138] Außerdem verdoppelt sich die Oberflächenkonzentration des Dodecylsulfats während des Phasenübergangs von

der hemizylindrischen in die kompakte Struktur. Aufgrund der Verdopplung der Oberflächenexzesskonzentration und des Wassergehalts kann davon ausgegangen werden, dass in dieser betrachteten Schicht für die kompakten Phase 100% SDS und für die hemizylindrische Struktur eine 50%ige SDS-Lösung vorliegt. Messungen des konzentrationsabhängigen Brechungsindex mit einem Abbe-Refraktometer von Levchenko *et al.* zeigen eine Zunahme des Brechungsindex mit steigender Konzentration.[135] Unter der Annahme einer linearen Abhängigkeit des Brechungsindex von der Konzentration ergibt sich durch eine Extrapolation dieser Daten der Brechungsindex von 100% SDS zu $n = 1,46$. Dieser Wert stimmt mit dem von kristallinem SDS ($n = 1,4635$)[136] überein. Mithilfe von Formel 5.1 kann der Brechungsindex mit $\frac{dn}{dc} = 1,3 \cdot 10^{-3}$ einer 50%igen SDS-Lösung zu $n = 1,395$ berechnet werden.

$$n(SDS) = \frac{dn}{dc} \cdot c(SDS) + n(H_2O) \quad (5.1)$$

Somit ergibt sich für diese Modellvorstellungen eine Brechungsindexdifferenz von 0,065 RIU für den Phasenübergang von einem hemizylindrischen in einen kompakten Film. Die Verschiebung des Vierphasenmodell ist 0,015 RIU größer und die aus dem Fünfphasenmodell 0,005 RIU kleiner als die Differenz aus dem Modell. Aus diesem Grund wird das Fünfphasenmodell zur Beschreibung des Phasenübergangs gewählt, da die Abweichung signifikant kleiner als die des Vierphasenmodells ist. Dies zeigt, dass auch beim Phasenübergang des SDS auf Au(111) die Polarisierung der Goldoberfläche berücksichtigt werden muss. Dies steht im Einklang mit den Elektronenreflektionsmessungen von Sagara *et al.*[139] Aufgrund der geringen Ladungsdichte während des Phasenübergangs ist der Unterschied zwischen dem Vier- und Fünfphasenmodell nicht so ausgeprägt wie z. B. bei der Sulfatadsorption. Die Änderung der Winkelverschiebung während des Phasenübergangs von einer hemizylindrischen in eine kompakte Struktur des SDS auf Au(111) resultiert somit in eine Brechungsindexänderung, welche einer Verdopplung der Konzentration entspricht. Daher wird geschlussfolgert, dass die gemessene Ladungsdichte aus [127] und die Winkelverschiebung durch die gleichen Ionen verursacht werden und während des Phasenübergangs keine weiteren Prozesse stattfinden.

In Abbildung 5.6 a) ist die Änderungsgeschwindigkeit der Ladungsdichte (grau), des Anregungswinkels (rot) und des Brechungsindex gegen das Potential aufgetragen. Innerhalb des Potentialbereichs des Phasenübergangs ($-0,05 \text{ V} < E < 0,1 \text{ V}$) zeigen die drei Kurven einen ähnlichen Verlauf. Der Brechungsindex ändert sich langsamer als der SPR-Winkel. Die Geschwindigkeit, mit der sich der Brechungsindex des Vierphasenmodells ändert, ist

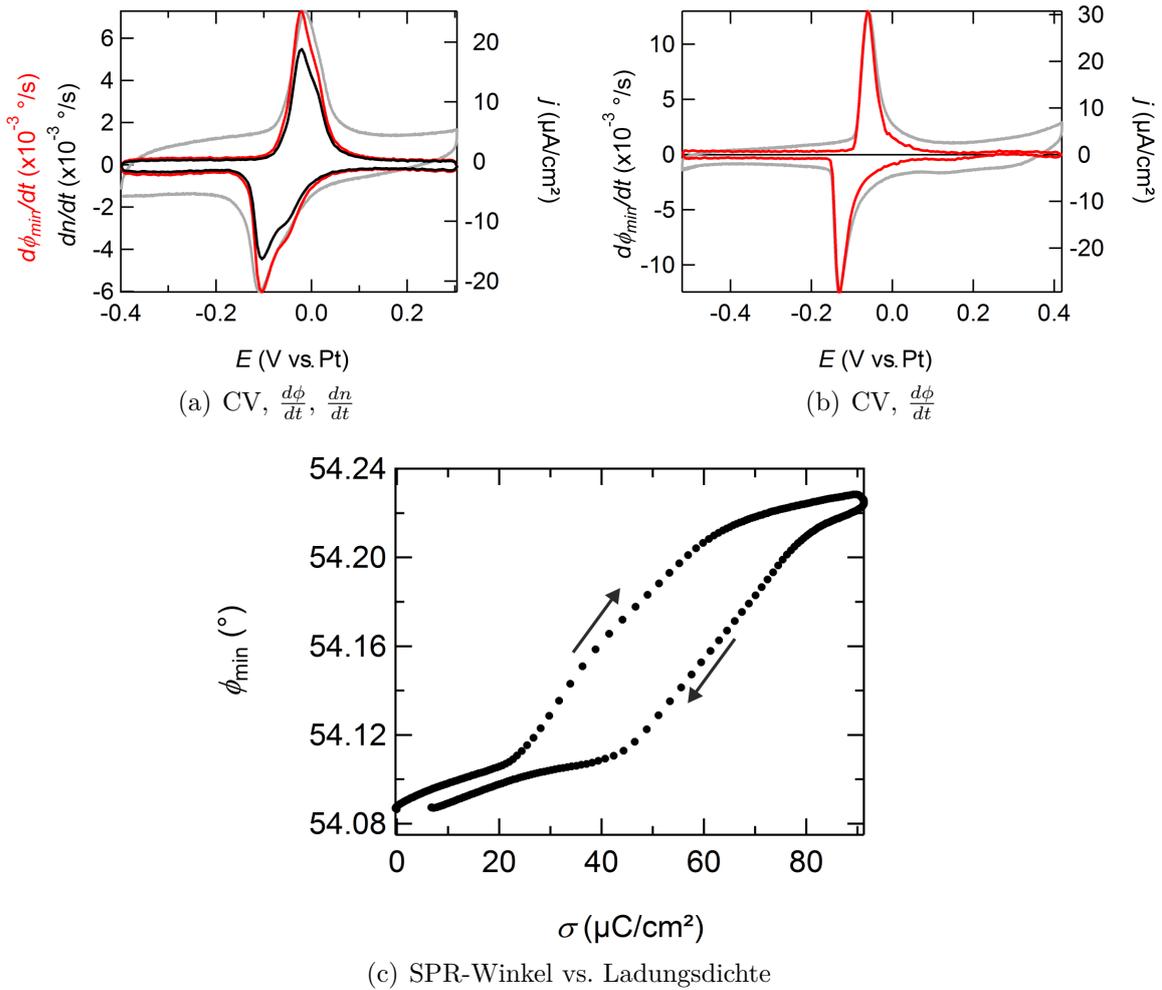


Abb. 5.6.: Zwei verschiedene CVs einer 16 mM SDS-Lösung auf Au(111) (grau) Scangeschwindigkeit: 50 mV/s, Aufnahmezeit (100:10). a) Im Vergleich zum CV sind $\frac{d\phi}{dt}$ und $\frac{dn}{dt}$ aufgetragen. b) CV im Vergleich mit $\frac{d\phi}{dt}$. [140] c) Änderung des SPR-Winkels in Abhängigkeit der Ladungsdichte.

ebenfalls kleiner als die Änderung der Winkelverschiebung, aber immer noch größer als die des Brechungsindexes aus dem Fünfphasenmodell. Daher muss es neben der Polarisierung der Goldoberfläche einen zusätzlichen Einfluss geben, welcher die Geschwindigkeit der Brechungsindexänderung im Vergleich zur Winkelverschiebung verzögert. Die Änderung der Winkelverschiebung und des Brechungsindexes zeigen im Gegensatz zu der Änderung der Ladungsdichte eine Schulter bei ca. 10 mV. Außerdem weicht der Verlauf bei Potentialen außerhalb des Phasenübergangs zwischen der Plasmonenverschiebung und der Stromdichte voneinander ab. Das könnte durch den *IR-Drop* innerhalb des Elektrolyten verursacht werden. Dieser beschreibt den elektrischen Widerstand, welcher durch den Elektrolyten zwischen der Arbeitselektrode und der Referenzelektrode erzeugt wird. In Abbildung 5.6 b) ist ein CV und die dazugehörige Geschwindigkeit der Winkelverschie-

bung einander gegenübergestellt. In diesem Fall sind die Verläufe der Winkelverschiebung und der Stromdichte identisch. In c) ist die Winkelverschiebung in Abhängigkeit der gemessenen Ladungsdichte aus a) aufgetragen. Der steile Anstieg der Winkelverschiebung mit zunehmender Ladung σ entspricht im CV dem Peak in der Stromdichte. Die Bereiche in c), in denen sich die Winkelverschiebung trotz gemessener Ladungsdichte kaum verändern, entsprechen im CV den Potentialbereichen außerhalb des Strompeaks. Somit ergibt sich eine lineare Abhängigkeit zwischen der Ladungsdichte und der Zunahme des Brechungsindex für die Phasenumwandlung und bestätigt somit die Erkenntnisse aus dem Vergleich des Brechungsindex mit der Oberflächenexzesskonzentration der DS⁻-Moleküle.

5.4. Zeitaufgelöste Untersuchung des Phasenübergangs der Oberflächenaggregate des SDS

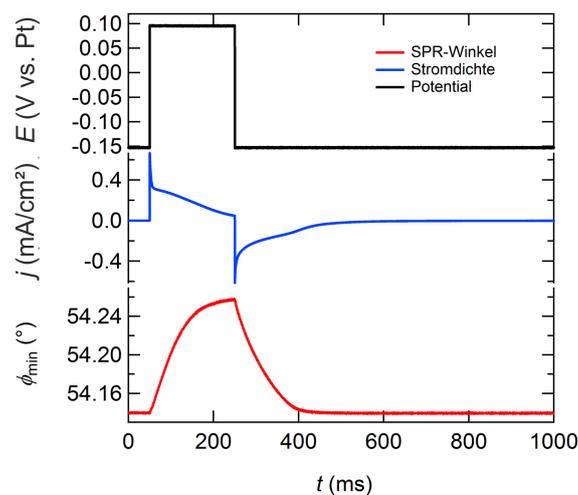
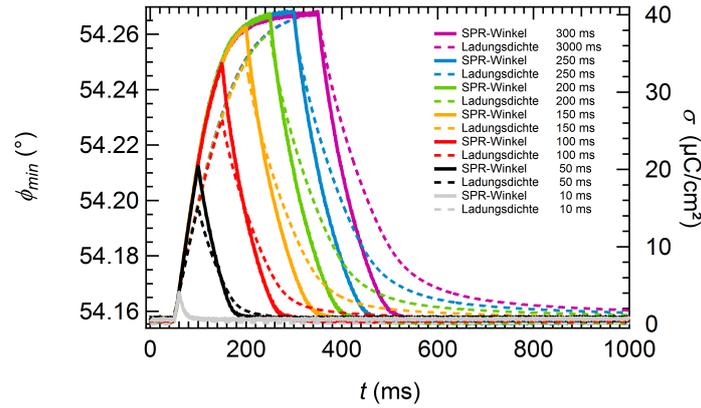


Abb. 5.7.: Potentialpuls (**schwarz**), Stromantwort (**blau**), SPR-Winkelverschiebung (**rot**)

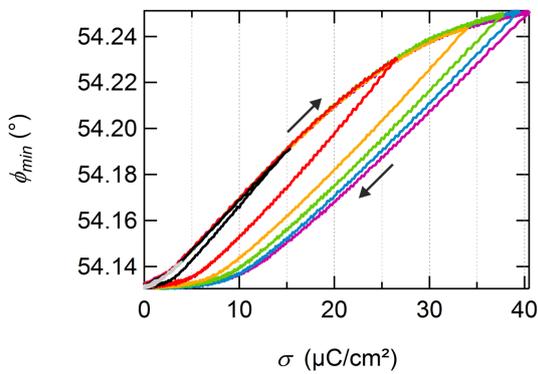
Im Folgenden werden Potentialsprungexperimente vorgestellt, bei denen nur der Phasenübergang betrachtet wird. Anhand dieser Messungen soll der Zusammenhang zwischen der Ladungsdichte und der Winkelverschiebung weiter untersucht werden. Für diese Pulsexperimente, s. Abbildung 5.7, wird zunächst ein Potential eingestellt, welches sich im Bereich der hemizylindrischen Phase (Phase I) befindet. Nach 50 ms wird das Potential sprunghaft auf ein Potential im Bereich der kompakten Doppellage (Phase II) geändert. Dieses Potential wird für eine bestimmte Zeit gehalten, bevor das System wieder auf das Ausgangspotential eingestellt wird. Die Pulsamplitude und die Dauer können variiert

werden. Außerdem kann nach dem Sprung in den Potentialbereich der Phase II die Zelle 500 ms auf OCP (*engl.: open cell potential*) geschaltet werden, um das Relaxationsverhalten des Systems zu beobachten. Während des Potentialsprungs wird die Stromantwort und die Reaktion der SPR-Kurve aufgezeichnet. Dabei wird pro Millisekunde eine Resonanzkurve aufgezeichnet, während der Strom alle $10 \mu\text{s}$ gemessen wird. In Abbildung 5.7 ist exemplarisch ein Pulsexperiment dargestellt. Die Änderung des Potentials (schwarz) erzeugt eine entsprechende Stromantwort (blau). Der Potentialsprung (positiv oder negativ) erzeugt jeweils eine Ladestromspitze, welche von einem anhaltendem Adsorptions- bzw. Desorptionsstrom gefolgt wird. Dabei ist eine ausgeprägte Schulter erkennbar. Die Winkelverschiebung (rot) reagiert simultan. Die Änderung beträgt ca. $0,12^\circ$ und erreicht damit den Wert aus der Winkelverschiebung des CVs, s. Abbildung 5.3, im Potentialbereich der kompakten Doppellage bei $E = 0,25 \text{ V}$. Für den Vergleich der Pulsexperimente mit dem CV muss ein Offset in der absoluten Winkellage berücksichtigt werden, da es sich um zwei unterschiedliche Experimente handelt.

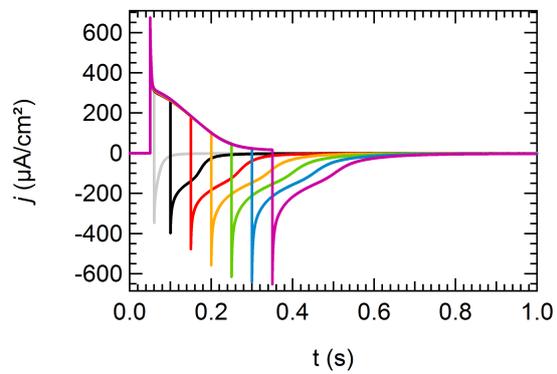
Für Phasenübergänge 1. Ordnung werden kinetische Hemmungen aufgrund der nötigen Keimbildung erwartet. Aus diesem Grund werden Pulse mit einer Größe von 250 mV und unterschiedlicher Dauer durchgeführt. Das Startpotential entspricht $E = -150 \text{ mV}$ und befindet sich somit im Potentialbereich der hemizylindrischen Phase. Die Winkelverschiebung und die Ladungsdichte dieser Pulsserie, bei der die Pulsdauer von 10 ms bis zu 300 ms variiert wird, sind in Abbildung 5.8 a) gegen die Zeit aufgetragen. Die Winkelverschiebung und die Ladungsdichte weisen ein unterschiedliches Zeitverhalten auf. Die Verschiebung des Resonanzwinkels zeigt, dass die Änderung des Konzentrationsprofils bereits nach 200 ms beendet ist, während die Ladungsdichte bis 300 ms weiter steigt. Diese Aussage kann aufgrund fehlender Pulse mit einer längeren Pulsdauer nicht vollständig bestätigt werden. In Abbildung 5.8 b) ist die Winkelverschiebung in Abhängigkeit der Ladungsdichte aufgetragen. Die Winkelverschiebung der Resonanzkurve steigt mit zunehmender Ladungsdichte nahezu linear an. Ab einer Ladungsdichte von etwa $\sigma = 30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ wird die Änderung des Winkels mit zunehmender Ladungsdichte kleiner. In Abbildung 5.8 b) zeigt sich eine Hysterese zwischen der Bildung und Auflösung der kompakten Doppellage bei Pulsen, die länger als 50 ms in der kompakten Phase verweilen. Der Grund dafür zeigt sich in den zeitabhängigen Stromdichtekurven in Abbildung 5.8 c). Der 10 ms-Puls (grau) beinhaltet den Strom zur Ladung der Doppelschicht.[141] Die Stromantwort der Pulse mit einer längeren Verweildauer im Potentialbereich der kompakten Phase zeigen nach der Ladung der Doppelschicht einen abklingenden Stromverlauf über die Dauer des Pulses. Dieser Verlauf der Stromdichte wird der Adsorption von Dodecylsulfat-Molekülen zugeordnet und ist charakteristisch für einen Nukleations- und Wachstumsmechanismus



(a) Winkelverschiebung und Ladungsdichte



(b) SPR-Winkel vs. σ



(c) Stromdichte

Abb. 5.8.: a) Reaktion des SPR-Winkels und der Ladungsdichte auf eine Serie an Potentialpulsen. Startpotential: $E = -150$ mV, Pulsamplitude: 250 mV, Pulsdauer variiert, s. Legende. b) SPR-Winkelverschiebung in Abhängigkeit der Ladungsdichte. c) Stromantwort auf die Pulsserie, s. a).

bei zweidimensionalen Phasenübergängen.[8] Der Strom ist am Ende des 300 ms-Pulses immer noch größer als Null und damit sind die Prozesse in der elektrochemischen Grenzschicht nicht abgeschlossen.

Die Pulsserie in Abbildung 5.8 zeigt, dass erst am Ende des 250 ms andauernden Pulses eine Ladungsdichte von $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ erreicht wird. Dieser Wert entspricht nach [122] der Hälfte der Dodecylsulfatmoleküle der kompakten Doppellage. Die andere Hälfte ist mit den Sulfatkopfguppen in Richtung der diffusen Doppelschicht ausgerichtet.[122] Daher kann davon ausgegangen werden, dass am Ende des Pulses die Doppellage ausgebildet ist. Die Änderung des Konzentrationsprofils ist wiederum zu einem früheren Zeitpunkt beendet. Die für die Ausbildung der kompakten Doppellage notwendige Anzahl an Molekülen ist daher bereits in der elektrochemischen Doppelschicht vorhanden.

Aus diesem Grund wird davon ausgegangen, dass die Orientierung der Moleküle mit den

Sulfatgruppen in Richtung der positiv geladenen Oberfläche langsam ist. Die Ursache für die marginale Änderung des SPR-Winkels im Potentialbereich der kompakten Phase könnte die Zunahme der Dichte innerhalb der kompakten Schicht oder die restliche Verdrängung von Wasser von der Goldoberfläche sein. Beide Effekte können zu einer Erhöhung des Brechungsindex in der elektrochemischen Grenzschicht und einer zusätzlichen Änderung der Dicke der Aggregatstruktur an der Goldoberfläche führen.

Die beobachtete Hysterese sowohl im CV als auch bei den Pulsexperimenten unterstützt diese Aussage.

5.5. Zusammenfassung und Ausblick

Die kontinuierlichen und sprunghaften Änderungen des Potentials, welche zu einem Phasenübergang des SDS von einer hemizylindrischen in eine kompakte Struktur auf Au(111) führen, zeigen eine Verschiebung des SPR-Winkels zu größeren Werten. Die Interpretation dieser Veränderung der Resonanzkurve mit einem Vier- und Fünfphasenmodell zeigt, dass auch während des Phasenübergangs die Polarisierung der Goldoberfläche berücksichtigt werden muss. Wobei der Effekt aufgrund der geringen Ladungsdichte nicht so ausgeprägt wie bei der Sulfatadsorption ist. Die unterschiedlichen Winkellagen für die einzelnen Oberflächenaggregate bei der elektrochemischen Untersuchung von SDS-Lösungen mit einer Konzentration unterhalb der *cmc* werden vermutlich durch das Dodecanol verursacht. In weiterführenden Arbeiten könnte der Einfluss von Dodecanol auf die Oberflächenaggregate und somit auf den effektiven Brechungsindex innerhalb der elektrochemischen Grenzschicht untersucht werden. Dieser Einfluss kann vermieden werden, wenn das SDS vor der Verwendung in Ethanol umkristallisiert und die Lösung direkt vor Gebrauch angesetzt wird. Durch den Vergleich der Verschiebungen müsste der Anteil an Dodecanol quantifiziert werden können und bietet somit einen weiteren interessanten Aspekt, den es zu untersuchen gilt.

Innerhalb des Phasenübergangs weisen die Änderung des Brechungsindex und der Ladungsdichte ein lineares Verhalten auf. Damit wurde gezeigt, dass die Änderungen des Konzentrationsprofils innerhalb des Phasenübergangs erfolgt und die anschließend gemessene Ladung durch die langsamere Orientierung der Moleküle in Richtung der Grenzschicht erfolgt.

6. Kupferabscheidung auf Au(111) aus schwefelsauren Lösungen

6.1. Einleitung

Die Adsorption von Metallionen auf einem Fremdmetallsubstrat, wie z. B. Cu^{2+} auf Au(111) ist ein gut untersuchtes System. Batina *et al.* formulieren treffend: “Die Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf Au(111) ist eine der am bestuntersuchten Systeme. Da jede struktursensitive Methode, die in der Grenzflächenchemie eingeführt wurde, auf das System Cu^{2+} auf Au(111) angewendet worden ist.“¹[10] Toney *et al.* bestätigen diese Aussage und betonen, dass angesichts dessen immer noch wenig über das System bekannt ist.[142] Das Besondere an diesem System ist, dass die Wechselwirkungsenergie des Adsorbats mit dem Substrat größer als die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung ist. Daher kommt es zu einer Abscheidung des Metalls bei Potentialen, die positiver als das Gleichgewichtspotential (Nernst-Potential) der Kupfervolumenabscheidung sind.[8] Während dieser sogenannten Unterpotentialabscheidung (UPD, *engl.: underpotential deposition*) findet eine Abscheidung von Cu^{2+} -Ionen mit coadsorbierenden Sulfat-Ionen im submonolagen Bereich statt [143, 144], die sich ab einem bestimmten Verhältnis ($\frac{2}{3}\Theta_{\text{Cu}} : \frac{1}{3}\Theta_{\text{SO}_4^{2-}}$) an der Oberfläche in einer ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Struktur ordnen. Das Kupfer ordnet sich aufgrund von repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Kupferatome bedingt durch die coadsorbierende Spezies in einer Wabenstruktur an.[145] Durch eine Potentialänderung in Richtung negativere Potentiale wird weiter Kupfer abgeschieden, bis sich eine vollständigen Monolage an Kupfer mit einer (1×1)-Struktur ausgebildet hat.[143, 146] Das dadurch verdrängte Sulfat befindet sich auf der abgeschiedenen Kupferschicht. In einem Zykelvoltammogramm der Kupferunterpotentialabscheidung auf Au(111) werden für die beiden Phasenübergänge zwei bezüglich des Potentials voneinander getrennte scharfe Peaks erwartet, was experimentell nachgewiesen [147] und theoretisch berechnet [148–150] werden konnte. Die (1×1)-Struktur wurde mit EXAFS [146, 151], *in-situ* STM [145] und weiteren Methoden [147, 152] nachgewiesen. Die Aufklärung der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Struktur erfolgte durch *in-situ* [145, 151, 153–155] und *ex-situ* [144] Methoden. Außerdem wurde diese Struktur unter anderem mit der Quarzkristall-Mikrowaage[152] untersucht. Weitere Untersuchungen wurden zur Bestimmung der Anteile des Kupfers und des coadsorbierenden Spezies an der Bedeckung der Goldoberfläche [108, 147, 156] durchgeführt. Die coadsorbierende Spezies kann Sulfat oder Hydrogensulfat sein. [108, 144, 147, 152, 156, 157] Mit elektro-

¹ eigene Übersetzung

chemischer Mikrokalorimetrie konnte für die UPD I gezeigt werden, dass beide Anionen der Schwefelsäure gleichzeitig adsorbieren.[158]

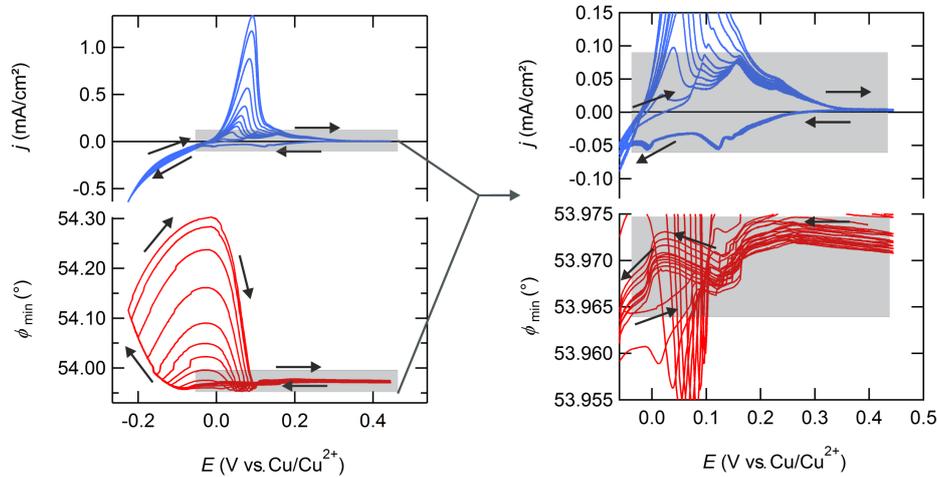
In der Vorgängerarbeit von A. E. Timm [42] wurden aufgrund der Submonolagen-Sensitivität erste Versuche durchgeführt, die Resonanzverschiebung während der Kupferunterpotentialabscheidung zu messen. Aufgrund der Verwendung von Saphir als Substrat sind stabilere Goldfilme mit größeren 111-Facetten möglich. Eine weitere Optimierung bei dem in dieser Arbeit entworfenen Spektrometer ist, dass ein vollständiges Resonanzprofil der Oberflächenplasmonen mit hoher Zeitauflösung aufgenommen werden kann. Aus der Form und der Position der Resonanzkurve können Informationen über die Änderungen des Realteils (Brechungsindex) und Imaginärteils (Absorptionskonstante) des komplexen Brechungsindex ermittelt werden. Durch die Abscheidung des Kupfers und die Koadsorption des Sulfats wird eine Veränderung beider Anteile des komplexen Brechungsindex erwartet. Die metallischen Eigenschaften des Kupfers können in den optischen Eigenschaften anhand einer Absorptionskonstante ungleich Null identifiziert werden.

Daher ist die Frage, ob der Einfluss beider Ionenarten auf die Verschiebung der Resonanzkurve differenziert werden kann. Eine weitere offene Frage ist, ob mithilfe der Erkenntnisse über die Sulfatadsorption aus Kapitel 4 die Menge an Sulfat während der Koadsorption charakterisiert werden kann.

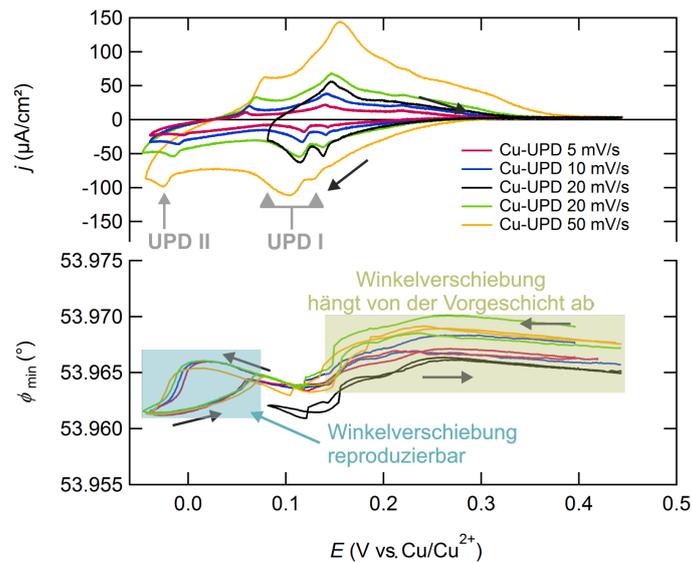
6.2. Veränderungen der Oberflächenplasmonenresonanzkurve während der Kupferabscheidung

Bei den bisher in dieser Arbeit untersuchten Systemen wird in guter Näherung davon ausgegangen, dass der Imaginärteil des Brechungsindex (die Absorptionskonstante) der adsorbierenden Spezies vernachlässigt werden kann. Bei der Kupferabscheidung kann aufgrund des metallischen Charakters von Kupfer davon nicht ausgegangen werden und es kommt zu einem entsprechenden Einfluss auf die Oberflächenplasmonenresonanz-Kurve. Die optischen Eigenschaften von abgeschiedenen Kupferfilmen hängen in empfindlicher Weise von der Teilchenzahldichte ab.[159] Bei adsorbierten Systemen kommt zusätzlich der Substrateinfluss, z. B. die Ankopplung der Adsorbate an die Elektronendichte des Goldes, hinzu. Die Anregung der Oberflächenplasmonen versprechen weitere Einblicke in die komplexen Vorgänge während der Adsorptionsprozesse. Eine Charakterisierung der Prozesse an der Goldoberfläche während der Unterpotentialabscheidung (UPD) und Volumenabscheidung in 10 mM CuSO₄ 100 mM H₂SO₄ erfolgt durch die Aufnahme von Zyklovoltammogrammen, welche im Rahmen einer Bachelor- und Diplomarbeit entstanden sind, und in dieser Arbeit ausgewertet werden.[68, 160] In-situ wurde die Änderung der Oberflächenplasmonenresonanz verfolgt.

In Abbildung 6.1 ist in a) ein CV im Potentialbereich von -0,25 V bis 0,45 V abgebildet. Als Referenzelektrode bei diesen Messungen wurde ein Kupferdraht verwendet. Daher setzt bei Potentialen negativ von 0 V vs. Cu/Cu²⁺ die Kupfervolumenabscheidung ein. Aufgrund der hohen Stromdichte im Bereich der Kupferabscheidung ist der Bereich der Unterpotentialabscheidung im CV in Abbildung 6.1 a) nicht zu erkennen. Daher wurde in b) eine Vergrößerung des Potentialbereichs, in dem die Unterpotentialabscheidung stattfindet, dargestellt. Im Folgenden wird zuerst der Potentialbereich der Unterpotentialabscheidung betrachtet, bevor auf die Kupferabscheidung eingegangen wird. Das Potential wird ausgehend von der kupfer- und sulfatfreien Goldoberfläche bei 0,45 V aus in Richtung der Kupferabscheidung variiert. In dem Potentialbereich zwischen 0,2 und 0,1 V ist eine Peakspitze mit einer Schulter zu sehen und bei einem Potential von etwa 0 V ist ein kleiner Peak in der Stromdichte zu erkennen. Anschließend fällt die Stromdichte in Abhängigkeit des Potential deutlich ab. Wird die Richtung des Potentialvorschubs geändert zeigt sich, dass der Prozess reversibel ist. In Abbildung 6.1 c) sind mehrere CVs der Kupferunterpotentialabscheidung dargestellt, welche nacheinander aufgenommen worden sind. Der Unterschied der einzelnen Messungen liegt in der Geschwindigkeit mit der das Potential verändert wird.



(a) Unterpotential- und anschließende Volumenabscheidung von Kupfer auf Au(111)



(b) Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf Au(111)

Abb. 6.1.: a) Zyklovoltammogramm einer 10 mM CuSO_4 100 mM H_2SO_4 mit 20 mV/s auf Au(111) Aufnahmezeit (100:10). Vergrößerung des Potentialbereichs (grau), in dem die Unterpotentialabscheidung von Kupfer stattfindet. In blau ist die Stromdichte gegen das Potential aufgetragen und in rot der SPR-Winkel, welcher phänomenologisch ermittelt wurde. c) Zyklovoltammogramm der Unterpotentialabscheidung von Kupfer mit unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten des Potentials, s. Legende.

Das Potential an dem die einzelnen Peaks in der Stromdichte auftreten, variiert mit der Geschwindigkeit mit der das Potential während des CVs verändert wird und zeigt somit eine kinetische Hemmung des Prozesses. Während der Unterpotentialabscheidung findet die Ausbildung von zwei unterschiedlichen Strukturen statt. Bei einer Zusammensetzung der Bedeckung von $\frac{2}{3}\Theta_{\text{Cu}}$ zu $\frac{1}{3}\Theta_{\text{SO}_4^{2-}}$ findet die Ausbildung einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur statt und entspricht den Peaks bei ca. 0,15 V. Die vollständig ausgebildete Kupfermonolage weist eine (1×1) -Struktur auf und wird dem Peak bei ca. 0 V zugeordnet. Die CVs der UPD unterscheiden sich von denen aus der Literatur für (111)-texturierte Goldfilme.[147, 161] Ein Vergleich mit den Untersuchungen der UPD auf unterschiedlich texturierten Goldoberflächen von Kuzume *et al.* ergibt, dass es sich bei den CVs in Abbildung 6.1 b) und c) um Goldoberflächen mit unterschiedlich facettierten Bereichen handeln muss.[162] Die Kupferabscheidung ist ein klassisches Beispiel für einen Nukleations- und Wachstumsmechanismus. Da der Nukleationsmechanismus bevorzugt an Stufenkanten erfolgt, ist die Stromdichte während der UPD von der Dichte an Stufenkanten abhängig.[10, 72]

Die Volumenabscheidung des Kupfers findet bei Potentialen kleiner 0 V vs. Cu/Cu²⁺ statt und wird über die Anzahl an abgeschiedenen Monolagen charakterisiert. Die Stromdichte fällt im Potentialbereich der Kupferabscheidung deutlich ab, s. Abbildung 6.1 a). Durch die Integration der Stromdichte über die Zeit kann die Ladungsdichte der Kupferabscheidung ermittelt werden. Eine Monolage an Kupfer entspricht einer Ladungsdichte von etwa -350 bis $-470 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, daher kann die Menge an abgeschiedenen Monolagen aus der geflossenen Ladungsdichte ermittelt werden.[147]

In Abbildung 6.1 a) - c) ist zusätzlich zu jedem CV die entsprechende phänomenologisch ermittelte Verschiebung des Resonanzwinkels gegen das Potential aufgetragen. Im Bereich der Kupferabscheidung steigt der Winkel deutlich an. Die Größe der Winkelverschiebung hängt von der Potentialgrenze bei negativen Potentialen und somit von der Mengen an abgeschiedenem Kupfer ab. Die Kupferauflösung ist gekennzeichnet durch einen Winkelabfall bei 0 V vs. Cu/Cu²⁺ bei positiver Potentialänderung.

Im Bereich der Kupfer-UPD zeigt die Winkelverschiebung von verschiedenen Experimenten (unterschiedliche Elektrodenpräparation bzw. Messvorgeschichte) im Potentialbereich von ca. 0,1 V bis $-0,05$ V einen qualitativ ähnlichen Verlauf und ist somit reproduzierbar. Die Winkelverschiebung während der Ausbildung der ersten Monolage an Kupfer zeigt eine Hysterese im umgekehrten Prozess. Es findet sowohl bei der Bildung als auch bei der Auflösung eine Änderung des Vorzeichens der Steigung der Winkelverschiebung statt. Diese Änderung erfolgt bei unterschiedlichen Potentialen.

Der Vergleich mehrerer Experimente zeigt, dass je nach Präparation des Goldfilms bzw. welcher Bereich der Kupferabscheidung zuvor elektrochemisch untersucht wurde, die Absolutlage des Resonanzwinkels im Potentialbereich von 0,45 V bis 0,1 V um 10 Milligrad

variiert. Die Winkelverschiebung ist somit abhängig von der Vorgeschichte der Goldoberfläche.

Der metallische Charakter des Kupfers zeigt sich in einer Absorptionskonstante ungleich Null, welche zu einer Veränderung der Form der Resonanzkurve beiträgt. Die resultierende Änderung der Breite und dadurch bedingten Änderung der Intensität im Minimum trägt zusätzlich zu einer Verschiebung der Resonanzkurve bei. Der Einfluss des Imaginärteils des komplexen Brechungsindex des Kupferfilms kann nur durch die Betrachtung des vollständigen Profils der Resonanzkurve ermittelt werden. Da während einer Messung mehrere Tausend Resonanzkurven aufgenommen worden sind und eine potentialabhängige Auftragung aller Kurven zu unübersichtlich wird, wird im Folgenden die Veränderung der Minimumsintensität potentialabhängig und die Form der Resonanzkurve exemplarisch an markanten Punkten im CV betrachtet. In Abbildung 6.2 a) ist die potentialabhängige Änderung der Minimumsintensität für das CV aus Abbildung 6.1 a) aufgetragen. Die Intensität der Resonanzminimums (rote Kurve) wird kurz vor der Volumenabscheidung reduziert ($0,1\text{ V} < E < 0,2\text{ V}$) und steigt im Bereich der Volumenabscheidung ($E < -0,1\text{ V}$) deutlich an. Die Änderung der Form der Resonanzkurve ist exemplarisch an Kurven aus dem Potentialbereich der UPD und der Volumenabscheidung veranschaulicht. Die Resonanzkurven während der fortschreitenden Volumenabscheidung sind zu größeren Winkeln verschoben und die Intensität im Minimum nimmt deutlich zu, während die Breite der Kurve abnimmt. Während der Ausbildung der UPD ändert sich die Form der Resonanzkurven bis auf eine Reduzierung der Minimumsintensität nicht, s. Abbildung 6.2.

Die Betrachtung des potentialabhängigen Profils der Resonanzkurve und die entsprechende Intensität des Resonanzminimums über den gesamten untersuchten Potentialbereich zeigt, dass die stärkste Veränderung der Form der Resonanzkurve während der Kupfervolumenabscheidung stattfindet. Die Unterpotentialabscheidung von Kupfer führt zu einer Verschiebung des Resonanzwinkels im Milligradbereich mit einer simultanen Veränderung der Minimumsintensität.

Eine weitere Änderung der Resonanzkurve, die bisher nicht betrachtet wurde, erfolgt bei Potentialen positiv der eigentlichen UPD. Diese Beobachtungen sind bei Messungen der Kupferabscheidung gegen eine Platinreferenzelektrode festgestellt worden. Diese Messungen wurden mit einer Geschwindigkeit der Potentialänderung von 50 mV/s anstatt 20 mV/s durchgeführt. Die angegebenen Potentialbereich für entsprechende Veränderungen in der Stromdichte bzw. Winkelverschiebung weichen trotz Umrechnung auf eine Kupferreferenzelektrode von den Potentialbereichen aus Abbildung 6.1 ab. Die Umrechnung der Potentiale, welche bei der Messungen mit der Platinreferenzelektrode gemessen wurden, in die entsprechenden Potentiale bei der Verwendung einer Kupferreferenzelektrode

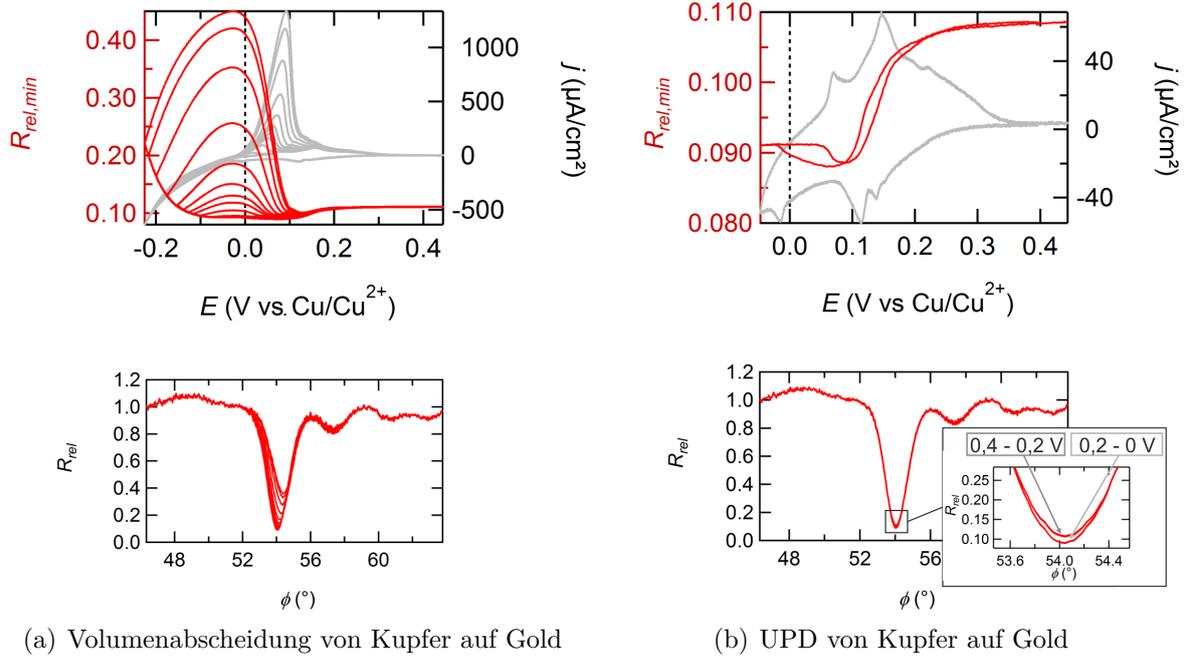


Abb. 6.2.: a) CV (grau) und entsprechende Winkelverschiebung (rot) des Volumenabscheidung von Kupfer auf Au(111). Scangeschwindigkeit: 20 mV/s, Aufnahme rate (100:10) Die Resonanzkurven der maximalen Verschiebung bei $E = 0,03$ V sind dargestellt. b) CV (grau) und entsprechende Winkelverschiebung (rot) der Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf Au(111). Scangeschwindigkeit: 20 mV/s, Aufnahme rate (100:10) Zusätzlich sind Resonanzkurven in 100 mV-Schritten exemplarisch dargestellt.

wird anhand des Potentials, an dem die Kupfervolumenabscheidung beginnt durchgeführt. Daraus ergibt sich eine Differenz von 0,6 V. Dieser deutlich positivere Potentialbereich von der UPD I wird bei den elektrochemischen Untersuchungen der UPD mit einer Kupferreferenzelektrode nicht untersucht und somit konnte die Veränderungen der Resonanzkurve in diesen Messungen nicht beobachtet werden. Es findet eine Verschiebung der Resonanzkurve in einem Potentialbereich von $0,65 \text{ V} < E < 0,45 \text{ V vs. Cu}/\text{Cu}^{2+}$ um ca. 20 Milligrad zu kleineren Winkeln statt. Die Winkelverschiebung bleibt über einen Potentialbereich von 0,3 V unverändert, bis der Winkel in einem Potentialbereich von $0,2 \text{ V} < E < 0,1 \text{ V}$ wieder ansteigt. Im CV ist in diesem Bereich eine geringe Veränderung der Stromdichte zu sehen. Die Interpretation dieser Verschiebung folgt im nächsten Kapitel, bevor in den weiteren Kapiteln die Interpretation der Veränderung der Resonanzkurve während der UPD bzw. der Volumenabscheidung erfolgt.

6.3. Einfluss des Sulfats auf die potentialabhängige Winkelverschiebung

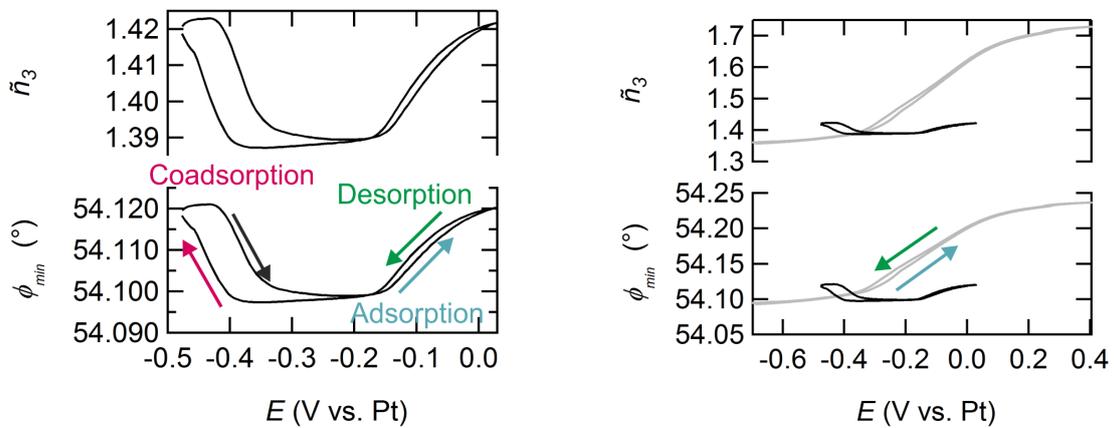
Es ist davon auszugehen, dass die Goldoberfläche bei Potentialen positiv der UPD mit Sulfat bzw. Hydrogensulfat bedeckt ist. Die beobachteten Winkelverschiebungen in diesem Potentialbereich weisen darauf hin, dass es ausgehend von $E > 0,65 \text{ V vs. Cu/Cu}^{2+}$ bei $0,6 \text{ V}$ zu einer Desorption des Sulfats über einen Zwischenzustand von ca. $0,3 \text{ V}$ mit einer kupfer- bzw.- sulfatfreien Oberfläche zur Coadsorption des (Hydrogen)Sulfats bei $0,2 \text{ V}$ kommt. Die eindeutige Identifizierung dieser Prozesse mithilfe des CVs ist nicht möglich, da dieses CV keine charakteristischen Merkmale der Sulfatadsorption aufweist, sondern nur einen breiten Peak.

Kapitel 4 zeigt, dass eine Quantifizierung des Sulfats anhand des Brechungsindex in der Adsorbatschicht durchgeführt werden kann. Dafür ist ein Fünfphasenmodell notwendig, das die Änderung der optischen Konstanten der Goldoberfläche durch die Polarisierung der Goldelektrode berücksichtigt. Die Untersuchungen von [18] zeigen dass dieser Effekt bei Potentialen positiv des pzc berücksichtigt werden muss. Für Potentiale negativ des pzc hat eine Erhöhung der Elektronendichte an der Grenzschicht keinen Einfluss auf die Lage des Resonanzwinkels. Die Bestimmung des pzc von Gold während der Kupferabscheidung ist schwierig, da sich das pzc kontinuierlich dem des abgeschiedenen Kupfers anpasst.[67] Da die Anpassung der durch die Überschussladung bedingten Änderung der optischen Konstante der Goldoberfläche bei Potentialen positiv des pzc erfolgt, ist eine konkrete Zuordnung aufgrund des variierenden pzc nicht möglich. Aus diesem Grund wird für die Interpretation der Sulfatdesorption ein Vierphasenmodell zur Beschreibung der Resonanzkurve verwendet. Das Vierphasenmodell umfasst die Halbzylinderlinse, den Goldfilm, die zu untersuchende elektrochemische Grenzschicht und die Kupfersulfatlösung. Die verwendeten Parameter zur Beschreibung der einzelnen Schichten sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Für die Validierung der Ergebnisse des Vierphasenmodells wird angenommen, dass für den Adsorptions-/Desorptionsprozesses des Sulfats in einer kupferhaltigen Lösung ein analoges Doppelschichtmodell zur Sulfatadsorption in einer kupferfreien Lösung vorliegt und dass in einer Schicht mit einer definierten Dicke die Konzentration zu bzw. abnimmt und sich dementsprechend der Brechungsindex ändert.

j	Phase	Re(\tilde{n}_j)	Im(\tilde{n}_j)	d_j
1	Halbzylinderlinse SF11	1,7844	0	semi-infinit
2	Au Volumen	0,1989	3,4954	49 nm
3	Kupfer + Sulfat	?	?	0,69 nm
4	10 mM CuSO ₄ 100 mM H ₂ SO ₄	1,3316	0	semi-infinit

Tab. 6.1.: Parameter für das Vierphasenmodell zur Beschreibung der Resonanzkurven während der Kupferabscheidung. Für den Pixel-Winkel-Zusammenhang wurde für Wasser entsprechend der Quelle für den Brechungsindex der Kupfersulfat-Lösung [163] ein Brechungsindex von $n_D = 1,3313$ verwendet. Brechungsindizes bestimmt bei $\lambda = 589$ nm, $T=20^\circ\text{C}$.

In Abbildung 6.3 a) ist die Verschiebung der Resonanzkurve und den daraus ermittelten Brechungsindex mit dem Vierphasenmodell für die Sulfatadsorption/-desorption und die anschließende Coadsorption mit Kupfer dargestellt. Der Brechungsindex ändert sich im Bereich von $E = 0,05$ V bis $E = -0,15$ V um ca. 0,03 RIU und entspricht somit 1/3 der Änderung, die sich aus dem Modell für die Sulfatadsorption einer kupferfreien Lösung ergibt. Dementsprechend resultiert aus dieser Brechungsindexänderung eine Konzentration, die 1/3 der Konzentration, welche für eine maximalen Bedeckung des Sulfats einer kupferfreien Lösung berechnet worden ist.



(a) Sulfat in kupferhaltiger Lösung

(b) Vergleich kupferfreie und -haltige Lösung

Abb. 6.3.: a) SPR-Winkelverschiebung und Brechungsindex ermittelt mit einem Vierphasenmodell während der Potentialänderung im Potentialbereich positiv der UPD. (schwarz, Aufnahmezeit (100:10)) b) Vergleich der SPR-Winkelverschiebung in einer kupferfreien (grau, Aufnahmezeit (10:10)) und kupferhaltigen schwefelsauren Lösungen. Die Pfeile geben die Änderung der Potentialrichtung an. Scangeschwindigkeit: 50 mV/s.

In Abbildung 6.3 b) ist der Vergleich zwischen den Winkelverschiebungen und den ermittelten Brechungsindizes mit einem Vierphasenmodell der Sulfatadsorption/-desorption

einer kupferfreien und -haltigen Lösung dargestellt.² Beide Messungen wurden mit einer Platinreferenzelektrode durchgeführt. Daher ist in Abbildung 6.3 die Winkelverschiebung gegen das Potential vs. Platin aufgetragen. Die beiden Messungen zeigen unterschiedliche potentialabhängige Winkelverschiebungen. Die potentialabhängige Adsorption an Sulfat aus einer kupferfreien Lösung (grau) zeigt einen konstanten Anstieg im Bereich von $-0,3\text{ V}$ bis ca. $0,3\text{ V}$. Die Verschiebung der kupferhaltigen Lösung, die der Sulfatdesorption zugeschrieben wird, findet in einem deutlich kleineren Potentialbereich statt und die Verschiebung ist geringer als die der Sulfatadsorption aus einer kupferfreien Lösung. Im Vierphasenmodell wird die Polarisierung der Oberfläche für Potentiale positiv des *pzc* nicht berücksichtigt. Bei der Sulfatadsorption aus Schwefelsäure hat dies einen entscheidenden Einfluss auf die Größe der Winkelverschiebung und dem daraus resultierenden Brechungsindex der elektrochemischen Doppelschicht. Die Polarisierung der Goldoberfläche müsste ebenfalls bei der Sulfatadsorption der kupferhaltigen Lösung einen Einfluss auf die Winkelverschiebung haben und kann nicht der Grund für die unterschiedliche Größe der Winkelverschiebung sein.

Uchida *et al.* haben die Adsorption bzw. Desorption von Sulfat in An- und Abwesenheit von Kupferionen mit einer Quarzkristall-Mikrowaage untersucht.[87, 164] Zuerst wurde in einem Potentialbereich von $0,33\text{ V}$ bis $0,75\text{ V}$ vs. RHE die Sulfatadsorption auf Au(111) untersucht, bevor die Kupferlösung hinzugefügt und im gleichen Potentialbereich die Kupferunterpotentialabscheidung mit 10 mV/s untersucht wurde. Uchida *et al.* gehen davon aus, dass die konstante Massenänderung während des Adsorptionsprozess einer Zunahme der Bedeckung an Hydrogensulfat entspricht. In einem Potentialbereich von $0,6\text{ V}$ bis $0,75\text{ V}$ vs. RHE zeigen die Bedeckung des Hydrogensulfats der kupferfreien und der kupferhaltigen Lösung einen ähnlichen Verlauf und erreichen bei $0,75\text{ V}$ eine Bedeckung von $0,2\text{ ML}$. Die QCM-Messungen zeigen im untersuchten Potentialbereich eine dauerhafte Bedeckung der Goldoberfläche mit Hydrogensulfat.

Das könnte ein Grund für die geringere Verschiebung des SPR-Winkels während der Sulfatad- bzw. desorption der kupferhaltigen Lösung sein. Die Verschiebung im Potentialbereich von $-0,15\text{ V}$ bis ca. 0 V vs. Pt der kupferhaltigen Lösung entspricht qualitativ der Verschiebung im Bereich von 0 V bis $0,15\text{ V}$ vs. Pt zu der kupferfreien Lösung, wenn die ein Offset von $(+0,26^\circ)$ im Winkel und $(+0,15\text{ V})$ im Potential betrachtet wird.

² Die Messungen der Kupferabscheidung wurden mit der ersten Optimierungsstufe und die der Sulfatadsorption aus Schwefelsäure mit der finalen Optimierung der elektrochemischen Zelle durchgeführt, s. Kapitel 3.

6.4. Simulation anhand eines Mehrphasenmodells basierend auf den Abelès Matrizenformalismus

Die Interpretation der verschiedenen Stadien der Kupferabscheidung im Rahmen von Mehrphasenmodellen stößt auf Schwierigkeiten. Der Grund dafür liegt in der Notwendigkeit, den beteiligten Phasen jeweils einen Brechungsindex zuzuweisen. Am einfachsten ist das im Fall der Volumenabscheidung von Kupfer, da der Brechungsindex von Kupfer bekannt ist und nur die Dicke variiert wird. Die (1×1) -UPD-Phase kann möglicherweise als monomolekular dünner Grenzfall vom Volumenkupfer angesehen werden. Das ist für die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -UPD-Phase nicht mehr der Fall.

Auf die Uneindeutigkeit des Abelès-Fits bei gleichzeitiger Variation des Brechungsindex und der Dicke einer Phase wird bereits im Kapitel 4 eingegangen. Bei Kupfersystemen muss zusätzlich die Absorptionskonstante variiert werden. Die Phase zwischen dem Goldfilm und der Volumenphase des Elektrolyten durchläuft einen Nichtmetall-Metall-Übergang von einem ionischen zu einem metallartigen Zustand. Es ist zu erwarten, dass die Absorptionskonstante bei kathodischer Potentialvariation von nahe Null auf Werte größer Eins anwächst. Eine klassische Anpassung im Rahmen des Abelès-Formalismus scheint nicht zielführend zu sein, da die Parameter n_3 , k_3 und d_3 nicht ausreichend entkoppelt sind. Stattdessen wird im Folgenden versucht, die Trends der Plasmonenresonanzverschiebung mithilfe von Simulationsrechnungen³ zu verstehen.

Die Simulationen werden mit einem Mehrphasenmodell basierend auf dem Abelès-Matrizenformalismus für die verschiedenen Stadien der potentialgesteuerten Kupferabscheidung durchgeführt. Es werden 4 Stadien angenommen, welche in Abbildung 6.4 skizziert sind: die freie Goldoberfläche (Szenario I), die Abscheidung von Kupfer im submonolagen Bereich (Szenario II), die Ausbildung einer Monolage an Kupfer (Szenario III) und die Volumenabscheidung an Kupfer (Szenario IV).

Szenario I:

Die Ausgangssituation ist die freie Goldoberfläche. In diesem Fall steht die Goldoberfläche in direktem Kontakt mit der Kupfersulfatlösung. Für die Simulation wird ein Dreiphasenmodell verwendet, welches aus der Halbzylinderlinse, dem Goldfilm und dem Elektrolyten besteht. Die verwendeten Parameter für die folgenden Simulationen sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Der Brechungsindex für die Kupfersulfat-Lösung $n=1,3316$ wird aus [163] entnommen.

³ Mathcad 14, s. Anhang C Seite 129

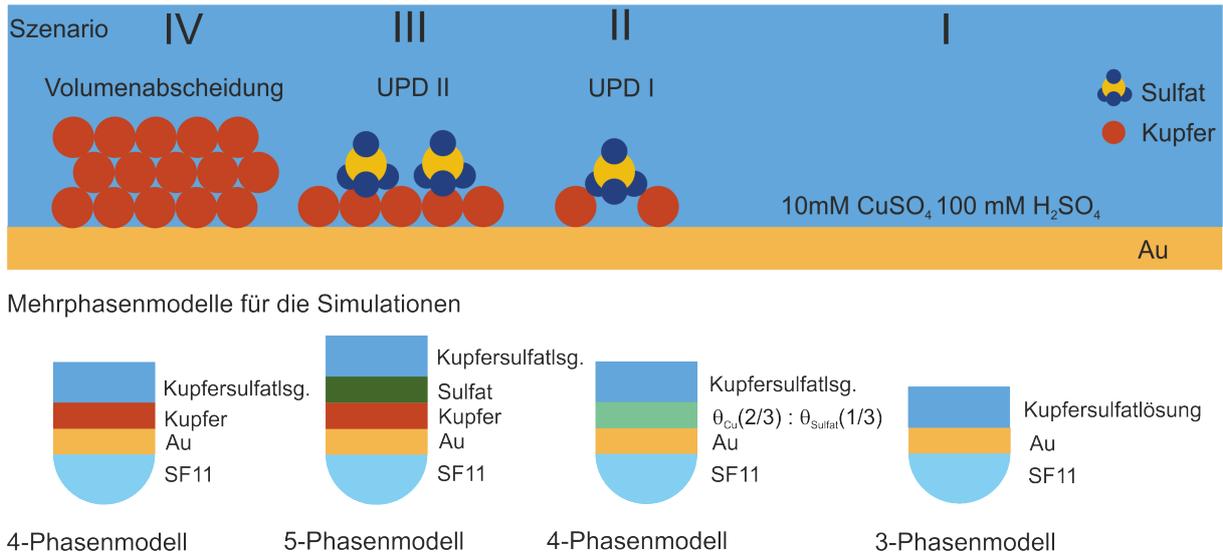


Abb. 6.4.: Die vier verschiedenen Stadien der Kupferabscheidung und die verwendeten Mehrphasenmodelle, welche für das entsprechende Szenario für die Simulation verwendet werden. Szenario I: Freie Goldoberfläche. Szenario II: UPD I. Szenario III: UPD II. Szenario IV: Volumenabscheidung.

Szenario II:

In der UPD I befinden sich 2/3 Kupfer in einer wabenförmigen Struktur auf der Goldoberfläche und 1/3 Sulfat in den Zwischenräumen. Die drei Sauerstoffatome der Sulfationen liegen auf halber Höhe der Kupferatome. Die Bestimmung von optischen Konstante für die UPD I für eine Simulation mit einem Mehrphasenmodell ist aufgrund der Anordnung der Kupfer und Sulfationen schwierig. Daher werden zwei Grenzfälle betrachtet, die einen Ansatz zur Bestimmung optischer Konstanten für die UPD I Schicht beschreiben.

- 1. Grenzfall:** Wird die Bewegung des Kupfers und Sulfats in der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur als stark eingeschränkt betrachtet, kann diese Anordnung in erster Näherung mit der in einem Kristall verglichen werden. Wird das Wasser in der Umgebung des adsorbierten Kupfers und coadsorbierten Sulfats berücksichtigt, ist das Pentahydrat des Kupfersulfats ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) mit einem Brechungsindex von $n = 1,5141$ ein geeigneter Kristall (**Szenario IIa**).^[165] Zum Vergleich wird ebenfalls eine Simulation mit dem wasserfreien Kristall mit einem Brechungsindex von $n = 1,724$ ^[165] durchgeführt (**Szenario IIb**). Die Dicke der Schicht wird auf 10 Å abgeschätzt. Für die Simulationen wird ein Vierphasenmodell bestehend aus der Halbzylinderlinse, dem Goldfilm, dem Kupfersulfatkristall und der Kupfersulfatlösung verwendet.
- 2. Grenzfall:** Aus den Strukturinformationen der UPD I ist bekannt, dass sich die Sulfationen in den Lücken der wabenförmigen Struktur des Kupfers befinden. Trotzdem werden getrennte Phasen für das Kupfer und das Sulfat im Fünfphasenmodell

betrachtet. Es werden zwei Simulationen mit unterschiedlichem Dickenverhältnis von Kupfer zu Sulfat durchgeführt. Im **Szenario IIc** wird der Substrateinfluss auf den metallischen Charakter des abgeschiedenen Kupfers berücksichtigt, indem eine Dicke für die Kupferschicht von 3 \AA und die der Sulfatschicht auf $6,9 \text{ \AA}$ festgelegt wird. Für das **Szenario IIId** wird die Schichtdicke des Kupfers unter Berücksichtigung des Cu-Au-Abstandes ($0,281 \pm 0,005 \text{ nm}$ [142]) und des Kupferradiuses auf 5 \AA erhöht, während die des Sulfats unverändert bleibt. Für die Sulfatschicht werden die Werte für eine maximale Bedeckung an Sulfat aus Kapitel 4 zur Beschreibung der Schicht verwendet, obwohl in diesem Fall eine Bedeckung von $4,7 \cdot 10^{14} \text{ Ionen/cm}^2$ vorliegt.[147] Die optischen Konstanten für einen Kupferfilm mit einer Bedeckung von $\Theta_{Cu} = 2/3$ werden aus der Dielektrizitätskonstante des Volumenkupfers berechnet. Für die Berechnung der optischen Konstanten der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur wird die Schicht so betrachtet, als würde eine Monolage Kupfer vorliegen, die aber nur $2/3$ der Dichte einer vollständigen Monolage besitzt. Aus Kapitel 4.4.2 ist bekannt, dass sich die Dielektrizitätskonstante aus einem Anteil der freien Elektronen und dem der Interbandübergänge zusammensetzt und sich in Abhängigkeit der Suszeptibilität formulieren lässt (s. Formel 6.1). Die Schicht besteht aus einer Wabenstruktur, die sich aus Kupferatomen zusammensetzt und $2/3$ der Goldoberfläche bedeckt. Daraus ergibt sich, dass sich die Interbandübergänge und die Elektronendichte im Vergleich zu einer vollständigen Monolage unterscheiden und somit beide Eigenschaften bei der Anpassung der Dielektrizitätskonstante berücksichtigt werden muss.

$$\varepsilon - 1 = \chi_{Drude} + \chi_{Interband} \quad (6.1)$$

$$\varepsilon\left(\frac{2}{3} - \text{Dichte}\right) - 1 = \frac{2}{3} \cdot (\chi_{Drude} + \chi_{Interband}) \quad (6.2)$$

$$\varepsilon\left(\frac{2}{3} - \text{Dichte}\right) = \frac{2}{3} \cdot (\varepsilon - 1) + 1 \quad (6.3)$$

Es ergibt sich eine Dielektrizitätskonstante von $\varepsilon\left(\frac{2}{3}\right) = -7,396 + i1,131$ aus der Dielektrizitätskonstante für Kupfer $\varepsilon(1,666 \text{ eV}) = -11,594 + i1,697$ [166].

Szenario III:

In der UPD II bildet sich eine Monolage an Kupfer aus, auf der sich das verdrängte Sulfat anreichert. Für dieses Szenario wird ein Fünfphasenmodell angenommen. Dieses beinhaltet die Halbzylinderlinse, den Goldfilm, eine Monolage Kupfer, eine Adsorbatschicht an Sulfat und den Elektrolyten. Für die Monolage Kupfer wird der Brechungsindex vom Kupfervolumen $\tilde{n} = 0,2662 + i3,34$ [166] angenommen. Für die Sulfatschicht wird auf-

grund fehlender Daten zu der Struktur des Sulfats auf Kupfer, der Brechungsindex und die Schichtdicke aus Kapitel 4 für die ($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$)-Struktur von Sulfat auf Gold verwendet. Die Schichtdicke der Kupfermonolage wird mithilfe des Cu-Au-Abstandes $0,281 \pm 0,005$ nm [142] und des Kupferradiuses auf 5 \AA abgeschätzt.

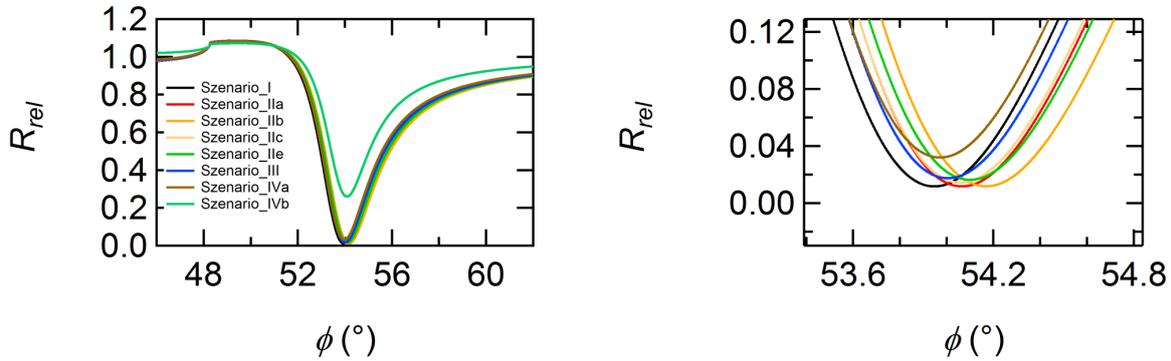
Szenario IV:

Für die Volumenabscheidung an Kupfer wird ein Vierphasenmodell verwendet. Dieses berücksichtigt die Halbzylinderlinse, den Goldfilm, einen Kupferfilm und die Kupfersulfatlösung. Es werden zwei verschiedene Simulationen für unterschiedliche Schichtdicken des Kupfers durchgeführt, damit die Tendenzen für die Volumenabscheidung ermittelt werden können. Szenario IVa entspricht einer Schichtdicke von $1,5$ nm und Szenario IVb einer Schichtdicke von 10 nm. Für die Kupferphase wird die Dielektrizitätskonstante des Kupfers $\varepsilon(1,66eV)$ aus [166] verwendet.

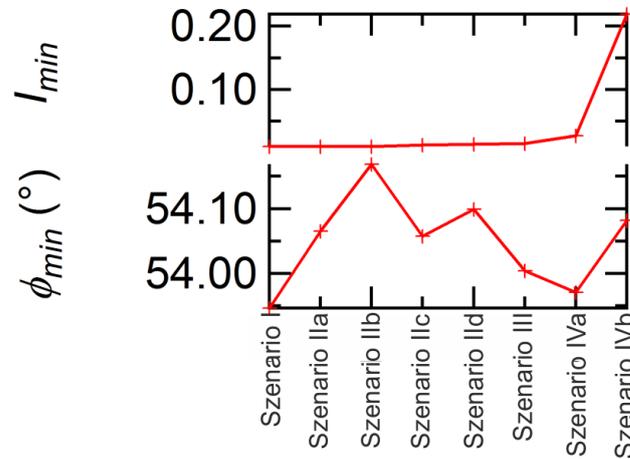
Szenario	I		IIa und b	
Phase	\tilde{n}	d	\tilde{n}	d
HZ-Linse SF11	$1,7844+i0$	semi-infinit	$1,7844+i0$	semi-infinit
Goldfilm	$0,1989+i3,4954$	49 nm	$0,1989+i3,4954$	49 nm
a) $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \cdot \text{H}_2\text{O}$			1,5141	10 \AA
b) CuSO_4			1,724	10 \AA
Elektrolyt	$1,3316+i0$	semi-infinit	$1,3316+i0$	semi-infinit
Szenario	IIc		IId	
Phase	\tilde{n}	d	\tilde{n}	d
HZ-Linse SF11	$1,7844+i0$	semi-infinit	$1,7844+i0$	semi-infinit
Goldfilm	$0,1989+i3,4954$	49 nm	$0,1989+i3,4954$	49 nm
2/3 Kupfer	$0,207+i2,727$	3 \AA	$0,207+i2,727$	5 \AA
Sulfat	$1,436+i0$	$6,9 \text{ \AA}$	$1,436+i0$	$6,9 \text{ \AA}$
Elektrolyt	$1,3316+i0$	semi-infinit	$1,3316+i0$	semi-infinit
Szenario	III		IV	
Phase	\tilde{n}	d	\tilde{n}	d
HZ-Linse SF11	$1,7844+i0$	semi-infinit	$1,7844+i0$	semi-infinit
Goldfilm	$0,1989+i3,4954$	49 nm	$0,1989+i3,4954$	49 nm
Kupfer	$0,2662+i3,34$	5 \AA	$0,2662+i3,34$	a) $1,5$ nm, b) 10 nm
Sulfat	$1,436+i0$	$6,9 \text{ \AA}$		
Elektrolyt	$1,3316+i0$	semi-infinit	$1,3316+i0$	semi-infinit

Tab. 6.2.: Parameter für die Simulationen mit Mehrphasenmodellen für die entsprechenden Szenarien I bis IV. Brechungsindizes bestimmt bei $\lambda = 589$ nm, $T=20^\circ\text{C}$.

6.4.1. Unterpotentialabscheidung des Kupfers



(a) Simulationen der Szenarien I bis IV



(b) Minimumsintensität und SPR-Winkel

Abb. 6.5.: a) Simulierte Resonanzkurven der einzelnen Szenarien (s. Legende) und die Vergrößerung des Winkelbereichs um das Intensitätsminimum, b) Aus den Simulationen ermittelte Veränderungen der Minimumsintensität und des SPR-Winkels.

In Abbildung 6.5 a) sind die berechneten Kurven mithilfe der Parameter aus Tabelle 6.2 für die einzelnen Szenarien und die Vergrößerung des Resonanzminimums dargestellt. In b) sind der Resonanzwinkel und die entsprechende Intensität, welche sich aus den einzelnen Szenarien ergeben haben, gegenübergestellt. Szenario I entspricht der freien Oberfläche und wird als Ausgangssituation betrachtet. Szenario II führt für den Grenzfall 1 und 2 jeweils zu einer Verschiebung zu größeren Winkeln. Das Szenario IIa und IIc ergeben eine Winkelverschiebung in einer ähnlichen Größenordnung. Szenario IIa entspricht dem Kupfersulfatkristall, der als Pentahydrat vorliegt. Szenario IIc beschreibt die UPD I als eine Kupfermonolage mit einer 2/3-Dichte, dabei wird eine Dicke für das Kupfer von 3 Å angenommen. Szenario III (Ausbildung einer vollständigen Monolage) und IVa (Volumenabscheidung) bewirken eine Verschiebung zu kleineren Winkeln als der für die Szenarien

IIa-d. Szenario IVb führt zu einer Verschiebung zu größeren Winkeln und zeigt eine deutliche Veränderungen bezüglich der Breite und der Minimumintensität der Resonanzkurve.

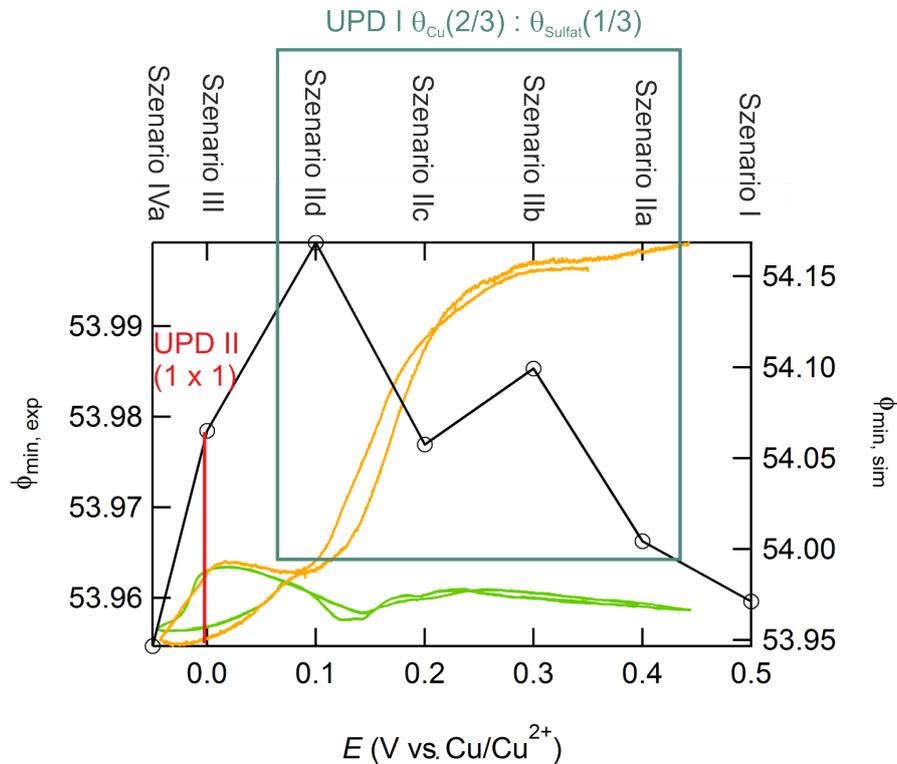


Abb. 6.6.: Vergleich der simulierten (schwarz) mit der experimentell ermittelten SPR-Winkelverschiebung (grün und orange) während der UPD. Die SPR-Winkellage im Bereich von 0,1 bis 0,45 V vs. Cu/Cu^{2+} unterscheidet sich von Experiment zu Experiment. Dieser Sachverhalt wird beispielhaft an SPR-Winkelverschiebungen von zwei Experimenten im gleichen Potentialbereich veranschaulicht.

Abbildung 6.6 zeigt zwei verschiedene potentialabhängige Winkelverschiebungen während der Unterpotentialabscheidung von Kupfer (orangene und grüne Kurve). Die experimentelle Winkelverschiebung ist im Potentialbereich von $-0,05$ V bis $0,1$ V vergleichbar. Die Winkelverschiebung im restlichen Potentialbereich hängt von der Vorgeschichte und der Elektrodenpräparation ab, was anhand den stark variierenden Werten der absoluten Winkellage identifiziert werden kann. Die schwarze Kurve zeigt die berechneten Winkelverschiebung der einzelnen Szenarien, wobei nur das Szenario III direkt einem Potential zugeordnet werden kann. Die restlichen Szenarien werden willkürlich im Bereich der UPD I verteilt. Aufgrund der unterschiedlichen experimentellen Ergebnisse für die Winkelverschiebung vor und um die UPD I ist eine Aussage über die Übereinstimmung des Modells und des Experiments schwierig. Im Vergleich zu den möglichen Winkelverschiebungen im Experiment sind die Szenarien IIa und IIc aufgrund der Größe der Verschiebung realisti-

scher als die Szenarien IIb und IIId.

Die Winkelverschiebung zwischen Szenario III und IVa entspricht dem experimentell beobachteten Trend, wobei die Verschiebungen im Experiment um den Faktor 3 kleiner als die berechneten Verschiebung ist. Dabei ist zu beachten, dass die Verschiebung in der Simulation für 15 \AA berechnet wird. Nach den Abschätzungen aus Kapitel 6.4.2 entspricht dies etwa 2,5 ML. Da eine Monolage $\sigma = 444 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ entspricht, kann für 2,5 ML die entsprechende Ladungsdichte berechnet werden. Der dazugehörige Winkel entspricht der simulierten Verschiebung von ca. $0,02^\circ$.

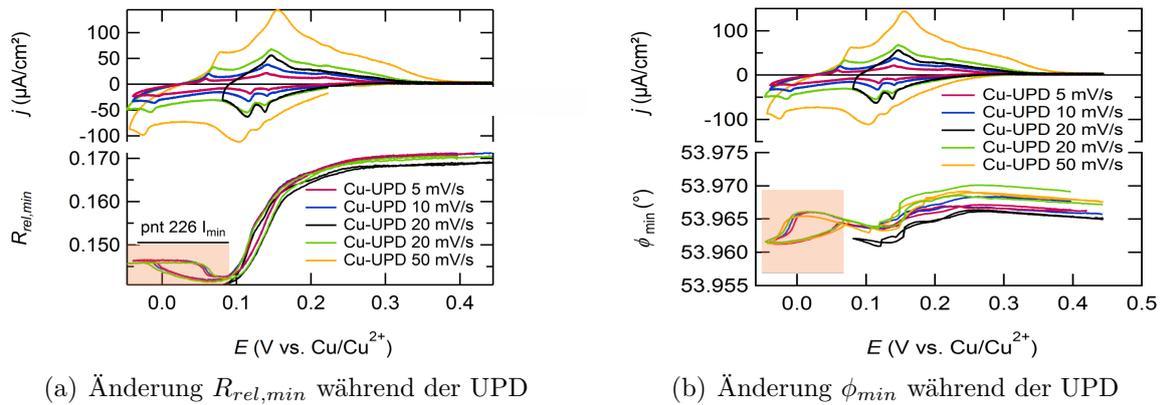


Abb. 6.7.: CVs der Unterpotentialabscheidung mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Potentialänderung. a) Änderung der Intensität des Resonanzminimums. b) die Änderung des SPR-Winkels.

In Abbildung 6.7 sind noch einmal die CVs aus Abbildung 6.1 mit unterschiedlicher Geschwindigkeit der Potentialänderung aufgetragen und zusätzlich in a) die Änderung der Minimumsintensität der Resonanzkurve und in b) die Veränderung des SPR-Winkels. Wie bereits erwähnt, wurde sind die Veränderungen der beiden betrachteten Größen im Potentialbereich von -50 mV bis 100 mV reproduzierbar. Das entspricht dem Potentialbereich zwischen der UPD I und UPD II. Die Simulationen der Szenarien II a) bis d) und III ergeben eine Zunahme des Winkels innerhalb der UPD und bestätigt somit den experimentell gemessenen Trend. Die Größe der Verschiebung zwischen den experimentell (ca. $0,005^\circ$) bestimmten und simulierten (ca. $0,03^\circ$) Winkelverschiebungen unterscheidet sich deutlich. Aus diesem Grund wird auf die bereits in Kapitel 6.3 erwähnten Messungen von Uchida *et al.* verwiesen, bei denen die Massenänderung während der Unterpotentialabscheidung von Kupfer und der Koadsorption von (Hydrogen)Sulfat mithilfe einer Quarzkristall-Mikrowaage untersucht wird.[164] Uchida *et al.* gehen davon aus, dass unter Berücksichtigung des Verhältnisses der molaren Masse der beiden Ionensorten die jeweilige Bedeckung der einzelnen Ionensorte aus der Massenänderung berechnet werden

kann.[164] Der damit ermittelte potentialabhängige Verlauf von θ_{Cu} und $\theta_{\text{HSO}_4^-}$ sind im Potentialbereich zwischen der UPD I und UPD II identisch zu denen der Veränderung der Minimumsintensität und der Lage des SPR-Winkels.

Die Kupferbedeckung θ_{Cu} nimmt analog zu der Veränderung der Minimumsintensität von der UPD I zur UPD II zu. Diese Bedeckung bleibt bei der Umkehr der Potentialänderung konstant bis ca. 0,05 V vs. Cu/Cu²⁺ und fällt anschließend ab.

Im Gegensatz dazu steigt die Sulfatbedeckung bis zur Ausbildung der Kupfermonolage an und fällt im Bereich des Stromdichtepeaks der UPD II ab. Während der Auflösung der Kupfermonolage bis zur Ausbildung der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Struktur steigt die Bedeckung wieder an. Der potentialabhängigen SPR-Winkel zeigt einen analogen Verlauf der Verschiebung. Aus diesem Vergleich kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die (Hydrogen)-Sulfatbedeckung einen Einfluss auf die Lage des Resonanzwinkels hat. Die Menge an Kupfer wiederum beeinflusst die Intensität des Resonanzminimums. Diese subtilen Änderungen konnten anhand der Simulationen der Szenarien II a) - d) und III nicht nachvollzogen werden. Diese Schlussfolgerung wird unterstützt von den Berechnungen aus [30]. Diese ergeben, dass die Änderung des Realteils der Dielektrizitätskonstante den Resonanzwinkel beeinflusst und die Änderung des Imaginärteils die Breite und Tiefe der Resonanzkurve.

6.4.2. Volumenabscheidung des Kupfers

Wird die Dicke der Kupferschicht des Vierphasenmodells im Szenario IV weiter erhöht, kann die Volumenabscheidung simuliert werden. Die Schichtdicke des Kupfers im Vierphasenmodell wird von 0,1 nm bis 50 nm variiert. Die berechneten Kurven in Abbildung 6.8 zeigen eine Abnahme der Breite der Resonanzkurve und eine Verschiebung des Resonanzwinkels zu größeren Werten. Die Intensität des Resonanzminimums nimmt deutlich zu. Ab einer Schichtdicke des Kupferfilms von ca. 45 nm ist keine Resonanzkurve mehr vorhanden.

Die Veränderungen der simulierten Plasmonenresonanzkurve während der Volumenabscheidung wird zusätzlich im Experiment beobachtet. Es wird ein Potential von -0,05 V vs. Cu/Cu²⁺ an die Arbeitselektrode angelegt und für 145 Sekunden gehalten, s. Abbildung 6.9. Mit fortschreitender Kupferabscheidung wird eine Zunahme der Minimumsintensität beobachtet und die Aufsicht auf das Wasserfalldiagramm zeigt eine Verschiebung zu größeren Winkeln. Wird das Potential auf +0,05 V eingestellt, findet die Kupferauflösung statt und die Plasmonenresonanz tritt an der gleichen Winkelposition auf. Die Auflösung erfolgt deutlich schneller als die Abscheidung. Aus der aufgezeichneten Stromdichte und der daraus berechnete Ladungsdichte kann die Menge an abgeschiedenem Kupfer

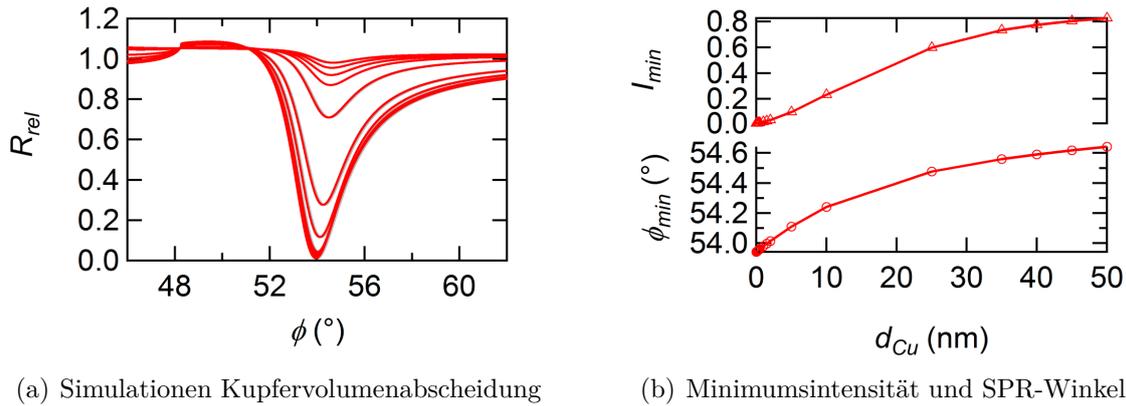


Abb. 6.8.: Simulationen mit einem Vierphasenmodell für das Szenario IV mit unterschiedlichen Schichtdicken. a) Simulierte Resonanzkurven. b) Veränderung des SPR-Winkels und der Minimumsintensität in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

bestimmt werden. In der Dissertation von S. Frittmann wurde bereits gezeigt, dass die experimentellen Ladungsmengen aus der Literatur zwischen -350 und $-470 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ variieren und sich ein theoretischer Wert $-444 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ für die Abscheidung einer Monolage an zweiwertigen Kupferionen ergibt.[67] In diesem Experiment sind während den 145 Sekunden $\sigma = -19 \text{mC}/\text{cm}^2$ geflossen und entsprechen somit einer Abscheidung von etwa 43 ML Kupfer. Eine weitere Quantifizierung der Anzahl an abgeschiedenen Cu-Monolagen ist anhand der Form der Plasmonenresonanzkurve möglich. Ein Vergleich der simulierten und experimentellen SPR-Kurven wird anhand der Verbreiterung der Kurve und der Ausprägung des Resonanzminimums durchgeführt. Die Bestimmung des Intensitätsminimums wird durch die deutliche Verbreiterung der Kurve ungenau. Daher ist ein Vergleich der Winkelverschiebung zwischen dem Experiment und der Simulation nur bis zu einer bestimmten Anzahl an Monolagen sinnvoll. Die Minimumsintensität verändert sich während der Kupferabscheidung um $= I_{min(t=145s)} - I_{min(t=0s)} = 0,64$. Aus dem Vergleich dieses Wertes mit dem Intensitätsverlauf in Abbildung 6.8 ergibt sich eine abgeschiedenen Kupferschichtdicke von 25 nm und somit eine Dicke von $5,8 \text{ \AA}$ pro Monolage Kupfer. Betrachtet man dafür den Abstand zwischen der Gold- und Kupferschicht $0,281 \pm 0,005 \text{ nm}$ [142] und den Durchmesser des Kupfers $0,27 \text{ nm}$ [167], erhält man einen Wert in der gleichen Größenordnung.

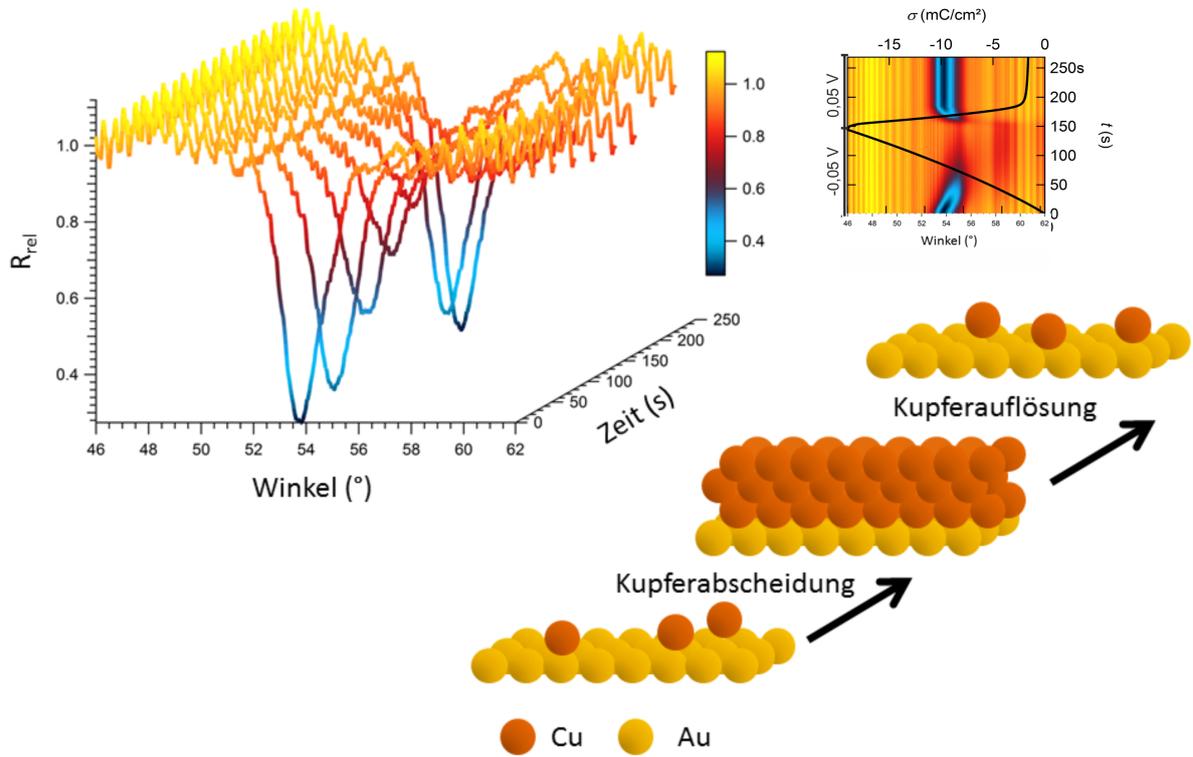


Abb. 6.9.: Wasserfalldiagramm der Kupferabscheidung und -auflösung. Zusätzlich ist die Aufsicht auf das Wasserfalldiagramm und die entsprechende Ladungsdichte aufgezeichnet.

6.5. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Unterpotentialabscheidung (UPD) und die Volumenabscheidung von Kupfer aus einer 10 mM CuSO₄ in 100 mM H₂SO₄ auf Au(111) mit der eSPR untersucht. Der Vergleich der Peaks der potentialabhängigen Stromdichte innerhalb der Unterpotentialabscheidung mit denen der CVs aus der Literatur für 111-texturierte Goldoberflächen ergab, dass die verwendeten Goldfilme unterschiedliche Oberflächenstrukturen aufweisen. Zusätzlich zu der unterschiedlichen Ausprägung des Peaks, welcher der Ausbildung der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Struktur (UPD I) zugeordnet wird, zeigt die Verschiebung der Resonanzkurve bei Potentialen positiv des Potentials der UPD I eine starke Abhängigkeit von der Elektrodenpräparation bzw. Vorgeschichte des CVs. Die Winkelverschiebungen der Resonanzkurve im Bereich der UPD I bis in die Volumenabscheidung sind reproduzierbar. Die im Potential verzögerte Auflösung des zuvor abgeschiedenen Kupfers verursacht auch in der Winkelverschiebung eine Hysterese.

Der Vergleich der Winkelverschiebung der Sulfatad- bzw. desorption aus einer kupferfreien und einer kupferhaltigen Lösung zeigt, dass die SPR-Winkelverschiebung in der kupferhaltigen Lösung deutlich kleiner ist. Dies steht im Einklang mit QCM-Messungen der Massenänderung, die zeigen, dass die Oberfläche im untersuchten Potentialbereich nicht frei von Sulfat ist. Weiterhin zeigen diese potentialabhängigen QCM-Messungen einen analogen Verlauf zu den Änderungen der Minimumverschiebung und der Änderung der Minimumintensität der Resonanzkurve. Die Bedeckungsänderung an Kupfer zeigt ein analoges Verhalten zu der Änderung der Minimumintensität zwischen der UPD I und der Ausbildung einer vollständigen Monolage (UPD II). Die Sulfatbedeckung wiederum weist das gleiche Verhalten wie die Verschiebung des SPR-Winkels auf. Daher kann qualitativ die Menge des abgeschiedenen Kupfers anhand der Veränderung der Minimumintensität nachvollzogen werden. Die potentialabhängige Bedeckung des Sulfats führt zu einer Verschiebung des Resonanzwinkels.

Die quantitative Interpretation der Prozesse in der elektrochemischen Doppelschicht ist aufgrund des unterschiedlichen Einflusses beider Ionensorten nicht eindeutig. Daher erfolgt eine Interpretation der Verschiebung der Resonanzkurve durch Simulationen. Die Anzahl der Schichten des dafür verwendeten Mehrphasenmodells ergeben sich aus der potentialabhängigen Situation. Die kupferfreie Goldoberfläche und die vollständig mit kupferbedeckte Oberfläche sind einfach zu simulieren. Die Monolage wird als Grenzfall der Volumenphase betrachtet. Die Kupferunterpotentialabscheidung hingegen ist aufgrund der unbekannt optischen Eigenschaften des Kupfers schwierig, wenn nur eine 2/3 Bedeckung der Goldoberfläche mit Kupfer vorliegt. Daher werden zwei Grenzfälle betrachtet, um die optischen Eigenschaften dieser Schicht für die Simulation zu ermitteln. Für diese

beiden Grenzfälle werden jeweils zwei Szenarien betrachtet.

Anhand der damit simulierten Verschiebungen des Resonanzwinkels im Vergleich mit den experimentellen Werten, ergeben sich zwei mögliche Szenarien für die UPD I. Das könnte zum einen das Pentahydrat des Kupfersulfatkristalls oder zum anderen die Kupferschicht mit $2/3$ der Elektronendichte einer vollständigen Monolage, die nur 3 \AA dünn ist, sein. Beide Szenarien führen zu dem experimentell bestimmten Anstieg des SPR-Winkels im Potentialbereich von der UPD I zur UPD II.

Für die Volumenabscheidung wird ein Fünfphasenmodell verwendet, bei dem die Dicke der Kupferschicht variiert. Anhand der Simulationen und der experimentellen Daten der SPR-Winkelverschiebung und der gemessenen Ladungsdichte kann die Schichtdicke der einzelnen Lagen des Kupfers zu $5,8 \text{ \AA}$ bestimmt werden.

7. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wird die Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie (SPR) simultan zu klassischen elektrochemischen Methoden eingesetzt, um die Eigenschaften der elektrochemischen Grenzschicht und deren potentialabhängigen Änderungen zu charakterisieren. Oberflächenplasmonen können unter Reflexionsbedingungen an der 50 nm dünnen Goldarbeits Elektrode als Funktion des Einfallswinkels durch eine deutlich sichtbare Resonanzkurve nachgewiesen werden. Die wesentlichen Parameter dieser Resonanzkurve - die Lage des Intensitätsminimums und die Form der Kurve - hängen in empfindlicher Weise von den chemischen Details in der unmittelbaren Nähe der Arbeitselektrode ab. Das bedeutet, dass sowohl kleinste Änderungen der Zusammensetzung und der Struktur der elektrochemischen Doppelschicht, als auch Änderungen des Goldfilms zu Veränderungen der Resonanzkurve führen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Adsorption und Desorption von Sulfat aus schwefelsauren Lösungen, der Phasenübergang von Dodecylsulfationen und die Kupferabscheidung aus schwefelsauren Lösungen auf 111-texturierten Goldoberflächen untersucht. Dazu musste - basierend auf den Erkenntnissen aus einer Vorgängerarbeit von A. E. Timm - ein neues Spektrometer entwickelt werden. Im Folgenden werden die wesentlichen Merkmale dieser Neuentwicklung vorgestellt. Die Resonanz wird über einen größeren Winkelbereich ($\phi_{min} \pm 8^\circ$) und mit einer höheren Zeitauflösung (eine Resonanzkurve pro Millisekunde) gemessen. Das Spektrometer zeigt eine wesentlich verbesserte Stabilität und eine deutlich verbesserte Reproduzierbarkeit der Winkelmessung. Es ergibt sich eine Winkelmessgenauigkeit des Goniometers von 1 Milligrad im Vergleich zu 5 Milligrad des vorherigen Spektrometers. Außerdem führt die neu entwickelte elektrochemische Zelle zu einer Vermeidung der Kontamination der Arbeitselektrode während der Messung und so zu einer um den Faktor 12 erhöhten Maximalmesszeit. Eine weitere Neuerung ist die Messung unter Inertgasbedingungen. Für die Untersuchung wasserempfindlicher Systeme, wie z. B. die Doppelschicht in Ionischen Flüssigkeiten sind allerdings Verbesserungen nötig.

Mithilfe einer phänomenologischen Beschreibung der gemessenen Resonanzkurven werden die wesentlichen Charakteristika (Winkel und Intensität des Resonanzminimums) parametrisiert. Damit stehen diese Parameter simultan zu Zykelvoltammogrammen oder Pulsexperimenten mit einer Zeitauflösung von 1 ms zur Verfügung. Subtile Änderungen der chemischen und geometrischen Natur der elektrochemischen Doppelschicht werden so sichtbar. Weiterhin - und dies ist der Schwerpunkt dieser Arbeit - können die Resonanzkurven im Rahmen von Schichtmodellen mit Hilfe des Abelès-Matrix-Formalismus berechnet werden. Die Schichten stehen für chemisch einheitliche Bereiche wie z. B. die

Goldarbeitselektrode, eine oder mehrere adsorbierte Phasen und die Elektrolytvolumenphase. Diese werden im Rahmen des Abelès-Formalismus durch ihre optischen Eigenschaften (Brechungsindex und Absorptionskonstante) und die Dicke im Modell berücksichtigt. Als einzig freier Parameter wird der Brechungsindex der elektrochemische Grenzschicht erhalten und verspricht somit einen Einblick in die Änderungen der molekularen Struktur an der Elektrodenoberfläche. Die wesentlichen Ergebnisse und neuen Erkenntnisse in Bezug auf die oben erwähnten Systeme sind im Folgenden zusammengefasst. Aus der zykelvoltammetrischen Untersuchung der Adsorption von Sulfat aus einer 0,1 M Schwefelsäure und den *in-situ* aufgezeichneten Resonanzkurven ergibt sich eine Verschiebung des SPR-Winkels von ca. $\phi_{min} = 0,140^\circ$ zu größeren Winkeln. Die reversible Verschiebung reagiert empfindlich auf Details wie die Aufhebung bzw. Bildung der Rekonstruktion der Goldoberfläche bzw. die Ordnung der Adsorbatstruktur. Die Interpretationsversuche unter der einfachen Modellvorstellungen eines Vierphasenmodells (Halbzylinderlinse - Goldfilm - elektrochem. Doppelschicht - Elektrolyt) haben ergeben, dass die Verschiebung der Resonanzkurve nicht nur durch die Adsorption allein, sondern zusätzlich durch die Polarisierung der Goldoberfläche verursacht wird. Eine physikalisch sinnvolle Beschreibung der Resonanzkurven ist daher nur unter Berücksichtigung der potentialabhängigen Änderungen der optischen Eigenschaften der Goldoberfläche in einem Fünfphasenmodell möglich. Die ermittelte Oberflächenexzesskonzentration von Sulfat ist doppelt so groß wie die aus der Literatur [78] und lässt darauf schließen, dass das verwendete Fünfphasenmodell weiter optimiert werden muss. Die Quantifizierung des Einflusses der Polarisierung der Goldoberfläche auf die Winkelverschiebung wäre dabei hilfreich. Dafür wären Messungen von schwach adsorbierenden Ionen auf Gold notwendig. Das Modell könnte außerdem an weiteren Elektrolyten optimiert werden, deren konzentrationsabhängige Brechungsindizes und potentialabhängige Oberflächenbedeckungen bekannt sind. Dafür würden die mit der Chronocoulometrie untersuchten Halogenide adsorbiert auf Au(111) [103] in Frage kommen.

Zur Beschreibung der optischen Eigenschaften der Grenzschicht während des Phasenübergangs von Dodecylsulfationen von einer hemizylindrischen Oberflächenstruktur in eine kompakte Doppellage ist ein Fünfphasenmodell ausreichend. Unter der Annahme, dass die ermittelte Brechungsindexänderung nur durch die Dodecylsulfationen verursacht wird, entspricht diese ungefähr einer Verdopplung der Konzentration an Ionen an der Goldoberfläche. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der in [122] gefundenen Verdopplung der Oberflächenexzesskonzentration der DS^- -Moleküle während des Phasenübergangs. Anhand der Winkelverschiebung als Antwort auf einen Potentialsprung konnte gezeigt werden, dass innerhalb von 100 ms die entsprechende Menge an Dodecylsulfat für die Ausbildung der Doppellage an der Goldoberfläche vorhanden ist. Die gemessenen Strom-

dichte und die daraus ermittelte Ladungsdichte erreicht allerdings erst nach etwa 300 ms den Wert für eine vollständig bedeckte Goldoberfläche. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Formation der kompakten Doppellage deutlich langsamer ist. Der Verlauf der Stromdichte während des Potentialsprungs weist auf einen Nukleations- und Wachstumsmechanismus hin und unterstützt somit diese Aussage. Durch die Ordnung wird die Dichte innerhalb der Schicht erhöht und das restliche Wasser an der Goldoberfläche wird entfernt, daher steigt die Winkelverschiebung weiter an.

Die Veränderung der Resonanzkurve während der Kupferunterpotentialabscheidung aus einer schwefelsauren Kupfersulfatlösung zeigt im Bereich der ungeordneten Kupferabscheidung eine starke Abhängigkeit von der Elektrodenpräparation und der Vorgeschichte des CVs. Im Bereich zwischen $\theta_{Cu} = 2/3$ und $\theta_{Cu} = 1$ und der anschließenden Volumenabscheidung des Kupfers ist die Winkelverschiebung reproduzierbar und zeigt analog zum CV eine Hysterese zwischen der Abscheidung und der Auflösung des Kupfers. Die Interpretation mithilfe eines Mehrphasenmodells während der Kupferunterpotentialabscheidung ist aufgrund der beteiligten Ionenarten (Cu^{2+} , Cu^+ , HSO_4^- und SO_4^{2-}) schwierig. Daher werden die Winkelverschiebungen mit Simulationen verglichen. Die simulierten Winkelverschiebungen beschreiben die Tendenz der experimentell ermittelten Verschiebungen im Bereich der Kupferunterpotentialabscheidung. Der Vergleich der Änderungen der Intensität und der Position des Resonanzminimums zwischen der UPD I und UPD II mit der Massenänderung des Kupfers und des Hydrogensulfats aus QCM-Messungen ermöglicht die Schlussfolgerung, dass die Änderung der Intensität im Resonanzminimum proportional zur Menge an abgeschiedenem Kupfer ist und die Änderung der Position des Resonanzminimums aus der Bedeckung an Hydrogen(Sulfat) resultiert. Die experimentell bestimmten Veränderungen der Form der Resonanzkurve während der Kupferabscheidung stimmen gut mit den Simulationen überein und es lässt sich die Dicke der einzelnen Kupferschichten abschätzen. Die Verschiebungen zeigen vielversprechende Ergebnisse. Für die weitere Charakterisierung des Einflusses der Bedeckung der Goldoberfläche mit Kupfer und dem koadsorbierten Anion an den Veränderungen der Resonanzkurve sind Untersuchungen weiterer Kupfersalze notwendig. Außerdem ist eine Erweiterung der Anpassung notwendig, damit der komplexe Brechungsindex der elektrochemischen Doppelschicht ermittelt werden kann.

Die SPR-Messung zeigen, dass eine qualitative Ermittlung der Veränderung der Resonanzkurve, bedingt durch die unterschiedlichsten Prozesse in der elektrochemischen Doppelschicht, mit hoher Sensitivität möglich ist. Die quantitative Beschreibung der molekularen Zusammensetzung ist für einfache Adsorbatsysteme möglich, wird hingegen komplex, sobald mehrere Ionen an den Prozessen in der elektrochemischen Doppelschicht beteiligt sind. Die Interpretation wäre einfacher, wenn eine weitere *in-situ*-Methode hinzugefügt

wird, welche Massenänderungen bzw. Strukturinformationen ermitteln kann.

Die Stärke dieses SPR-Spektrometers ist die hohe Signalstärke und dadurch die Möglichkeit schnelle Messungen durchzuführen. Aus diesem Grund sollte bei der Weiterführung dieser Arbeit der Schwerpunkt auf die Kinetik von elektrochemischen Prozessen in der elektrochemischen Grenzschicht gelegt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] B. B. Damaskin und O. A. Petrii. „Historical development of theories of the electrochemical double layer“. *Journal of Solid State Electrochemistry* 15.7-8 (2011), S. 1317–1334.
- [2] Lehné und Margarete. *CELEST: Neue Maßstäbe in der Energiespeicherforschung*: [http://www.kit.edu/downloads/pi/PI_2018_098_CELEST- Neue%20Massstaebe %20in%20der% 20Energiespeicherforschung.pdf](http://www.kit.edu/downloads/pi/PI_2018_098_CELEST-Neue%20Massstaebe%20in%20der%20Energiespeicherforschung.pdf), abgerufen am 01.09.2018.
- [3] A. González u. a. „Review on supercapacitors: Technologies and materials“. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58 (2016), S. 1189–1206.
- [4] N. C. Osti u. a. „Mixed Ionic Liquid Improves Electrolyte Dynamics in Supercapacitors“. *The Journal of Physical Chemistry C* (2018), S. 10476–10481.
- [5] P. Simon, Y. Gogotsi und B. Dunn. „Where Do Batteries End and Supercapacitors Begin?“ *Science (New York, N.Y.)* 343.6176 (2014), S. 1210–1211.
- [6] B. E. Conway, V. Birss und J. Wojtowicz. „The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors“. *Journal of Power Sources* 66.1-2 (1997), S. 1–14.
- [7] D. M. Kolb. „Elektrochemische Oberflächenphysik“. *Angewandte Chemie* 113.7 (2001), S. 1198–1220.
- [8] W. Schmickler. *Interfacial electrochemistry*. 2. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer, 2014.
- [9] O. M. Magnussen u. a. „In situ scanning tunnelling microscopy observations of a disorder–order phase transition in hydrogensulfate adlayers on Au(111)“. *Faraday Discuss* 94 (1992), S. 329–338.
- [10] N. Batina, T. Will und D. M. Kolb. „Study of the Initial Stages of Copper Deposition by in situ Scanning Tunnelling Microscopy“. *Faraday Discuss.* 94 (1992), S. 93–106.
- [11] M. Weber und F. C. Nart. „New Results on the Adsorption of Sulfate Species at Polycrystalline Gold Electrodes. An in Situ FTIR Study“. *Langmuir* 12.7 (1996), S. 1895–1900.

- [12] A. Baba, R. C. Advincula und W. Knoll. „In Situ Investigations on the Electrochemical Polymerization and Properties of Polyaniline Thin Films by Surface Plasmon Optical Techniques“. *The Journal of Physical Chemistry B* 106.7 (2002), S. 1581–1587.
- [13] A. Bund u. a. „Combining Surface Plasmon Resonance and Quartz Crystal Microbalance for the in Situ Investigation of the Electropolymerization and Doping/Dedoping of Poly(pyrrole)“. *The Journal of Physical Chemistry B* 107.28 (2003), S. 6743–6747.
- [14] A. Baba u. a. „Optical Properties of Ultrathin Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films at Several Doping Levels Studied by In Situ Electrochemical Surface Plasmon Resonance Spectroscopy“. *Langmuir* 19.21 (2003), S. 9058–9064.
- [15] A. Baba, W. Knoll und R. Advincula. „Simultaneous in situ electrochemical, surface plasmon optical, and atomic force microscopy measurements: Investigation of conjugated polymer electropolymerization“. *Review of Scientific Instruments* 77.6 (2006), S. 064101–1–064101–6.
- [16] F. Chao. „Étude de l’oxydation et de la réduction électrochimiques de l’or par ellipsométrie avec excitation de plasmons de surfaces (SEW)“. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 83.1 (1977), S. 65–86.
- [17] R. KöTZ, D. M. Kolb und J. K. Sass. „Electron density effects in surface plasmon excitation on silver and gold electrodes“. *Surface Science* 69.1 (1977), S. 359–364.
- [18] J. G. Gordon und S. Ernst. „Surface plasmons as a probe of the electrochemical interface“. *Surface Science* 101.1-3 (1980), S. 499–506.
- [19] A. Tadjeddine, D. M. Kolb und R. KöTZ. „The study of single crystal electrode surfaces by surface plasmon excitation“. *Surface Science* 101.1-3 (1980), S. 277–285.
- [20] A. Tadjeddine. „Influence of the electrical polarization on the surface plasmon dispersion at metal-electrolyte interfaces“. *Electrochimica Acta* 34 (1989), S. 29–33.
- [21] Y. Iwasaki u. a. „Time differential surface plasmon resonance measurements applied for electrochemical analysis“. *Electroanalysis* 9.16 (1997), S. 1239–1241.
- [22] Y. Iwasaki u. a. „Analysis of electrochemical processes using surface plasmon resonance“. *Sensors and Actuators B: Chemical* 50.2 (1998), S. 145–148.

- [23] J. E. Garland u. a. „Surface plasmon resonance transients at an electrochemical interface: time resolved measurements using a bicell photodiode“. *Analytica Chimica Acta* 475 (2003), S. 47–58.
- [24] V. K. Laurinavichyute, S. Nizamov und V. M. Mirsky. „The Role of Anion Adsorption in the Effect of Electrode Potential on Surface Plasmon Resonance Response“. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* 18.12 (2017), S. 1552–1560.
- [25] B. Rothenhäusler und W. Knoll. „Surface-plasmon microscopy“. *Nature* 332.6165 (1988), S. 615–617.
- [26] W. Hickel, D. KAMP und W. Knoll. „Surface-plasmon microscopy“. *Nature* 339.6221 (1989), S. 186.
- [27] J. S. Shumaker-Parry und C. T. Campbell. „Quantitative methods for spatially resolved adsorption/desorption measurements in real time by surface plasmon resonance microscopy“. *Analytical Chemistry* 76.4 (2004), S. 907–917.
- [28] O. Andersson u. a. „Imaging SPR for detection of local electrochemical processes on patterned surfaces“. *Sensors and Actuators B: Chemical* 134.2 (2008), S. 545–550.
- [29] A. W. Peterson u. a. „Mass measurements of focal adhesions in single cells using high resolution surface plasmon resonance microscopy“. In: *Plasmonics in Biology and Medicine XV*. Hrsg. von T. Vo-Dinh und J. R. Lakowicz. SPIE, 2018, S. 4.
- [30] A. Otto. „Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection“. *Zeitschrift für Physik* 216 (1968), S. 398–410.
- [31] E. Kretschmann. „Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen“. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei* 241.4 (1971), S. 313–324.
- [32] J. Homola, S. S. Yee und G. Gauglitz. „Surface plasmon resonance sensors: Review“. *Sensors and Actuators B: Chemical* 54.1-2 (1999), S. 3–15.
- [33] J. C. Abanulo u. a. „Waveguide surface plasmon resonance studies of surface reactions on gold electrodes“. *Faraday Discussions* 121 (2002), S. 139–152.
- [34] A. T. Reiner, S. Fossati und J. Dostalek. „Biosensor platform for parallel surface plasmon-enhanced epifluorescence and surface plasmon resonance detection“. *Sensors and Actuators B: Chemical* 257 (2018), S. 594–601.
- [35] S. Brantzen u. a. „A new sensor for the thermo-optical detection of surface plasmon resonance“. *Sensors and Actuators A: Physical* 135.2 (2007), S. 492–501.

- [36] R. B. M. Schasfoort und A. J. Tudos. *Handbook of Surface Plasmon Resonance*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008.
- [37] J. Homola. „Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species“. *Chemical reviews* 108.2 (2008), S. 462–493.
- [38] H. Dong u. a. „An in situ electrochemical surface plasmon resonance immunosensor with polypyrrole propylic acid film: Comparison between SPR and electrochemical responses from polymer formation to protein immunosensing“. *Biosensors & bioelectronics* 23.7 (2008), S. 1055–1062.
- [39] L. S. Jung u. a. „Quantitative Interpretation of the Response of Surface Plasmon Resonance Sensors to Adsorbed Films“. *Langmuir* 14.19 (1998), S. 5636–5648.
- [40] T. Tumolo, L. Angnes und M. S. Baptista. „Determination of the refractive index increment (dn/dc) of molecule and macromolecule solutions by surface plasmon resonance“. *Analytical biochemistry* 333.2 (2004), S. 273–279.
- [41] D. Roy. „Optical characterization of multi-layer thin films using the surface plasmon resonance method: A six-phase model based on the Kretschmann formalism“. *Optics Communications* 200.1-6 (2001), S. 119–130.
- [42] A. E. Timm. *In-situ Oberflächenplasmonenresonanzmessungen elektrochemischer Prozesse*. Karlsruhe: KIT-Bibliothek, 2014.
- [43] J. M. Ziman und P. Rennert, Hrsg. *Prinzipien der Festkörpertheorie*. 2. Aufl., autorisierte und gemeinsam mit dem Verfasser überarb. dt. Übersetzung, [Nachdr.] Thun: Deutsch, 1999.
- [44] C. Kittel und S. Hunklinger. *Einführung in die Festkörperphysik*. 15., unveränd. Aufl. München: Oldenbourg, 2013.
- [45] H. G. Tompkins und E. A. Irene, Hrsg. *Handbook of ellipsometry*. Norwich, NY und Heidelberg, Germany: William Andrew Pub und Springer, 2005.
- [46] W. Steinmann. „Optical Plasma Resonances in Solids“. *physica status solidi (b)* 28.2 (1968), S. 437–462.
- [47] U. Bürker und W. Steinmann. „Strahlung von Oberflächenplasmonen in Aluminium“. *Zeitschrift für Physik* 224 (1969), S. 179–189.
- [48] H. Raether. *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. Bd. 111. Springer Tracts in Modern Physics. Berlin und Heidelberg: Springer, 1988.
- [49] A. Sommerfeld. „Über die Ausbreitung der Wellen in der drahtlosen Telegraphie“. *Annalen der Physik* 28.4 (1909), S. 665–736.

- [50] D. M. Kolb, V. M. Agranovich und D. L. Mills, Hrsg. *Surface polaritons: Electromagnetic waves at surfaces and interfaces*. 1. Aufl. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1982.
- [51] G. Höhler u. a., Hrsg. *Springer Tracts in Modern Physics, Volume 38*. Bd. 38. Springer Tracts in Modern Physics. Berlin und Heidelberg: Springer, 1965.
- [52] R. Gross und A. Marx. *Festkörperphysik*. Mathematik, Physik 10-2012. München: Oldenbourg, 2012.
- [53] C. J. Powell. „Characteristic Energy Losses of 8-keV Electrons in Liquid Al, Bi, In, Ga, Hg, and Au“. *Physical Review* 175.3 (1968), S. 972–982.
- [54] H. Fujiwara. *Spectroscopic ellipsometry: Principles and applications*. Chichester, England und Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2007.
- [55] M. Cardona. „Fresnel Reflection and Surface Plasmons“. *American Journal of Physics* 39.10 (1971), S. 1277.
- [56] E. Hecht. *Schaum's outline of theory and problems of optics*. Schaum's outline series. New York: McGraw-Hill, 1975.
- [57] F. Abelès. „Recherches sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoïdales dans les milieux stratifiés“. *Annalen der Physik* 12.5 (1950), S. 596–640.
- [58] O. Hunderi. „On the problems of multiple overlayers in ellipsometry and a new look at multiple angle of incidence ellipsometry“. *Surface Science* 61 (1976), S. 515–520.
- [59] A. E. Timm, D. Nattland und 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 : PCCP* 15.18 (2013), S. 6667–6672.
- [60] P. Drude. „Zur Elektronentheorie der Metalle“. *Annalen der Physik* 306.3 (1900), S. 566–613.
- [61] D. E. Aspnes. „Optical properties of thin films“. *Thin Solid Films* 89.3 (1982), S. 249–262.
- [62] J. Braun. „Simulationsrechnungen zur Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie“. Bachelorarbeit. Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie, 16.05.2016.
- [63] Z. Yang, D. Gu und Y. Gao. „An improved dispersion law of thin metal film and application to the study of surface plasmon resonance phenomenon“. *Optics Communications* 329 (2014), S. 180–183.

- [64] K. Fuchs und N. F. Mott. „The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals“. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 34.01 (1938), S. 100.
- [65] E. H. Sondheimer. „The mean free path of electrons in metals“. *Advances in Physics* 1.1 (1952), S. 1–42.
- [66] R. A. Innes und J. R. Sambles. „Optical characterisation of gold using surface plasmon-polaritons“. *Journal of Physics F: Metal Physics* 17 (1987), S. 271–287.
- [67] S. Frittmann. „Der Einfluss der Anionen auf die elektrochemische Silber- und Kupfer-Abscheidung auf Au(111) - Mikrokolorimetrische Untersuchungen zur Identifikation ladungsneutraler Adsorptionsprozesse“. Diss. Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie, 2017.
- [68] C. A. Sigwarth. „Oberflächenplasmonenresonanzmessungen zur Kupferabscheidung auf Gold“. Diplomarbeit. Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie, 30.09.2016.
- [69] J. Bischof u. a. „Dewetting Modes of Thin Metallic Films: Nucleation of Holes and Spinodal Dewetting“. *Physical review letters* 77.8 (1996), S. 1536–1539.
- [70] Herminghaus S. u. a. „Spinodal Dewetting in Liquid Crystal and Liquid Metal Films“. *Science* 282 (1998), S. 916–919.
- [71] D. R. Lide, Hrsg. *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*. 85. ed. Bd. S. 8-83. Boca Raton: CRC Press, 2004.
- [72] M. H. Hölzle, V. Zwing und D. M. Kolb. „The influence of steps on the deposition of Cu onto Au(111)“. *Electrochimica Acta* 40.10 (1995), S. 1237–1247.
- [73] P. A. Rikvold u. a. „Computational lattice-gas modeling of the electrosorption of small molecules and ions“. *Surface Science* 335 (1995), S. 389–400.
- [74] P. A. Rikvold u. a. „Lattice-gas models of adsorption in the double layer“. *Electrochimica Acta* 41.14 (1996), S. 2175–2184.
- [75] A. Cuesta, M. Kleinert und D. M. Kolb. „The adsorption of sulfate and phosphate on Au(111) and Au(100) electrodes: An in situ STM study“. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2.24 (2000), S. 5684–5690.
- [76] I. R. de Moraes und F. C. Nart. „Sulfate ions adsorbed on Au(hkl) electrodes: In situ vibrational spectroscopy“. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 461.1-2 (1999), S. 110–120.
- [77] O. M. Magnussen. „Ordered Anion Adlayers on Metal Electrode Surfaces“. *Chemical Reviews* 102.3 (2002), S. 679–726.

- [78] Z. Shi u. a. „Investigations of SO₄²⁻ adsorption at the Au(111) electrode by chronocoulometry and radiochemistry“. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 366.1-2 (1994), S. 317–326.
- [79] G. J. Edens, X. Gao und M. J. Weaver. „The adsorption of sulfate on gold(111) in acidic aqueous media: Adlayer structural inferences from infrared spectroscopy and scanning tunneling microscope“. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 375.1-2 (1994), S. 357–366.
- [80] Z. Shi u. a. „Electrochemical and second harmonic generation study of SO₄²⁻ adsorption at the Au(111) electrode“. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 396.1-2 (1995), S. 115–124.
- [81] K.-i. Ataka und M. Osawa. „In Situ Infrared Study of Water–Sulfate Coadsorption on Gold(111) in Sulfuric Acid Solutions“. *Langmuir* 14.4 (1998), S. 951–959.
- [82] F. C. Simeone u. a. „The Au(111)/electrolyte interface: A tunnel-spectroscopic and DFT investigation“. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 46.46 (2007), S. 8903–8906.
- [83] S. Venkatachalam und T. Jacob. „DFT Studies on the Nature of Coadsorbates on SO₄²⁻/Au(111)“. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 221.9-10 (2007), S. 1393–1406.
- [84] P. Mrozek u. a. „Sulfate adsorption on a Au(111) electrode studied by AES, CEELS, LEED and cyclic voltammetry“. *Surface Science* 319.1-2 (1994), S. 21–33.
- [85] D. B. Parry u. a. „In situ Fourier transform infrared spectroelectrochemical study of bisulfate and sulfate adsorption on gold, with and without the underpotential deposition of copper“. *Langmuir* 9.7 (1993), S. 1878–1887.
- [86] Y. Shingaya und M. Ito. „Comparison of a bisulfate anion adsorbed on M(111) (M=Pt, Rh, Au, Ag and Cu)“. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 467.1-2 (1999), S. 299–306.
- [87] H.-W. Lei, H. Uchida und M. Watanabe. „Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study of Halide Adsorption and Concomitant Change of Surface Excess of Water on Highly Ordered Au(111)“. *Langmuir* 13.13 (1997), S. 3523–3528.
- [88] P. Zelenay, L. M. Rice-Jackson und A. Wieckowski. „Radioactive labeling study of sulfate/bisulfate adsorption on smooth gold electrodes“. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 283.1-2 (1990), S. 389–401.

- [89] H. Angerstein-Kozłowska u. a. „Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au Part II. A chemical and structural basis of oxidation of the (111) plane“. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 228.1-2 (1987), S. 429–453.
- [90] T. Wandłowski u. a. „Surface enhanced infrared spectroscopy—Au(111-20nm)/sulphuric acid—new aspects and challenges“. *Electrochimica Acta* 49.8 (2004), S. 1233–1247.
- [91] J. Lipkowski u. a. „Comments on the thermodynamics of solid electrodes“. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 452.2 (1998), S. 193–197.
- [92] T. Nishizawa u. a. „AFM observation of a sulfate adlayer on Au(111) in sulfuric acid solution“. *Surface Science* 367 (1996), S. L73–L78.
- [93] J. Wang u. a. „In situ x-ray-diffraction and -reflectivity studies of the Au(111)/electrolyte interface: Reconstruction and anion adsorption“. *Physical Review B* 46.16 (1992), S. 10321–10338.
- [94] D. A. Scherson und D. M. Kolb. „Voltammetric curves for Au(111) in acid media: A comparison with Pt(111) surfaces“. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 176 (1984), S. 353–357.
- [95] H. Angerstein-Kozłowska u. a. „Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au - I. Chemical basis of process involving geometry of anions and the electrode surfaces“. *Electrochimica Acta* 31.8 (1986), S. 1051–1061.
- [96] D. M. Kolb und J. Schneider. „Surface reconstruction in electrochemistry: Au(100)-(5 × 20), Au(111)-(1 × 23) and Au(110)-(1 × 2)“. *Electrochimica Acta* 31.8 (1986), S. 929–936.
- [97] B. Pettinger, J. Lipkowski und S. Mirwald. „In situ SHG studies of adsorption induced surface reconstruction of Au(111)-electrodes“. *Electrochimica Acta* 40.1 (1995), S. 133–142.
- [98] S. Mirwald, B. Pettinger und J. Lipkowski. „Sulfate adsorption at Au(111) electrodes: a optical second harmonic generation study“. *Surface Science* 335 (1995), S. 264–272.
- [99] B. Pettinger u. a. „Specific adsorption at Au(111) electrodes studied by second harmonic generation“. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 329.1-2 (1992), S. 289–311.
- [100] D. M. Kolb. „Reconstruction phenomena at metal-electrolyte interfaces“. *Progress in Surface Science* 51.2 (1996), S. 109–173.

- [101] J. Schneider und D. M. Kolb. „Potential-induced surface reconstruction of Au(100)“. *Surface Science* 193 (1988), S. 579–592.
- [102] K. Suto und O. M. Magnussen. „In situ Video-STM studies of sulfate dynamics on Au(111)“. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 649.1-2 (2010), S. 136–141.
- [103] J. Lipkowski u. a. „Ionic adsorption at the Au(111) electrode“. *Electrochimica Acta* 43.19-20 (1998), S. 2875–2888.
- [104] K.-i. Ataka, T. Yotsuyanagi und M. Osawa. „Potential-Dependent Reorientation of Water Molecules at an Electrode/Electrolyte Interface Studied by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy“. *The Journal of Physical Chemistry* 100.25 (1996), S. 10664–10672.
- [105] M. Osawa. „Dynamic processes in electrochemical studied by SEIRAS“. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 70 (1997), S. 2861–2880.
- [106] W. Paik, M. A. Genshaw und J. Bockris. „The adsorption of anions at the solid-solution interface. an ellipsometric study“. *The journal of physical chemistry* 74.24 (1970), S. 4266–4275.
- [107] D. Kolb. „Reconstruction phenomena at metal-electrolyte interfaces“. *Progress in Surface Science* 51.2 (1996), S. 109–173.
- [108] Z. Shi und J. Lipkowski. „Investigations of SO₄²⁻ adsorption at the Au(111) electrode in the presence of underpotentially deposited copper adatoms“. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 364 (1994), S. 289–294.
- [109] M. N. Polyanskiy. *Refractive index database*, <https://refractiveindex.info>: abgerufen am: 04.09.2018, 15:46.
- [110] W. F. Murphy. „The Rayleigh depolarization ratio and rotational Raman spectrum of water vapor and the polarizability components for the water molecule“. *The Journal of Chemical Physics* 67.12 (1977), S. 5877–5882.
- [111] N. D. Lang und W. Kohn. „Theory of Metal Surfaces: Charge Density and Surface Energy“. *Physical Review B* 1.12 (1970), S. 4555–4569.
- [112] J. McIntyre. „Electrochemical modulation spectroscopy“. *Surface Science* 37 (1973), S. 658–682.
- [113] F. Abelès, T. Lopez-Rios und A. Tadjeddine. „Investigation of the metal-electrolyte interface using surface plasma waves with ellipsometric detection“. *Solid State Communications* 16.7 (1975), S. 843–847.

- [114] F. Chao, M. Costa und A. Tadjeddine. „The use of optics for understanding the electrochemical interface“. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 329 (1992), S. 313–327.
- [115] W. Schmickler. „A jellium-dipole model for the double layer“. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 150.1-2 (1983), S. 19–24.
- [116] A. A. Kornyshev. „Metal electrons in the double layer theory“. *Electrochimica Acta* 34.12 (1989), S. 1829–1847.
- [117] R. H. Muller. *Optical techniques in electrochemistry*. Bd. v. 9. Advances in electrochemistry and electrochemical engineering. New York: Wiley, 1973.
- [118] A. W. Adamson und A. P. Gast. *Physical chemistry of surfaces*. 6. ed. A Wiley-Interscience publication. New York: Wiley, 1997.
- [119] S. A. Abayzeed u. a. „Sensitive detection of voltage transients using differential intensity surface plasmon resonance system“. *Optics express* 25.25 (2017), S. 31552–31567.
- [120] G. J. Besio, R. K. Prud’homme und J. B. Benziger. „Ellipsometric observation of the adsorption of sodium dodecyl sulfate“. *Langmuir* 4.1 (1988), S. 140–144.
- [121] E. J. Wanless, T. W. Davey und W. A. Ducker. „Surface Aggregate Phase Transition“. *Langmuir* 13.16 (1997), S. 4223–4228.
- [122] I. Burgess u. a. „Electrochemical and Neutron Reflectivity Characterization of Dodecyl Sulfate Adsorption and Aggregation at the Gold–Water Interface“. *Langmuir* 17.11 (2001), S. 3355–3367.
- [123] T. Wandlowski, M. Hromadova und R. de Levie. „On the Kinetics of Adsorption of Dodecyl Sulfate at the Mercury–Water Interface“. *Langmuir* 13.10 (1997), S. 2766–2772.
- [124] P. Somasundaran und D. W. Fuerstenau. „Mechanisms of Alkyl Sulfonate Adsorption at the Alumina-Water Interface 1“. *The Journal of Physical Chemistry* 70.1 (1966), S. 90–96.
- [125] S. Sotiropoulos, P. Nikitas und N. Papadopoulos. „Adsorption of sodium dodecylsulphate on mercury as an example of micellization within a multilayer interphase“. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 356.1-2 (1993), S. 201–223.
- [126] D. Bizzotto und J. Lipkowski. „Electrochemical and spectroscopic studies of the mechanism of monolayer and multilayer adsorption of an insoluble surfactant at the Au(111) | electrolyte interface“. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 409.1-2 (1996), S. 33–43.

- [127] I. Burgess u. a. „Direct Visualization of the Potential-Controlled Transformation of Hemimicellar Aggregates of Dodecyl Sulfate into a Condensed Monolayer at the Au(111) Electrode Surface“. *Langmuir* 15.8 (1999), S. 2607–2616.
- [128] M. Chen, I. Burgess und J. Lipkowski. „Potential controlled surface aggregation of surfactants at electrode surfaces – A molecular view“. *Surface Science* 603.10-12 (2009), S. 1878–1891.
- [129] S. Manne u. a. „Direct Visualization of Surfactant Hemimicelles by Force Microscopy of the Electrical Double Layer“. *Langmuir* 10.12 (1994), S. 4409–4413.
- [130] K. R. Bickel. „Mikrokalorimetrische Untersuchungen elektrochemisch induzierter Adsorptions- und Abscheidungsprozesse von Ionen, Komplexen und Amphiphilen“. Dissertation. Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie, 21.12.2012.
- [131] K. R. Bickel u. a. „Microcalorimetric determination of the entropy change upon the electrochemically driven surface aggregation of dodecyl sulfate“. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* 30.30 (2014), S. 9085–9090.
- [132] J. J. Leitch u. a. „Infrared studies of the potential controlled adsorption of sodium dodecyl sulfate at the Au(111) electrode surface“. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 28.5 (2012), S. 2455–2464.
- [133] M. Grossutti u. a. „SEIRAS Studies of Water Structure in a Sodium Dodecyl Sulfate Film Adsorbed at a Gold Electrode Surface“. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 31.15 (2015), S. 4411–4418.
- [134] S.-H. Song u. a. „Sodium dodecyl sulfate adsorption onto positively charged surfaces: Monolayer formation with opposing headgroup orientations“. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 29.41 (2013), S. 12710–12719.
- [135] A. A. Levchenko u. a. „Kinetics of Sodium Dodecyl Sulfate Adsorption on and Desorption from Self-Assembled Monolayers Measured by Surface Plasmon Resonance“. *Langmuir* 18.22 (2002), S. 8464–8471.
- [136] M. King und A. M. Bowen. „Optical characterization of sodium lauryl sulfate“. *The Microscope* 60 (2012), S. 11–15.
- [137] L. L. Norman und A. Badia. „Electrochemical surface plasmon resonance investigation of dodecyl sulfate adsorption to electroactive self-assembled monolayers via ion-pairing interactions“. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 23.20 (2007), S. 10198–10208.

- [138] M. Grossutti u. a. „SEIRAS Studies of Water Structure in a Sodium Dodecyl Sulfate Film Adsorbed at a Gold Electrode Surface“. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* 31.15 (2015), S. 4411–4418.
- [139] T. Sagara und K. Izumi. „Electroreflectance study of potential dependent phase changes of dodecyl sulfate adlayer on a Au(111) Electrode“. *Electrochimica Acta* 162 (2015), S. 4–10.
- [140] C. Kühn. „Oberflächenplasmonenresonanz-Messungen zur potentialabhängigen SDS-Adsorption auf Goldoberflächen“. Masterarbeit. Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie, 19.08.2016.
- [141] K. R. Bickel. „Mikrokalorimetrische Messungen des elektrochemisch induzierten Phasenübergangs von Natriumdodecylsulfat-Adsorbatschichten auf Gold“. Diplomarbeit. Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie, 24.04.2009.
- [142] M. F. Toney u. a. „Electrochemical Deposition of Copper on a Gold Electrode in Sulfuric Acid: Resolution of the Interfacial Structure“. *Physical review letters* 75.24 (1995), S. 4472–4475.
- [143] Y. Nakai u. a. „A LEED and RHEED Investigation of Cu on Au(111) in the Underpotential Region“. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 88.4 (1984), S. 340–345.
- [144] M. S. Zei u. a. „The influence of anions on the structure of underpotentially deposited Cu on Au(111): A LEED, RHEED and AES study“. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 91.4 (1987), S. 349–353.
- [145] O. M. Magnussen u. a. „Atomic structure of Cu adlayers on Au(100) and Au(111) electrodes observed by in situ scanning tunneling microscopy“. *Physical review letters* 64.24 (1990), S. 2929–2932.
- [146] O. R. Melroy u. a. „In-plane structure of underpotentially deposited copper on gold(111) determined by surface EXAFS“. *Langmuir* 4 (1988), S. 728–732.
- [147] Z. Shi und J. Lipkowski. „Coadsorption of Cu²⁺ and SO₄²⁻ at the Au(111) electrode“. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 365.1-2 (1994), S. 303–309.
- [148] L. Blum und D. A. Huckaby. „Phase transitions at liquid–solid interfaces: Padé approximant for adsorption isotherms and voltammograms“. *The Journal of Chemical Physics* 94.10 (1991), S. 6887–6894.
- [149] D. A. Huckaby und L. Blum. „A model for sequential first-order phase transitions occurring in the underpotential deposition of metals“. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 315 (1991), S. 255–261.

- [150] J. Zhang u. a. „Underpotential deposition of Cu on Au(111) in sulfate-containing electrolytes: A theoretical and experimental study“. *The Journal of Chemical Physics* 104.14 (1996), S. 5699–5712.
- [151] A. Tadjeddine u. a. „Electronic and structural characterization of underpotentially deposited submonolayers and monolayer of copper on gold (111) studied by in situ x-ray-absorption spectroscopy“. *Physical review letters* 66.17 (1991), S. 2235–2238.
- [152] G. L. Borges, K. K. Kanazawa und J. G. Gordon. „An in-situ electrochemical quartz crystal microbalance study of the underpotential deposition of copper on Au(111) electrodes“. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 364 (1994), S. 281–284.
- [153] O. M. Magnussen. „Atomic structure of ordered copper adlayers on single-crystalline gold electrodes“. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 9.2 (1991), S. 969.
- [154] T. Hachiya, H. Honbo und K. Itaya. „Detailed underpotential deposition of copper on gold(III) in aqueous solutions“. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 315.1-2 (1991), S. 275–291.
- [155] S. Manne u. a. „Atomic-Resolution Electrochemistry with the Atomic Force Microscope: Copper Deposition on Gold“. *Science* 251 (1991), S. 183–186.
- [156] P. Zelenay u. a. „Radioactive labeling study of bisulfate adsorption on copper adatoms deposited on the gold electrode in neutral media“. *Surface Science* 256.3 (1991), S. 253–263.
- [157] I. H. Omar, H. J. Pauling und K. Jüttner. „Underpotential Deposition of Copper on Au(111) Single-Crystal Surfaces: A Voltammetric and rotating ring disc electrode study“. *Journal of The Electrochemical Society* 140.8 (1993), S. 2187–2191.
- [158] S. Frittmann und R. Schuster. „Role of Anions During the Cu Underpotential Deposition on Au(111): A Microcalorimetric Investigation“. *The Journal of Physical Chemistry C* 120.38 (2016), S. 21522–21535.
- [159] N. F. Mott. *Metal-insulator transitions*. London: Taylor and Francis, 1974.
- [160] S. Schneider. „Zeitaufgelöste Untersuchung der Cu-UPD auf Au(111) mit Hilfe der Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie (SPR)“. Bachelorarbeit. Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie, 2.10.2017.
- [161] M. H. Hölzle, U. Retter und D. M. Kolb. „The kinetics of structural changes in Cu adlayers on Au(111)“. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 371.1-2 (1994), S. 101–109.

- [162] A. Kuzume u. a. „Copper underpotential deposition at high index single crystal surfaces of Au“. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 570.2 (2004), S. 157–161.
- [163] C. Durou, J. C. Giraudou und C. Moutou. „Refractive indices of aqueous solutions of CuSO₄, ZnSO₄, AgNO₃, KCl and H₂SO₄ for He-Ne Laser light at 25°C“. *Journal of Chemical and Engineering Data* 18.3 (1973), S. 289–290.
- [164] H. Uchida, M. Hiei und M. Watanabe. „Electrochemical quartz crystal microbalance study of copper adatoms on Au(111) electrodes in solutions of perchloric and sulfuric acid“. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 452.1 (1998), S. 97–106.
- [165] K. H. Hellwege und A. M. Hellwege, Hrsg. *Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. II. Band: Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen. 8. Teil: Optische Konstanten*. Berlin, Göttingen und Heidelberg: Springer, 1962.
- [166] E. D. Palik, Hrsg. *Handbook of optical constants of solids*. Academic Press handbook series. Boston: Acad. Press, 1985.
- [167] J. C. Slater. „Atomic Radii in Crystals“. *The Journal of Chemical Physics* 41.10 (1964), S. 3199–3204.

A. Verwendete Chemikalien

Name	Formel	Hersteller	Reinheit
Schwefelsäure 96% suprapur	H_2SO_4	Merck	p.A.
Sodiumdodecylsulfat	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	Sigma-Aldrich	$\leq 99,0\%$
Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat	$\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	99,999%
Diiodmethan zur Synthese	CH_2I_2	Merck	$\geq 98\%$
Aceton	CH_3COCH_3	Merck	p.A.
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$		
Schwefelsäure 95-97% emsure	H_2SO_4	Merck	p.A.
Wasserstoffperoxid 30%	H_2O_2	Merck	
Salzsäure 37% normapur	HCl	VWR chemicals	
Salpetersäure 69% normapur	HNO_3	VWR chemicals	
Reinstwasser	H_2O	Arium Satorius	$\leq 18,2 \text{ M}\Omega$
Argon 5N	Ar	AirLiquide	99,999

B. Verwendete Materialien

Name	Hersteller	Artikelnummer
Halbzylinderlinse SF11	Artifex Engineering	50.140.00051
Saphir-Plättchen	Victor Kyburz AG	10-001766
Gold Pellets 99,999%	Wieland Edelmetalle	
Platin Draht 99,99%	Wieland Edelmetalle	
Kupfer Draht 99,9999%	Alfa Aesar	
Viton-O-Ringe (5 × 1) mm	COG	A4N2008309
Viton-O-Ringe (22 × 1,5) mm	COG	A4N2023998
Viton-O-Ringe (10,5 × 1) mm	COG	A4N2082394
Kel-F	KELUX Kunststoffe	
Laserdiode	Arima Lasers	ADL-63054TL
Plankonkave Zylinderlinse	Edmund Optics Inc.	69-769
Plankonvexe Zylinderlinse	Edmund Optics Inc.	48-375
Plankonkave Zylinderlinse	Edmund Optics Inc.	69-779
Polarisator	Edmund Optics Inc.	52556
Zeilendetektor	Hamamatsu	S3901-512Q
Lochplatte	Thorlabs	B6090A
Optische Schiene 65 mm × 500 mm	Qioptiq Photonics	G036551000
Optische Schiene 40 mm × 300 mm	Qioptiq Photonics	G061356000
Reiter	Qioptiq Photonics	G061373000
Messtisch MT 45-13-X-MS	OWIS GmbH	310.431.381
Magnetfüße	Thorlabs	MB150/M
Prüfstift	Bürklin	11 H 5873
Gasfeder	www.gasfedershop.de	individuelle Konfiguration
Vakuumpumpe DIVAC 0.8 LT	Leybold	12783
Teflon Schläuche	SCP GmbH	

C. Berechnungen

Vereinfachung des Reflexionsgrades nach M. Cardona [55]

Die Reflektivität von parallel einfallendem Licht ergibt sich in den Fresnel'schen Gleichungen zu folgendem Ausdruck.

$$R_{||} = \left(\frac{E_r}{E_i} \right)^2 = \left(\frac{\tilde{n}_t \cdot \cos \phi - \tilde{n}_i \cdot \cos \beta}{\tilde{n}_t \cdot \cos \phi + \tilde{n}_i \cdot \cos \beta} \right)^2 \quad (\text{C.1})$$

Formel C.1 wird mit $\frac{1}{\tilde{n}_i}/\frac{1}{\tilde{n}_i}$ erweitert.

$$R_{||} = \left(\frac{\frac{\tilde{n}_t}{\tilde{n}_i} \cdot \cos \phi - \cos \beta}{\frac{\tilde{n}_t}{\tilde{n}_i} \cos \phi + \cos \beta} \right)^2 \quad (\text{C.2})$$

Für $\frac{\tilde{n}_t}{\tilde{n}_i}$ ergibt sich aus dem Snellius'schen Brechungsgesetz $\frac{\tilde{n}_t}{\tilde{n}_i} = \frac{\sin \phi}{\sin \beta}$ und wird in Formel C.2 eingesetzt.

$$R_{||} = \left(\frac{\frac{\sin \phi}{\sin \beta} \cdot \cos \phi - \cos \beta}{\frac{\sin \phi}{\sin \beta} \cos \phi + \cos \beta} \right)^2 \quad (\text{C.3})$$

Formel C.3 wird mit $\frac{\sin \beta}{\sin \beta}$ erweitert.

$$\begin{aligned} R_{||} &= \left(\frac{\sin \phi \cdot \cos \phi - \sin \beta \cos \beta}{\sin \phi \cos \phi + \sin \beta \cos \beta} \right)^2 \\ &= \left(\frac{(\sin \phi \cdot \cos \beta - \sin \beta \cdot \cos \phi)(\cos \phi \cos \beta - \sin \phi \sin \beta)}{(\sin \beta \cdot \cos \phi + \sin \phi \cdot \cos \beta)(\cos \beta \cdot \cos \phi + \sin \beta \cdot \sin \phi)} \right)^2 \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

Eine Rückwärtsrechnung erleichtert das Verständnis des Zwischenschritts in Formel C.4

$$\begin{aligned} &(\sin \phi \cdot \cos \beta - \sin \beta \cdot \cos \phi)(\cos \phi \cdot \cos \beta - \sin \phi \cdot \sin \beta) \\ &= \sin \phi \cdot \cos \phi \cdot \cos^2 \beta - \cos \beta \cdot \sin \beta \cdot \sin^2 \phi - \cos \beta \cdot \sin \beta \cdot \cos^2 \phi + \sin \phi \cdot \cos \phi \cdot \sin^2 \beta \\ &= \sin \phi \cdot \cos \phi \cdot \underbrace{(\cos^2 \beta + \sin^2 \beta)}_1 - \cos \beta \cdot \sin \beta \cdot \underbrace{(\sin^2 \phi + \cos^2 \phi)}_1 \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

Mit den Additionstheoremen $\sin(\phi \pm \beta) = \sin \phi \cdot \cos \beta \pm \cos \phi \cdot \sin \beta$ und $\cos(\phi \pm \beta) = \cos \phi \cdot \cos \beta \mp \sin \phi \cdot \sin \beta$ vereinfacht sich Formel C.5 zu folgender

$$R_{\parallel} = \left(\frac{\sin(\phi - \beta) \cdot \cos(\phi + \beta)}{\sin(\phi + \beta) \cdot \cos(\phi - \beta)} \right)^2 = \left(\frac{\tan(\phi - \beta)}{\tan(\phi + \beta)} \right)^2 \quad (\text{C.6})$$

Dispersionsrelation des Plasmons

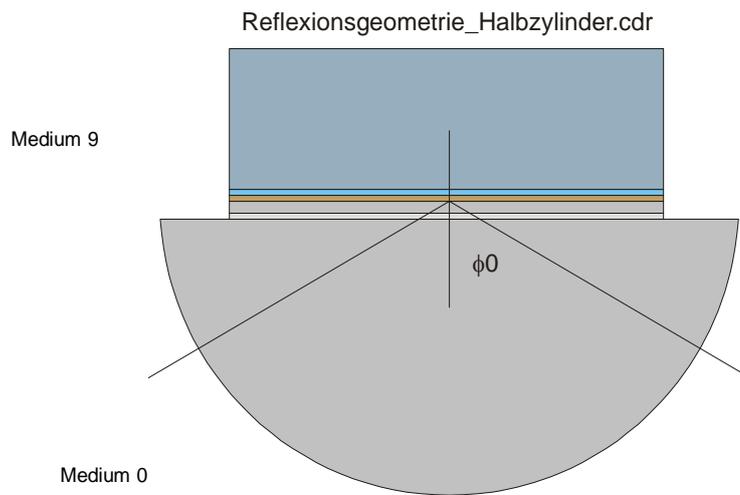
$$\begin{aligned} \tan \phi &= \frac{k_{\parallel}}{k_{\perp}} = -\frac{\sqrt{\varepsilon_2}}{\sqrt{\varepsilon_1}} \\ \Rightarrow k_{\perp} &= -\frac{\sqrt{\varepsilon_2}}{\sqrt{\varepsilon_1}} \cdot \frac{1}{k_{\parallel}} \\ k^2 &= \varepsilon_1 \cdot \frac{\omega^2}{c_0^2} = k_{\perp}^2 + k_{\parallel}^2 \\ &= \varepsilon_1 \cdot \frac{\omega^2}{c_0^2} = \left(-\frac{\sqrt{\varepsilon_2}}{\sqrt{\varepsilon_1}} \cdot \frac{1}{k_{\parallel}} \right)^2 + k_{\parallel}^2 \\ &= \varepsilon_1 \cdot \frac{\omega^2}{c_0^2} = \left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \cdot \frac{1}{k_{\parallel}^2} \right) + k_{\parallel}^2 \\ &= \varepsilon_1 \cdot \frac{\omega^2}{c_0^2} = k_{\parallel}^2 \left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} + 1 \right) \\ \Rightarrow k_{\parallel}^2 &= \frac{\varepsilon_1 \cdot \frac{\omega^2}{c_0^2}}{\left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} + 1 \right)} \\ \Rightarrow k_{\parallel} &= \frac{\omega}{c_0} \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\left(\frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_1}{\varepsilon_1} \right)}} \end{aligned}$$

Simulationen mit Mathcad14

Mithilfe einer Mathcad 14-Datei, erstellt von D. Nattland, ist es möglich Oberflächenplasmonenresonanzkurven zu simulieren. Die Berechnung eines Mehrphasenmodells basiert auf dem Abelès-Matrix-Formalismus, s. Kapitel 2.4. Auf den folgenden sieben Seiten ist der Inhalt der Simulationsdatei mit exemplarischen Werten abgebildet. Die einzelnen Parameter können direkt in den jeweiligen Formeln bzw. Zeilen verändert werden. Die Berechnung erfolgt zeilenweise von oben nach unten. Die simulierte Kurve und der daraus ermittelte SPR-Winkel wird am Ende der Datei dargestellt, sowie eine Übersicht über die eingesetzten Parameter.

Multilayer-Modell: mit Abelès-Matizen, Handbook of Ellipsometry S. 246 ff, Vorzeichen nach Hunderi

- [1] Berechnung nach Kretschmann, Z. Physik 241 (1971) 313
- [2] Florin Abelès, Ann. de Physique 5 (1950) 596
- [3] Siehe auch: Born/Wolf, Principles of Optics, Kap. 1.6
- [4] kurz und knapp: Tompkins und Irene, Handbook of Ellipsometry, S246 - 248
- [5] Ole Hunderi, Surf. Sci. 61 (1976) 515; Kap. 1.6.2. in Born/Wolf
- [6] H. Fujiwara, Spectroscopic Ellipsometry, John Wiley, Chichester, 2007



McIntyre, J. D. E., Peck W.F., Optical Spectroscopy of adsorbed intermediates in electrochemical reactions, 1973.

JelliumModell

$$\epsilon_0 := 8.854 \cdot 10^{-12} \frac{\text{A}^2 \text{s}^4}{\text{kg} \cdot \text{m}^3} \quad ds := 1 \cdot 10^{-10} \text{ m} \text{ "Schichtdicke von Au, Surface"}$$

$$\text{Lad} := 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ A} \cdot \text{s} \quad \omega_{p1} := 1.3988247 \cdot 10^{16} \frac{1}{\text{s}} \text{ "Plasmafrequenz"}$$

$$m_e := 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

$$\Delta q := 10 \cdot 10^{-6} \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{cm}^2}, 20 \cdot 10^{-6} \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{cm}^2} \dots 150 \cdot 10^{-6} \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{cm}^2} \text{ "Überschussladung"}$$

$$\Delta N(\Delta q) := -\Delta q$$

Dielektrizitätskonstante mithilfe der FS-DL-Theorie berechnet

$$\epsilon_{\text{igor}} := -12.1784 + i \cdot 1.3906$$

$$\epsilon_{\text{Digor}} := -19.026269 + 0.646188i$$

$$1.95251 \text{ eV}$$

$$N_f := \omega_{p1}^2 \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{m_e}{\text{Lad}^2}$$

$$N_f = 6.149 \times 10^{25} \frac{1}{\text{L}} \text{ "Bulk Teilchendichte"}$$

$$\rho_{\text{vol}} := N_f \cdot \text{Lad}$$

$$\rho_{\text{vol}} = 9.851 \times 10^9 \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{m}^3} \text{ "Bulk Ladungsdichte"}$$

$$\chi_{\text{bm}} := (\epsilon_{\text{Digor}} - 1) \cdot \frac{\Delta N \left(0 \cdot 10^{-6} \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{cm}^2} \right)}{\rho_{\text{vol}} \cdot ds}$$

$$\chi_{\text{bm}} = 0$$

"Dielektrizitätskonstante der dünnen Goldschicht an der Grenzschicht Gold/ Elektrolyt"

$$\epsilon_{\text{ig}} := 1 + [(\epsilon_{\text{igor}} - 1) + \chi_{\text{bm}}]$$

$$\epsilon_{\text{ig}} = -12.178 + 1.391i$$

☐ Deklaration der optischen Daten

Umgebungsmedium: Halbzylinder aus SF11, auch Medium 0

$$\lambda := 635 \cdot 10^{-9} \cdot \text{m}$$

$$\nu := \frac{c}{\lambda}$$

$$n_{\text{um}} := 1.78435 \quad k_{\text{um}} := 0$$

$$c := 2.9979 \cdot 10^8 \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\omega := \nu \cdot 2 \cdot \pi$$

$$N_{\text{um}} := n_{\text{um}} + i \cdot k_{\text{um}}$$

$$\epsilon_{\text{um}} := N_{\text{um}}^2 \quad d_0 := 0$$

Medium0 := "Halbzylinder SF11"

$$\epsilon_0 := \epsilon_{\text{um}} \quad N_0 := N_{\text{um}}$$

Substratmedium: Elektrolyt, auch Medium 9

Substratmedium: Luft, auch Medium 9a

$$n_{\text{sub}} := 1.3342 \quad k_{\text{sub}} := 0$$

$$n_{\text{suba}} := 1.00027714 \quad k_{\text{suba}} := 0$$

$$N_{\text{sub}} := n_{\text{sub}} + i \cdot k_{\text{sub}}$$

$$N_{\text{suba}} := n_{\text{suba}} + i \cdot k_{\text{suba}}$$

$$\epsilon_{\text{sub}} := N_{\text{sub}}^2 \quad d_9 := 0$$

$$\epsilon_{\text{suba}} := N_{\text{suba}}^2$$

$$\epsilon_9 := \epsilon_{\text{sub}} \quad N_9 := N_{\text{sub}} \quad \text{Medium9} := \text{"Elektrolyt"}$$

$$\epsilon_{9a} := \epsilon_{\text{suba}} \quad N_{9a} := N_{\text{suba}} \quad \text{Medium9a} := \text{"Luft"}$$

Nun die Filme, nur optische Daten, Dickendefinition weiter unten

Medium 1: Diiodmethan

$$n_1 := 1.7425 \quad k_1 := 0$$

$$N_1 := n_1 + i \cdot k_1$$

$$\epsilon_1 := N_1^2 \quad \text{Medium1} := \text{"Kontaktfluid"}$$

Medium 2: Saphir-Plättchen

$$n_2 := 1.760 \quad k_2 := 0$$

$$N_2 := n_2 + i \cdot k_2$$

$$\epsilon_2 := N_2^2 \quad \text{Medium2} := \text{"Saphir"}$$

Medium 3: Elektrolyt zwischen Au und SF11

$$n_3 := 1.3333 \quad k_3 := 0$$

$$N_3 := n_3 + i \cdot k_3$$

$$\epsilon_3 := N_3^2 \quad \text{Medium3} := \text{"nb."}$$

Gold, Bulk: Medium 4

$$\epsilon_4 := \epsilon_{\text{igor}}$$

Medium4 := "Gold, Bulk"

$$N_4 := \sqrt{\epsilon_4}$$

Gold, Surface: Medium 5

$$\varepsilon_5 := \varepsilon_{ig}$$

$$N_5 := \sqrt{\varepsilon_5}$$

Medium5 := "Gold, Surface"

Kupferfilm: Medium 6

$$\varepsilon_6 := -11.94 + i \cdot 1.679$$

$$N_6 := \sqrt{\varepsilon_6}$$

Medium6 := "nb."

Medium 7: Doppelschicht

$$n_7 := 1.436 \quad k_7 := 0$$

$$N_7 := n_7 + i \cdot k_7$$

$$\varepsilon_7 := N_7^2$$

Medium7 := "Doppelschicht"

Medium 8: Doppelschicht

$$n_8 := 1.33 \quad k_8 := 0$$

$$N_8 := n_8 + i \cdot k_8$$

$$\varepsilon_8 := N_8^2$$

Medium8 := "Doppelschicht"

Erzeugung der Einfallswinkel (Phi0 bis Phi9)

Erzeugung des Vektors, der die Einfallswinkel enthält

$$\text{imax} := 15000 \quad \text{i1} := 0.. \text{imax} \quad \phi_a := 46 \quad \phi_e := 62$$

$$\phi_{g0, i1} := \left(\phi_a + \frac{\phi_e - \phi_a}{\text{imax}} \cdot \text{i1} \right) \text{Äußerer Einfallswinkel bezogen auf die Basisfläche, in Grad}$$

$$\phi_{i1} := \phi_{g0, i1} \cdot \frac{\pi}{180} \quad \text{dasselbe, in Bogenmaß}$$

Snell: die Größe x ist in allen Medien gleich groß $\xi_{i1} := N0 \cdot \sin(\phi_{i1})$

Abfolge der Medien hier: 0, 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9

$$\phi_{1, i1} := \text{asin}\left(\frac{\xi_{i1}}{N1}\right) \quad \phi_{2, i1} := \text{asin}\left(\frac{\xi_{i1}}{N2}\right) \quad \phi_{3, i1} := \text{asin}\left(\frac{\xi_{i1}}{N3}\right) \quad \phi_{4, i1} := \text{asin}\left(\frac{\xi_{i1}}{N4}\right) \quad \phi_{5, i1} := \text{asin}\left(\frac{\xi_{i1}}{N5}\right)$$

$$\phi_{6, i1} := \text{asin}\left(\frac{\xi_{i1}}{N6}\right) \quad \phi_{7, i1} := \text{asin}\left(\frac{\xi_{i1}}{N7}\right) \quad \phi_{8, i1} := \text{asin}\left(\frac{\xi_{i1}}{N8}\right) \quad \phi_{9, i1} := \text{asin}\left(\frac{\xi_{i1}}{N9}\right) \quad \phi_{9a, i1} := \text{asin}\left(\frac{\xi_{i1}}{N9a}\right)$$

Erzeugung der Einfallswinkel (Phi0 bis Phi9)

Schichtdicken

Diiodmethan	$d1 := 0.0 \cdot 10^{-5} \cdot \text{m}$	Gold Bulk	$d4 := 49 \cdot 10^{-9} \cdot \text{m}$	Doppelschicht	$d7 := 0.10 \cdot 10^{-9} \cdot \text{m}$
Saphir	$d2 := 0.10 \cdot 10^{-3} \cdot \text{m}$	Gold Surface	$d5 := 0.1 \cdot 10^{-9} \cdot \text{m}$	Doppelschicht	$d8 := 0.0 \cdot 10^{-9} \cdot \text{m}$
Zwischenschicht	$d3 := 0.0 \cdot 10^{-6} \cdot \text{m}$	Cu-Film	$d6 := 0 \cdot \text{m}$		

Aufbau der Schichtstruktur

$$M0123456789_{i1} := \chi_{i1}^0 \cdot P1_{i1} \cdot P2_{i1} \cdot P3_{i1} \cdot P4_{i1} \cdot P5_{i1} \cdot P6_{i1} \cdot P7_{i1} \cdot P8_{i1} \cdot \chi_{i1}^9$$

$$M0459_{i1} := \chi_{i1}^0 \cdot P4_{i1} \cdot P5_{i1} \cdot \chi_{i1}^9$$

$$M049_{i1} := \chi_{i1}^0 \cdot P4_{i1} \cdot \chi_{i1}^9 \quad M01249a_{i1} := \chi_{i1}^0 \cdot P1_{i1} \cdot P2_{i1} \cdot P4_{i1} \cdot \chi_{i1}^9 a_{i1} \quad M0129a_{i1} := \chi_{i1}^0 \cdot P1_{i1} \cdot P2_{i1} \cdot \chi_{i1}^9 a_{i1}$$

$$M049a_{i1} := \chi_{i1}^0 \cdot P4_{i1} \cdot \chi_{i1}^9 a_{i1} \quad M01249_{i1} := \chi_{i1}^0 \cdot P1_{i1} \cdot P2_{i1} \cdot P4_{i1} \cdot \chi_{i1}^9$$

$$rA0123456789_{i1} := \frac{\left(M0123456789_{i1} \right)_{1,0}}{\left(M0123456789_{i1} \right)_{0,0}} \quad rA0459_{i1} := \frac{\left(M0459_{i1} \right)_{1,0}}{\left(M0459_{i1} \right)_{0,0}} \quad rA049_{i1} := \frac{\left(M049_{i1} \right)_{1,0}}{\left(M049_{i1} \right)_{0,0}}$$

$$rA01249a_{i1} := \frac{\left(M01249a_{i1} \right)_{1,0}}{\left(M01249a_{i1} \right)_{0,0}} \quad rA0129a_{i1} := \frac{\left(M0129a_{i1} \right)_{1,0}}{\left(M0129a_{i1} \right)_{0,0}} \quad rA049a_{i1} := \frac{\left(M049a_{i1} \right)_{1,0}}{\left(M049a_{i1} \right)_{0,0}}$$

$$rA01249_{i1} := \frac{\left(M01249_{i1} \right)_{1,0}}{\left(M01249_{i1} \right)_{0,0}}$$

$$\text{Med} := \begin{pmatrix} \text{Medium0} \\ \text{Medium1} \\ \text{Medium2} \\ \text{Medium3} \\ \text{Medium4} \\ \text{Medium5} \\ \text{Medium6} \\ \text{Medium7} \\ \text{Medium8} \\ \text{Medium9} \end{pmatrix} \quad \text{Di} := \begin{pmatrix} d0 \\ d1 \\ d2 \\ d3 \\ d4 \\ d5 \\ d6 \\ d7 \\ d8 \\ d9 \end{pmatrix} \quad \text{Ns} := \begin{pmatrix} N0 \\ N1 \\ N2 \\ N3 \\ N4 \\ N5 \\ N6 \\ N7 \\ N8 \\ N9 \end{pmatrix} \quad \text{Eps} := \begin{pmatrix} \epsilon0 \\ \epsilon1 \\ \epsilon2 \\ \epsilon3 \\ \epsilon4 \\ \epsilon5 \\ \epsilon6 \\ \epsilon7 \\ \epsilon8 \\ \epsilon9 \end{pmatrix}$$

$$M1m_{i1} := \frac{\left(|rA0123456789_{i1}| \right)^2}{\left(|rA049a_{i1}| \right)^2}$$

$$Mmw_{i1} := \phi0_{i1} \cdot \frac{180}{\pi}$$

out := PRNnSCHREIBEN("MW_00_00.dat", Mmw)

PRN-Präzision bei Arbeitsblattoptionen

$$Mm_{i1,0} := \phi0_{i1} \cdot \frac{180}{\pi}$$

$$Mm_{i1,1} := \frac{\left(|rA01249_{i1}| \right)^2}{\left(|rA01249a_{i1}| \right)^2}$$

$$Mm_{i1,2} := \frac{\left(|rA049_{i1}| \right)^2}{\left(|rA049a_{i1}| \right)^2}$$

$$Mm_{i1,3} := \frac{\left(|rA0123456789_{i1}| \right)^2}{\left(|rA049a_{i1}| \right)^2}$$

out := PRnSCHREIBEN("Faktor10_eis_dau489.dat", Mm)

	0
0	"Halbzylinder SF11"
1	"Kontaktfluid"
2	"Saphir"
3	"nb."
4	"Gold, Bulk"
5	"Gold, Surface"
6	"nb."
7	"Doppelschicht"
8	"Doppelschicht"
9	"Elektrolyt"

Med =

	0
0	0
1	0
2	0
3	0
4	49
5	0.1
6	0
7	0
8	0
9	0

Di =

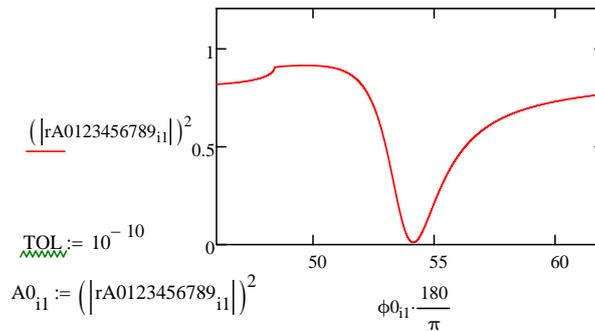
·nm

	0
0	1.7844
1	1.7425
2	1.76
3	1.3333
4	0.1989+3.4954i
5	0.1989+3.4954i
6	0.2424+3.4639i
7	1.436
8	1.33
9	1.3342

Ns =

	0
0	3.1839
1	3.0363
2	3.0976
3	1.7777
4	-12.1784+1.3906i
5	-12.1784+1.3906i
6	-11.94+1.679i
7	2.0621
8	1.7689
9	1.7801

Eps =



$$A0_{i1} := \left(|rA0123456789_{i1}| \right)^2$$

$$\min(A0) = 0.0107026$$

Minimumsintensität

$$z0 := \min(A0)$$

$$\text{vergleich}(z0, A0) = (7616)$$

Pixel der Minimumsintensität

$$\phi0_{7616} = 54.1237$$

Winkel der Minimumsintensität

Publikationen

L. Arens, J. B. Albrecht, J. Höpfner, K. Schlag, A. Habicht, S. Seiffert, M. Wilhelm,
„Osmotic Engine: Translating Osmotic Pressure into Macroscopic Mechanical Force via
Poly(Acrylic Acid) Based Hydrogels“ *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, 218, 1700237.

L. Arens, F. Weißenfeld, C.O. Klein, K.Schlag, M. Wilhelm,
„Energy Consumption for the Desalination of Salt Water Using Polyelectrolyte Hydrogels
as the Separation Agent“ *Adv. Sci.* **2017**, 4, 1700112.

K. Schlag, J. Braun, D. Nattland, R. Schuster,
Vorläufiger Titel : „Interpretation of the resonance angle shift caused by the electrical
induced sulfate adsorption on Au(111)“
in preparation.

Danksagung

Die Anfertigung dieser Arbeit und die Menschen, die mir währenddessen begegnet sind, haben mich sehr geprägt und ich durfte viel lernen. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. Schuster für die Überlassung des Themas. Vor allem möchte ich Ihm dafür danken, dass seine Tür immer für technische und inhaltliche Fragen offen stand.

Weiterhin möchte ich mich bei folgenden Personen für die tolle Unterstützung bedanken.

- Priv.-Doz. Dr. D. Nattland möchte ich für das Mentoring in Wissensfragen und bei der Betreuung von Studenten danken.
- Priv.-Doz. Dr. A.-N. Unterreiner danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.
- Den Kollegen aus meinem Arbeitskreis Axel Eric Timm, Matthias Schmid, Martin Grüßer, Stefan Frittmann, Junjie Xu, Marcel Lang, Jeannette Lindner, Marco Schöning, Daniela Rohmert-Hug, Janet Herold und Jens Dubielzig aus denen gute Freunde geworden sind, möchte ich für ihre Hilfsbereitschaft, anregenden Diskussionen und die nette Atmosphäre danken.
- Ohne die Mitarbeiter der feinmechanischen Werkstatt und vor allem dem Werkstattleiter Dieter Waltz und seinem Vertreter Torsten Franzke wäre der Bau eines so präzisen Spektrometers nicht möglich gewesen. Vielen Dank für die kreativen Ideen. Ich habe viel von Euch gelernt.
- Sebastian Kleinhans ist der Helfer bei allen IT-Problemen. Vielen Dank dafür.
- Außerdem möchte ich den Studenten Jessica Braun, Christian Kühn, Claudia Sigwarth, Sven Schneider und Lisa Hirsch für ihre Ideen zur Ergänzung dieser Arbeit danken.
- Meiner Familie, ganz besonders meinen Eltern Helmut und Dora Hiller und der Familie meines Mannes möchte ich für die Geduld und mentale Unterstützung während dieser Zeit danken.
- Und zum Schluss möchte ich dem wichtigsten Menschen in meinem Leben, meinem Mann Benjamin, für das Verständnis in stressigen Zeiten, die liebevollen Ermutigungen und sein Interesse an dieser Arbeit danken.

...und allen Herstellern von Schokolade :)