



Hochschule **RheinMain**  
University of Applied Sciences  
Wiesbaden Rüsselsheim

# **Entwicklung eines Messaufbaus zur orts aufgelösten Zyklovoltammetrie mittels Plasmonenmikroskopie**

**>> Bachelor-Thesis im Studienbereich Physik <<**

Christian Zimmermann

Juni 2014

Hochschule RheinMain

Fachbereich: Ingenieurwissenschaften

Studiengang: Physikalische Technik

Referent: Prof. Dr. F. Völklein

Max-Planck-Institut für Polymerforschung

Arbeitskreis: Molekulare Spektroskopie

Korreferent: Dr. Bernhard Menges



## **Eigenständigkeitserklärung**

„Ich versichere, die vorliegende Arbeit selbstständig unter der Anleitung des Referenten und des Korreferenten durchgeführt und lediglich die angegebenen Referenzen und Hilfsmittel benutzt zu haben.“

Erbes-Büdesheim, den 19. Juni 2014

---

Christian Zimmermann



## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Abstract</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung</b>	<b>8</b>
<b>3</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>11</b>
3.1	Elektromagnetische Wellen . . . . .	11
3.1.1	Maxwell-Gleichungen . . . . .	11
3.1.2	Herleitung der stationären Helmholtzgleichung . . . . .	11
3.1.3	Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Konstanten . . . . .	12
3.1.4	Plasmafrequenz für metallische Schichten . . . . .	14
3.1.5	Entstehung von Oberflächenplasmonenresonanzen . . . . .	14
3.1.6	Anregung von Oberflächenplasmonenresonanzen . . . . .	16
3.1.7	Dämpfung propagierender Oberflächenplasmonen . . . . .	17
3.1.8	Transfermatrix-Algorithmus für planare Schichtsysteme . . . . .	18
3.2	Adsorption an Oberflächen . . . . .	20
3.2.1	Physisorption und Chemisorption . . . . .	21
3.2.2	Lennard-Jones-Potenzial . . . . .	22
3.2.3	Langmuir'sches Adsorptionsmodell . . . . .	23
3.3	Physikalische Elektrochemie . . . . .	30
3.3.1	Elektrodenreaktionen . . . . .	30
3.3.2	Diffuse Doppelschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt . . . . .	31
3.3.3	Elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten . . . . .	32
3.3.4	Mikroskopische Diffusion . . . . .	35
3.3.5	Geschwindigkeit der Ladungsübertragung . . . . .	39
3.3.6	Zyklische Voltammetrie . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Kinetikmessungen</b>	<b>48</b>
4.1	Selbstorganisierende Monoschichten . . . . .	48
4.1.1	Schwefelhaltige organische Moleküle auf polykristallinen Goldoberflächen . . . . .	49
4.1.2	Sensorherstellung und Probenpräparation . . . . .	52
4.2	Experimenteller Versuchsaufbau . . . . .	54
4.2.1	Messzellengeometrie . . . . .	56
4.2.2	Adsorbaten-Konzentration zur Ausbildung einer geschlossenen Monolage . . . . .	57
4.3	Theoretische Schichtdicke des Monolayers . . . . .	57
4.4	Aufzeichnung von Adsorptionsverläufen mittels SPR - Optik . . . . .	57
4.5	Bestimmung der Schichtparameter des Monolayers . . . . .	59
4.5.1	Darstellung der Schichtbildungskinetiken . . . . .	59
4.5.2	Berechnung des komplexen Brechungsindex . . . . .	75
4.6	Diskussion der aufgezeichneten Adsorptionskinetiken . . . . .	80
<b>5</b>	<b>Elektrochemie</b>	<b>86</b>
5.1	Zyklische Voltammetrie . . . . .	86
5.1.1	Experimenteller Versuchsaufbau . . . . .	86
5.1.2	Reinigungsprozess und Probenvorbereitung . . . . .	87
5.1.3	Elektrisches Potenzial der Messelektroden . . . . .	89
5.1.4	Zyklisches Voltammogramm einer polykristallinen Goldelektrode . . . . .	94
5.1.5	Zyklisches Voltammogramm gelöster Redoxspezies . . . . .	101

5.2 Plasmonenmikroskopie und zyklische Voltammetrie . . . . .	104
5.2.1 Messung der elektrochemischen Stromdichte mittels optischem Signal . . . .	105
5.2.2 Herstellung einer Gitterstruktur auf der Elektrodenoberfläche . . . . .	112
5.2.3 Aufzeichnung zyklischer Voltammogramme mittels Plasmonenmikroskopie .	113
5.3 Diskussion der elektrochemischen Messergebnisse . . . . .	121
<b>6 Zusammenfassung &amp; Ausblick</b>	<b>124</b>
<b>7 Danksagung</b>	<b>126</b>
<b>8 Glossar</b>	<b>127</b>
<b>9 Anhang</b>	<b>140</b>
9.1 Geräte . . . . .	140
9.2 Chemikalien . . . . .	141
9.3 Verbrauchsmaterialien . . . . .	142
9.4 Datenaufzeichnung und Auswertung . . . . .	143
9.4.1 SPR-Datenauswertung . . . . .	143
9.4.2 Sonstige Mess- und Auswertungssoftware . . . . .	144
9.4.3 Messdatenauswertung in „Matlab-Simulink R2012a“ . . . . .	145
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>156</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>159</b>
<b>Literatur</b>	<b>160</b>

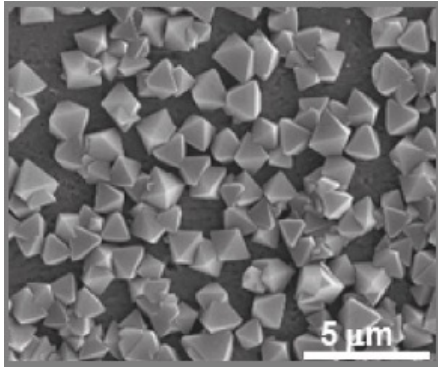
## 1 Abstract

In dieser Arbeit wird die Realisierung eines Setups zur Aufzeichnung orts aufgelöster Zyklovoltammogramme polykristalliner Goldelektroden mittels Oberflächenplasmonenresonanz-Mikroskopie (*SPRM*) beschrieben. Die Anregung der Oberflächenplasmonenresonanz (*SPR*) erfolgt in der sogenannten „Kretschmann-Konfiguration“. Für die Plasmonenmikroskopie wurde eine selbstkonstruierte Strahlaufweitungsoptik und ein Objektiv in den Strahlengang eingebracht. Eine CCD-Kamera und ein Tiefpass-Raumfrequenzfilter ermöglichen eine hervorragende Abbildungsqualität. Die Untersuchung von Deckschichten auf polykristallinen Goldelektroden erfolgte mittels zyklischer Voltammetrie (*CV*). Dabei ist der Potentiostat in einer sogenannten „Drei-Elektroden-Konfiguration“ betrieben, wobei das elektrische Potenzial gegen eine „Silber/Silberchlorid“-Referenzelektrode gemessen wird. Als Gegenelektrode dient ein heller Platindraht und die Arbeitselektrode besteht aus einer dünnen Goldschicht auf einem hochbrechenden Glassubstrat. Das kombinierte elektrochemische Mikroskopieverfahren (*CV & SPRM*) liefert die orts aufgelöste Stromdichte während einer zyklischen Voltammetrie anhand des optischen Signales der Plasmonenmikroskopie. Die Auflösungsgrenzen des mikroskopischen Messaufbaus werden durch strukturierte  $\text{SiO}_2$ -Schichten auf den Elektrodenoberflächen ermittelt. Als wässrige Elektrolytlösungen dienen verdünnte Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und gelöstes Kaliumhexacyano(II)ferrat ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) unter Zugabe eines Leitsalzes. Die Auswertung der optischen SPR-Signale erfolgt durch eine Grauwertanalyse und zeigt die typischen Stromdichtekurven einer zyklischen Voltammetrie. Die kombinierte Messmethode liefert für  $633 \text{ nm}$  Wellenlänge eine laterale Ortsauflösung von  $5 \mu\text{m}$  und eine axiale Auflösung von  $0,5 \text{ nm}$  bei ausgezeichneter Messempfindlichkeit gegenüber zeitveränderlichen Stromdichten der polykristallinen Goldelektrode. Die aufgezeichneten Adsorptionskinetiken des Alkylthiols »11-Mercaptoundecyl(tri(ethylenglykol))« entsprechen dem „Langmuir’schen Adsorptionsmodell“, wobei durch eine Messung der Dissipation während der Anlagerungsphasen, Rückschlüsse auf die verschiedenen Schichtmorphologien gezogen werden. Die iterative Berechnung der geometrischen Schichtdicke und des optischen Brechungsindex der adsorbierten Monoschichten erfolgt mit einem „Transfermatrix-Algorithmus“.

**Keywords:** Oberflächenplasmonenmikroskopie ◦ Zyklische Voltammetrie ◦ Adsorptionskinetik

## 2 Einleitung

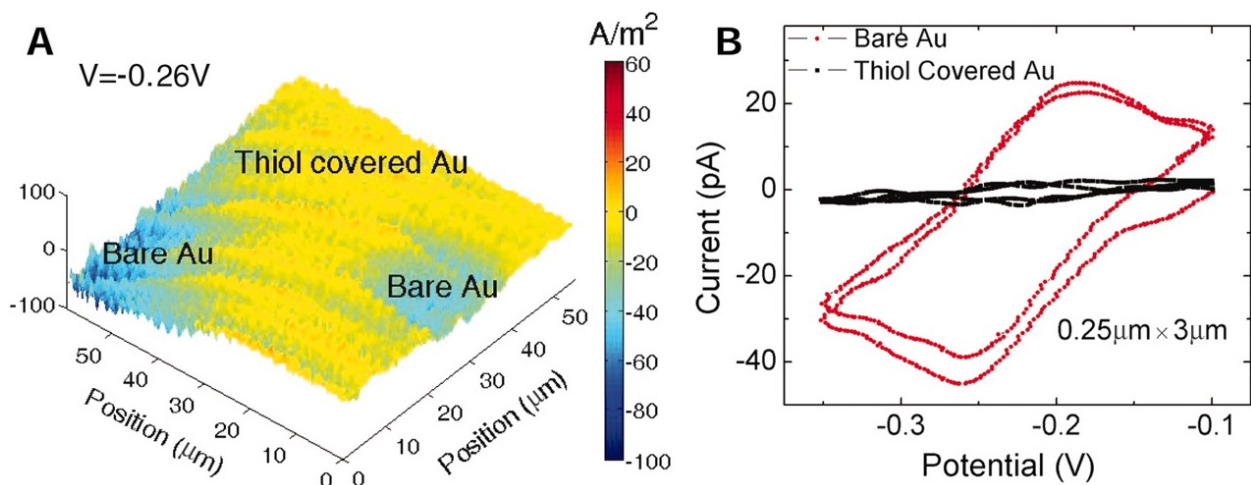
In heutiger Zeit beeinflusst die Mikrosystemtechnik den wissenschaftlichen Alltag ausnahmslos und verlangt gleichermaßen nach einem breiten Angebot an multifunktionellen Werkstoffen. Die Oberflächen solcher Materialien sind dabei verschiedensten Wechselwirkungen ausgesetzt. Wichtige physikalische- und chemische Reaktionen laufen oftmals unmittelbar an der Oberfläche ab, weshalb die Oberflächenanalytik in technischen Bereichen stetig an Bedeutung gewinnt. Um ein besseres Verständnis über die mikroskopischen Vorgänge zu erlangen, ist die Kenntnis über die vorliegenden Wechselwirkungsmechanismen von großer Wichtigkeit. Hierbei handelt es sich um



**Abb. 1:** Elektrochemisches Wachstum eines „MOF's“  $\{[Cu_3(BTC)_2]\}$  auf einer Elektrodenoberfläche. [1]

Vorgänge wie Adsorption, Desorption, Diffusion und katalytisch aktivierte Reaktionen auf Oberflächen. [2] Die zyklische Voltammetrie (CV) ist ein etabliertes Messverfahren, welches Oberflächeninformationen wie den atomaren Bedeckungsgrad oder Kristallorientierungen, durch entsprechende elektrochemische Stromdichten liefert. [3] [4] Die Messung heterogener Reaktionen und lokaler Aktivitäten erfordert die Kenntnis der lokalen Elektrodenreaktion, welche nicht aus der gemessenen elektrochemischen Stromdichte hervorgeht. [5] Rastern- de elektrochemische Mikroskopieverfahren (SECM), welche die Elektrodenoberfläche mittels Mikroelektroden scannen, können eine solche Ortsauflösung gewährleisten und besetzen ein großes Anwendungsgebiet. [6] [7] Nachteilig ist jedoch die geringe Geschwindigkeit der sequentiellen Oberflächenuntersuchung und eine mögliche Beeinflussung elektrochemischer Reaktionen durch die

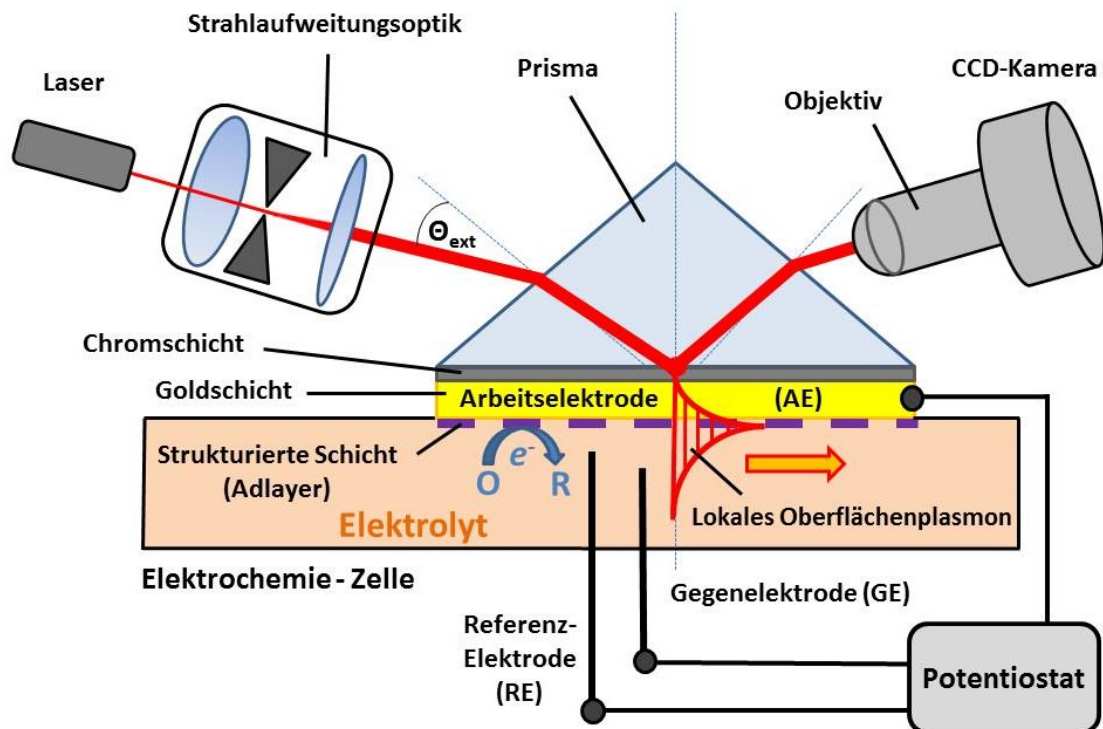
Messeinrichtung. [8] Zudem verringert sich die gemessene Stromstärke mit Verkleinerung der Mikroelektrode und erschwert somit eine weitere Steigerung der Ortsauflösung. Die Forschungsgruppe um "Nongjian Tao" [5] zeigte eine neuartige Möglichkeit zur Aufzeichnung ortsaufgelöster Zyklovoltammogramme durch Oberflächenplasmonenresonanz (SPR). Hier erfolgte die Messung der elektrochemischen Stromdichte während einer zyklischen Voltammetrie unmittelbar aus dem optischen Signal einer Oberflächenplasmonenresonanz-Mikroskopie (SPRM).



**Abb. 2:** **A** : Darstellung der elektrochemischen Stromdichte einer Goldelektrode  $Au$  mit einer 1 – Hexadecanthiol – Monoschicht unter Reduktion des Redoxkomplexes  $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$  in gepufferter Phosphat-Lösung. Die blauen Regionen (*negative Stromdichte*) repräsentieren die Goldoberfläche ( $Au$ ) und zeigen eine entsprechende Reduktion des „Ruthenium-Komplexes“. **B** : Zyklisches Voltammogramm der mit Thiol bedeckten Region (*schwarze Linie*) und der freiliegenden Goldoberfläche (*rote Linie*). [5]



Dieses bildgebende Verfahren ist schnell und erfordert keine zusätzlichen Eingriffe innerhalb der Elektrolytlösung. Eine Verkleinerung der Messregion garantiert ein konstantes Auflösungsvermögen bis zu den Grenzen des optischen Setups. Die Abbildung von Oberflächenstrukturen mit sehr geringem Kontrastverhältnis ist eine stetige Herausforderung für herkömmliche Mikroskopieverfahren. [9] [10] Heterogene Schichtstrukturen mit Nanometerdimensionen benötigen eine zusätzliche Kontrastverstärkung. [11] Die Oberflächenplasmonen-Mikroskopie (*SPRM*) ist ein zuverlässiges „Imaging-Verfahren“ zur Auflösung abgeschiedener Dünnschichten auf metallischen Sensoroberflächen und findet breite Anwendung innerhalb der Energie- und Mikrosystemtechnik. [12] [13] Der experimentelle Zugang zu wohldefinierten Oberflächen und deren Analyse gelang erstmals in den siebziger Jahren des letzten Jahrhunderts, begründet durch die Entwicklung der Ultrahochvakuumtechnik. Dadurch konnten Oberflächen mit den entsprechenden Reinheitsanforderungen präpariert und analysiert werden. Heute sind sogenannte Dünnschichtsysteme aus dem Forschungsbereich und der modernen Technik nicht mehr wegzudenken. Molekulare Systeme in der Größenordnung weniger Nanometer bezeichnet man mit dem übergeordneten Sammelbegriff „Nanostrukturen“. Solche Systeme nehmen eine herausragende Stellung in den Bereichen Mikrooptik und Molekularerkennung ein. Eine einfache Möglichkeit zur Realisierung solcher Strukturen ist die spontane Selbstanordnung, ein Verfahren, welches speziell in der Biologie und Energietechnik Anwendung findet. [14] [15] Hierbei wird die Oberfläche mit einer sich selbst organisierenden Monolage (*engl.* : *SAM*) bedeckt, welche sich durch Chemisorption an die Substratoberfläche bindet. Ein bekanntes Modellsystem besteht aus sogenannten Alkanthiolen, welche sich spontan auf metallischen Oberflächen anlagern. Die Anwesenheit verschiedener funktioneller Gruppen, ermöglicht die gezielte Beeinflussung späterer Schichteigenschaften. [16]



**Abb. 3:** Versuchsaufbau zur Messung der orts aufgelösten, elektrochemischen Stromdichte  $i(x, y, E)$  mittels Oberflächenplasmonenresonanz-Mikroskopie (*SPRM*). Ein aufgeweiteter Helium-Neon-Laserstrahl ( $\lambda_L = 632,8 \text{ nm}$ ) fällt unter einem externen Einstrahlwinkel  $\theta_{ext}$  zum Lot der Prismengrenzfläche ein und sorgt für eine gleichmäßige Ausleuchtung der strukturierten Sensoroberfläche. Die reflektierte Abbildung  $I(x, y, \theta_{ext})$  der Oberfläche wird von einem Objektiv und einer CCD-Kamera aufgezeichnet. Wird während einer zyklischen Voltammetrie (*CV*) das Elektrodenpotential  $E(t)$  linear verändert, so laufen an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolytlösung oxidative- oder reduktive Reaktionen ab. Der Potentiostat zur Einstellung der Elektrodenpotenziale ist in einer sogenannten „Drei-Elektroden-Konfiguration“ angeschlossen.

Dieses Dokument beschreibt zunächst die notwendigen theoretischen Grundlagen mit Kapitel 3. Anschließend folgt eine grundlegende Beschreibung des Adsorptionsvorganges für Alkylthiole auf polykristallinen Goldoberflächen in Kapitel 4. Dabei wird die Sensorherstellung zur Plasmonenmikroskopie ausführlich erläutert und geometrische Betrachtungen für die chemische Messzelle angestellt. Zur Aufzeichnung von Adsorptionsverläufen werden drei verschiedene Messmodi der spektroskopischen Kinetikmessung und ein orts aufgelöstes Mikroskopieverfahren beschrieben. Die optischen Schichtparameter sind mittels Transfermatrix-Methode iterativ aus Scankurvenverläufen ermittelt.

Kapitel 5 beinhaltet die elektrochemischen Messverfahren. Zunächst wird das zyklische Voltammogramm einer Goldelektrode erläutert und anschließend die Stromdichteverläufe einer gelösten Redoxspezies diskutiert. Es folgt eine präzise Beschreibung des kombinierten Messaufbaus aus dem elektrochemischen Messverfahren der Zyklovoltammetrie und der optischen Plasmonenmikroskopie, welcher das eigentliche Thema dieser Arbeit repräsentiert. Die Herstellung einer Teststruktur zur Bestimmung der Auflösungsgrenzen wird ebenso erklärt, wie die Berechnung des Kalibrierungsfaktors für die kombinierte Messung. Referenzkurven des Potentiostaten dienen als Vergleich für die orts aufgelösten Zyklovoltammogramme ( $CV_s$ ). Eine ausführliche Diskussion des wissenschaftlichen Sachverhaltes liefert die notwendigen Sachkenntnisse zur vorliegenden Aufgabenstellung.

Die Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse und Fakten dieser Bachelorarbeit erfolgt in Kapitel 6. Zusätzliche Informationen zur Messsoftware, Datenauswertung und den Verbrauchsmaterialien sind dem Anhang in Kapitel 9 zu entnehmen.

### 3 Theoretische Grundlagen

#### 3.1 Elektromagnetische Wellen

Die optischen Spektroskopie- und Mikroskopieverfahren dieser wissenschaftlichen Arbeit basieren auf evaneszenten Feldern, welche durch eine Laserstrahlung angeregt werden. Eine theoretische Betrachtung dieser photonischen Phänomene soll deshalb im nachfolgenden Abschnitt erfolgen.

##### 3.1.1 Maxwell-Gleichungen

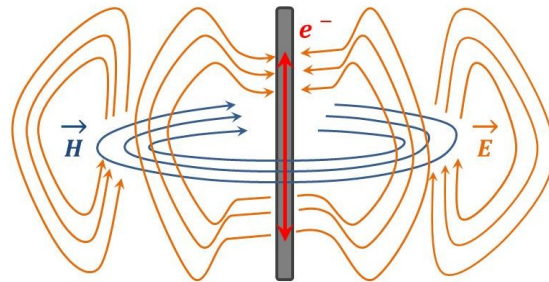
Als Ausgangspunkt für alle elektromagnetischen Betrachtungen dienen die allgemeinen „Maxwell-Gleichungen“, welche die Basisgleichungen der Elektrodynamik darstellen. [17]

$$\operatorname{rot} \vec{E} = \vec{\nabla} \times \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J}$$

$$\operatorname{div} \vec{D} = \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$$



**Abb. 4:** Schematische Darstellung eines Dipol-Emitters. Eine Ladungverschiebung der Stab-Elektronen  $e^-$  erzeugt ein elektrisches- und ein magnetisches Feld. [18]

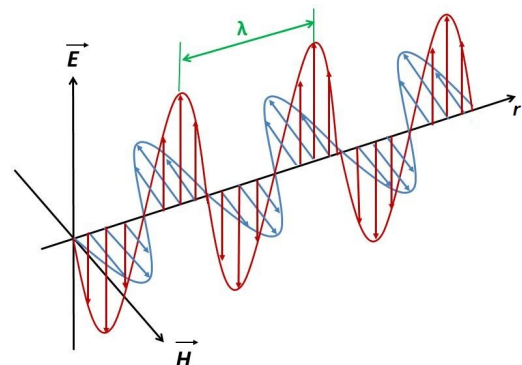
Die elektrische Flussdichte  $\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \vec{E}$  ist mit der elektrischen Feldstärke  $\vec{E}$  über die elektrische Feldkonstante  $\epsilon_0$  und die relative Permittivität  $\epsilon_r$  verknüpft oder mittels Polarisation  $\vec{P}$  umschrieben. Die Ladungsdichte im Feldpunkt  $\vec{r}$  zum Zeitpunkt  $t$  sei als  $\rho$  benannt. Weiterhin bezeichnet  $\vec{B} = \mu_0 \cdot \vec{H} + \vec{J} = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot \vec{H}$  die magnetische Flussdichte, welche ins Verhältnis zur magnetischen Feldstärke  $\vec{H}$  gesetzt wird. Dabei gilt  $\mu_0$  als magnetische Feldkonstante des Vakuums,  $\mu_r$  ist die relative Permeabilität und  $\vec{J}$  beschreibt die magnetische Polarisation eines Mediums. [17]

##### 3.1.2 Herleitung der stationären Helmholtzgleichung

Im Vakuum erhält man durch  $\rho = 0$  und  $\vec{J} = 0$  eine Vereinfachung für die genannten Gleichungen. Als Lösungsansatz seien nun ebene, monochromatische Wellenfelder für die elektrische- und magnetische Feldstärke vorausgesetzt.

$$\vec{E}(\vec{r}, \omega) = \vec{\hat{E}} \cdot e^{j \cdot \vec{k} \cdot \vec{r} - \omega \cdot t} = \vec{E}(\vec{r}) \cdot e^{-j \cdot \omega \cdot t}$$

$$\vec{H}(\vec{r}, \omega) = \vec{\hat{H}} \cdot e^{j \cdot \vec{k} \cdot \vec{r} - \omega \cdot t} = \vec{H}(\vec{r}) \cdot e^{-j \cdot \omega \cdot t}$$



**Abb. 5:** Elektrische und magnetische Feldstärkevektoren einer elektromagnetischen Welle

Hierin beschreiben  $\vec{E}$  und  $\vec{H}$  die Amplitudenvektoren der elektrischen- und magnetischen Feldstärke. Der Wellenzahlvektor  $\vec{k}$ , die Wellenlänge  $\lambda$  und die Kreisfrequenz  $\omega$  der elektromagnetischen Wellenfelder seien über die Lichtgeschwindigkeit  $c$  miteinander gekoppelt.

$$|\vec{k}| = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Die Abhängigkeit  $\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \mu_0 \cdot \mu_r = \frac{1}{c^2}$  verknüpft die Ausbreitungsgeschwindigkeit  $c$  der Lichtwellen im Medium mit den zugehörigen elektrischen- und magnetischen Eigenschaften. Die Eliminierung der Zeitabhängigkeit  $e^{-j \cdot \omega \cdot t}$  im Lösungsansatz für die Feldstärkevektoren liefert die zeitunabhängigen Helmholtzgleichungen. [19]

$$\left( \vec{\nabla}^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \right) \cdot \vec{E}(\vec{r}) = 0$$

$$\left( \vec{\nabla}^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \right) \cdot \vec{H}(\vec{r}) = 0$$

Da sich die magnetische Feldstärke  $\vec{H}$  analog zur elektrischen Feldstärke  $\vec{E}$  verhält, werden im Folgenden lediglich elektrische Felder betrachtet. Die Bestimmung der elektrischen Feldstärke  $\vec{E}$  im Medium erfolgt durch die elektrische Flussdichte  $\vec{D}$ . Es ist zu beachten, dass die relative Permeabilität  $\epsilon_r(\omega)$  eine funktionelle Abhängigkeit von der Frequenz  $\omega = \frac{2\pi \cdot c}{\lambda}$  einfallender Photonen der Energie  $W_{Ph} = \hbar\omega$  aufweist.

### 3.1.3 Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Konstanten

Zur Herleitung dieser dielektrischen Funktion analysiert man die Bewegungsgleichungen gebundener Elektronen mit der Elementarladung  $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ As}$ . Dabei wird das Elektron mit der Masse  $m_e$  als harmonischer Oszillator betrachtet, auf den in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke  $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}) \cdot e^{-j \cdot \omega \cdot t}$  eine Kraft  $\vec{F}(\vec{r}, t) = -e \cdot \vec{E}(\vec{r}, t)$  wirkt. Das „Drude-Modell“ liefert die Bewegungsdifferentialgleichung für die Auslenkung  $\vec{s}(\vec{r}, t)$  des gedämpften, oszillierenden Elektrons. [20]

$$\ddot{\vec{s}}(\vec{r}, t) + \gamma \cdot \dot{\vec{s}}(\vec{r}, t) + \omega_0^2 \cdot \vec{s}(\vec{r}, t) = -\frac{e}{m_e} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t)$$

Diese inhomogene Differentialgleichung beschreibt eine erzwungene Schwingung, hervorgerufen durch die elektrische Feldstärke  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  als Erregerfunktion. Der zweite Term beinhaltet den Dämpfungsfaktor  $\gamma$  und repräsentiert das Abklingverhalten der Schwingungsamplitude. Die Eigenfrequenz  $\omega_0 = \sqrt{\frac{W_B}{m_e}}$  der harmonischen Schwingung ergibt sich aus den Bindungsenergien  $W_B$  der Elektronen im Medium und der Elektronenmasse  $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ . Nach einem kurzen Einschwingvorgang erhält man die stationäre Lösung dieser Differentialgleichung als nachfolgende zeitabhängige Auslenkung  $\vec{s}(\vec{r}, t)$  des Elektrons. [17] [20]

$$\vec{s}(\vec{r}, t) = \frac{e}{m_e} \cdot \frac{\vec{E}(\vec{r}, t)}{(\omega^2 - \omega_0^2) + j \cdot \gamma \cdot \omega}$$

Durch die Auslenkung der Elektronen gegenüber den festen Atomrümpfen werden optische Dipolmomente  $\vec{p}(\vec{r}, t) = -e \cdot \vec{s}(\vec{r}, t)$  erzeugt. Bei einer Teilchenzahl  $N$  im gesamten Volumen  $V$  eines

Dielektrikums mit der Dipoldichte  $\mathfrak{N} \equiv \frac{N}{V}$  ist die Polarisation durch  $\vec{P}(\vec{r}, t) = \mathfrak{N} \cdot \vec{p}(\vec{r}, t)$  beschrieben und man erhält die komplexe, elektrische Suszeptibilität  $\tilde{\chi}(\omega)$ . [20]

$$\tilde{\chi}(\omega) = \frac{\mathfrak{N} \cdot e^2}{\epsilon_0 \cdot m_e \cdot (\omega_0^2 - \omega^2 - j \cdot \gamma \cdot \omega)}$$

Substituiert man den Ausdruck  $\tilde{\chi}(\omega) = \epsilon_r(\omega) - 1$ , so lässt sich die komplexe, dielektrische Permeabilität  $\tilde{\epsilon}_r(\omega)$  in Abhängigkeit der Kreisfrequenz  $\omega$  definieren. [20]

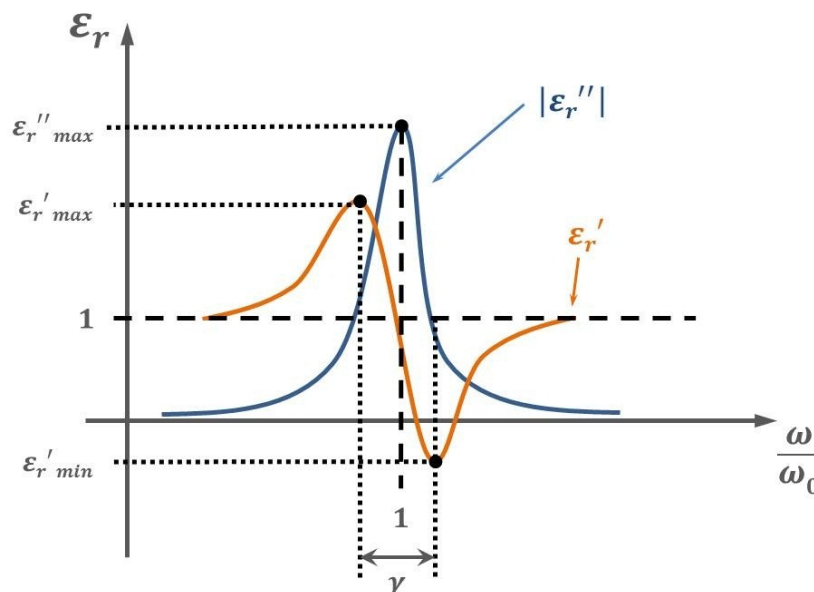
$$\tilde{\epsilon}_r(\omega) = 1 + \tilde{\chi}(\omega) = 1 + \frac{\mathfrak{N} \cdot e^2}{\epsilon_0 \cdot m_e \cdot (\omega_0^2 - \omega^2 - j \cdot \gamma \cdot \omega)}$$

Diese Funktion lässt sich in einen reellen- und einen imaginären Anteil aufgliedern, weshalb die komplexe Definition  $\tilde{\epsilon}_r(\omega) = \epsilon_r'(\omega) \pm j \cdot \epsilon_r''(\omega)$  herangezogen wird. [20] Dabei gilt für den Realteil ...

$$\Re\{\tilde{\epsilon}_r(\omega)\} = \epsilon_r'(\omega) = 1 + \frac{\mathfrak{N} \cdot e^2}{\epsilon_0 \cdot m_e} \cdot \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \cdot \gamma^2}$$

... und für den Imaginärteil ist nachfolgender Ausdruck definiert.

$$\Im\{\tilde{\epsilon}_r(\omega)\} = \epsilon_r''(\omega) = \frac{\mathfrak{N} \cdot e^2}{\epsilon_0 \cdot m_e} \cdot \underbrace{\frac{\omega \cdot \gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \cdot \gamma^2}}_{\text{Lorenz-Kurve}}$$



**Abb. 6:** Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften  $\epsilon_r$  eines Mediums von der Anregungskreisfrequenz  $\omega$ . [18]

Beide Anteile der dielektrischen Funktion  $\tilde{\epsilon}_r$  lassen sich mit den messbaren optischen Größen des Brechungsindex  $n(\omega)$  und des Absorptionskoeffizienten  $\kappa(\omega)$  kombinieren. [18]

$$\epsilon_r'(\omega) = n^2(\omega) - \kappa^2(\omega) \quad (1)$$

$$\epsilon_r''(\omega) = -2 \cdot n(\omega) \cdot \kappa(\omega) \quad (2)$$

Dabei kann man gegebenenfalls einen komplexen Brechungsindex  $\tilde{n}(\omega)$  definieren, welcher die Brechzahl  $n(\omega)$  mit den refraktiven Eigenschaften als realen Anteil und die Absorption  $\kappa(\omega)$  mit dem Dämpfungsverhalten im Medium als imaginären Teil aufweist. [18] [20]

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) \pm j \cdot \kappa(\omega) = \sqrt{\epsilon_r'(\omega) \pm j \cdot \epsilon_r''(\omega)} \quad (3)$$

### 3.1.4 Plasmafrequenz für metallische Schichten

Bei metallischen Werkstoffen sind die negativ geladenen Elektronen nicht mehr an die positiven Atomrümpfe gebunden und liegen als quasi-freies Elektronengas im Festkörper vor, weshalb die Bindungsenergie  $W_B \approx 0$  und somit die Resonanzfrequenz  $\omega_0 \approx 0$  genähert wird. Die Bewegungsgleichung der freien Elektronen im Medium wird somit überwiegend durch Reibungskräfte beeinflusst und kann durch die mittlere Stoßzeit  $\tau_S$  beschrieben werden. Für den Dämpfungsfaktor gilt deshalb  $\gamma \approx \tau_S^{-1}$ , woraus eine abgeänderte Bewegungsdifferentialgleichung resultiert. [18]

$$\ddot{\vec{s}}(\vec{r}, t) + \gamma \cdot \dot{\vec{s}}(\vec{r}, t) = -\frac{e}{m_e} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t)$$

Mit der Definition der sogenannten Plasmafrequenz  $\omega_p = \frac{N \cdot e^2}{\epsilon_0 \cdot m_e}$  kann man entsprechende Ausdrücke für die komplexe, dielektrische Funktion  $\tilde{\epsilon}_r(\omega)$  entwickeln. [18] Bei vielen metallischen Werkstoffen ergibt sich somit für den Realteil ...

$$\epsilon_r'(\omega) = 1 - \frac{\omega_p}{\omega^2 + \gamma^2}$$

... und analog dazu ergibt sich der Imaginärteil zum nachfolgenden Ausdruck.

$$\epsilon_r''(\omega) = \frac{\gamma \cdot \omega_p}{\omega \cdot (\omega^2 + \gamma^2)}$$

Die Plasmafrequenz beschreibt demnach eigenresonante Oszillationen der delokalisierten (freien) Elektronen um die lokalisierten (festen) Ionenrümpfe. [21] [22]

### 3.1.5 Entstehung von Oberflächenplasmonenresonanzen

An der Grenzfläche zwischen einem Metall und einem Dielektrikum können sich, aufgrund der Wechselwirkung zwischen freien Elektronen und elektromagnetischen Wellen, oberflächennahe kollektive Oszillationen des quasi-freien Elektronengases ausbilden. Dabei kommt es zur Erzeugung eines elektromagnetischen Feldes, welches entlang der Grenzfläche propagiert und als Oberflächenplasmon bezeichnet wird. Die Ausbildung solcher Oberflächen- bzw. Grenzflächenplasmonenresonanzen (*SPR's*) kann nur in p-Polarisation (*TM*) erfolgen und wird aus den

Fresnel-Gleichungen abgeleitet. Aufgrund des komplexen Brechungsindex  $\tilde{n}$  muss auch der Wellenzahlvektor des Plasmons  $\tilde{k}_{SP}$  komplexe Werte annehmen. [10] [21]

$$\tilde{k}_{SP} = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{\tilde{\epsilon}_{r,d}(\omega) \cdot \tilde{\epsilon}_{r,m}(\omega)}{\tilde{\epsilon}_{r,d}(\omega) + \tilde{\epsilon}_{r,m}(\omega)}} \approx \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{\epsilon_{r,d}(\omega) \cdot (\epsilon'_{r,m}(\omega) \pm j \cdot \epsilon''_{r,m}(\omega))}{\epsilon_{r,d}(\omega) + \epsilon'_{r,m}(\omega) \pm j \cdot \epsilon''_{r,m}(\omega)}} \quad (4)$$

Darin sei  $\omega$  die Anregungsfrequenz der einfallenden Photonenwelle,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit im Anregungsmedium, die Indizes  $m, d$  bezeichnen das Metall bzw. das Dielektrikum wobei  $j = \sqrt{-1}$  für eine imaginäre Einheit steht. Unter Berücksichtigung von Gl.4 können mittels komplex-konjugierter Erweiterung folgende Ausdrücke für die reelle- und imaginäre Komponente des komplexen Plasmonen-Wellenzahlvektors entwickelt werden.

- Realteil des komplexen Wellenzahlvektors des Plasmons

$$k'_{SP} = \frac{\omega}{c} \cdot \sqrt{\frac{\epsilon_{r,d} + \epsilon'_{r,m}}{\epsilon_{r,d} \cdot \epsilon'_{r,m}}} \quad (5)$$

- Imaginärteil des komplexen Wellenzahlvektors des Plasmons

$$k''_{SP} = \frac{\omega}{c} \cdot \frac{\epsilon''_{r,m}}{2 \cdot \epsilon_{r,d}^2} \cdot \sqrt{\left(\frac{\epsilon_{r,d} + \epsilon'_{r,m}}{\epsilon_{r,d} \cdot \epsilon'_{r,m}}\right)^3} \quad (6)$$

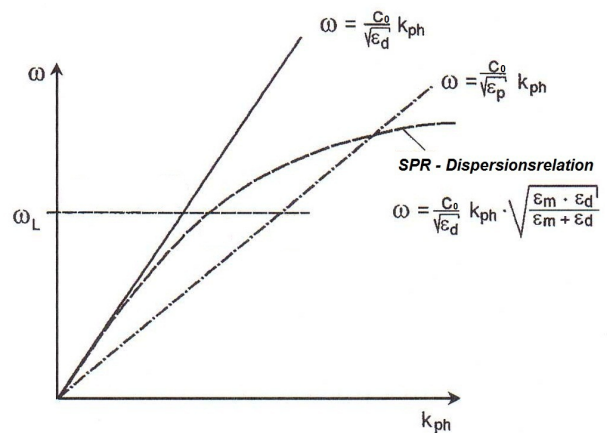


Abb. 7: Dispersionsrelation und Anregungsbedingung eines Oberflächenplasmons mittels Photonen. [10]

Erstreckt sich die Grenzfläche nun in der x-y-Ebene (siehe Abb.9), so kann man für beide Medien eine evaneszente Grenzflächenwelle entwickeln, deren Beschreibung mittels reflektierter- und transmittierter- Amplituden  $\hat{E}_{R/T}^{(p)}$  der elektrische Feldstärke  $\vec{E}(\vec{r})$  beider evaneszenter Wellenfelder erfolgt (siehe Abb.8). [18]

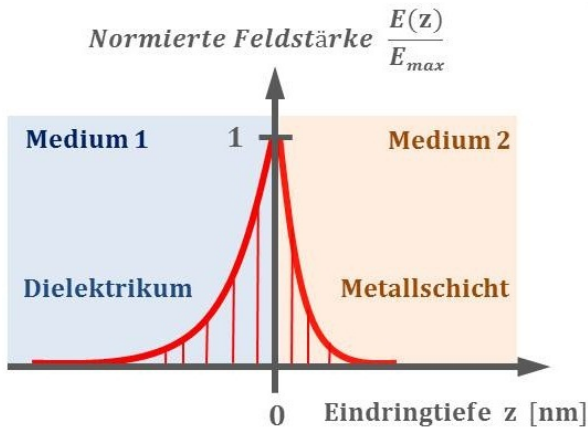
- 1. Medium:  $z < 0$  (Dielektrikum)

$$\vec{E}_R^{(p)}(\vec{r}) = \vec{E}_R^{(p)} \cdot e^{-j \cdot \vec{k}_R \cdot \vec{r}} = \underbrace{\vec{E}_R^{(p)} \cdot e^{-\sqrt{k_{SP}^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \cdot \epsilon_{r,d} \cdot \sqrt{x^2 + y^2}}}}_{\text{Abklingende Amplitude}} \cdot \underbrace{e^{-j \cdot \vec{k}_{SP} \cdot x} \cdot e^{-j \cdot \vec{k}_{SP} \cdot y}}_{\text{Oberflächenwelle}}$$

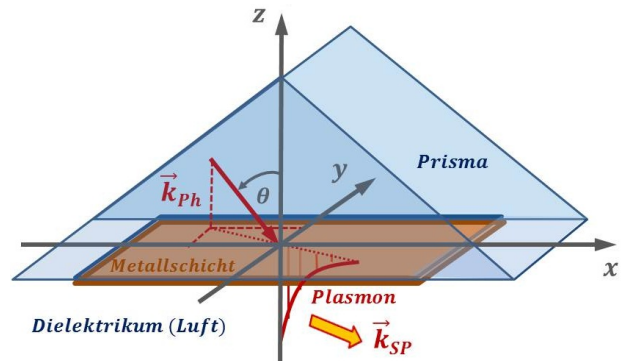
- 2. Medium:  $z > 0$  (Metall)

$$\vec{E}_T^{(p)}(\vec{r}) = \vec{E}_T^{(p)} \cdot e^{-j \cdot \vec{k}_T \cdot \vec{r}} = \underbrace{\vec{E}_T^{(p)} \cdot e^{-\sqrt{k_{SP}^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \cdot \epsilon'_{r,m} \cdot \sqrt{x^2 + y^2}}}}_{\text{Abklingende Amplitude}} \cdot \underbrace{e^{-j \cdot \vec{k}_{SP} \cdot x} \cdot e^{-j \cdot \vec{k}_{SP} \cdot y}}_{\text{Oberflächenwelle}}$$

Es wird deutlich, dass die Ausbreitung des Plasmons ausschließlich auf den Grenzflächenbereich beschränkt ist. Jenseits dieser Grenzfläche zwischen Dielektrikum und Metall kann sich keine ausbreitungsfähige Welle ausbilden. Aus diesem Grund ist die elektrische Feldstärke an der Grenzfläche am größten und klingt nach beiden Medienseiten exponentiell ab (siehe Abb.8).



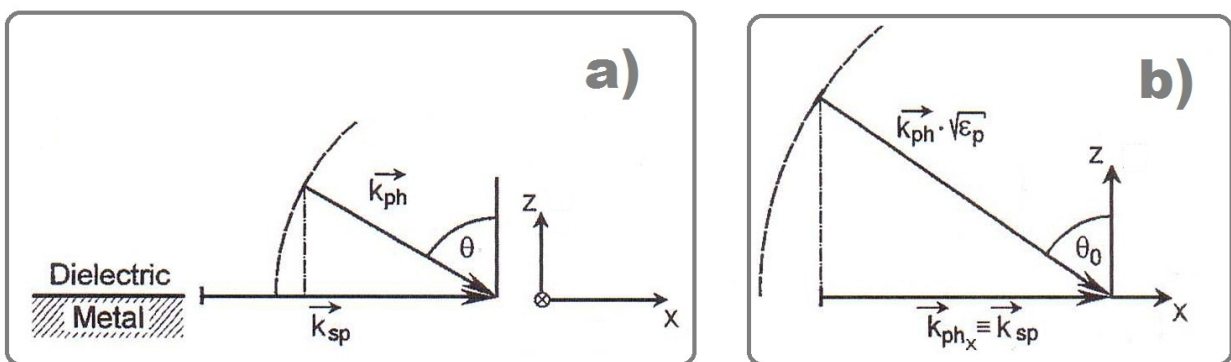
**Abb. 8:** Elektrische Feldstärkeverteilung  $E_z$  in der Grenzflächenebene  $x - y$ . Die magnetische Feldstärke  $\vec{H}$  ist dabei stets orthogonal zur elektrischen Feldstärke  $\vec{E}$  ausgerichtet.



**Abb. 9:** Schematische Darstellung der Einfallsebene einer Lichtwelle  $\vec{k}_{ph}$  und der Ausbildung eines Oberflächenplasmons  $\vec{k}_{sp}$ . Die Lichtwelle fällt unter einem Winkel  $\theta$  zum Lot der Grenzfläche  $x, y$  ein.

### 3.1.6 Anregung von Oberflächenplasmonenresonanzen

Die Anregung soll durch Einkopplung einer Lichtwelle (*Laserstrahl*) aus dem Medium 1 mittels innerer Totalreflexion (*TIR*) in der sogenannten „Kretschmann-Konfiguration“ erfolgen. Hierzu muss eine Anpassung der  $x$ -Komponente des reellen Wellenzahlvektors  $k'_{sp}$  des Grenzflächenplasmons und der einfallenden Photonenwelle  $k_{ph}$  im Prisma durchgeführt werden. Demnach benötigt man ein hochbrechendes Koppelprisma mit der Brechzahl  $n_P = \sqrt{\epsilon_P}$  um eine Anpassung der Impulsbedingung im sichtbaren Lichtspektrum (*VIS*) zu erreichen. Aus Gl.5 wird die notwendige Anregungsbedingung des Oberflächenplasmons erhalten. Gleichzeitig muss auch die Wellenzahlvektorbedingung für die Lichtwelle an der Grenzfläche der Prismenbasis erfüllt sein. Durch Variation des externen Einstrahlwinkels  $\theta_{ext}$  der Lichtwelle, wird die notwendige Komponente  $k_{ph_x}$  des Wellenzahlvektors durch eine Projektion des  $\vec{k}_{ph}$ -Vektors auf die  $x$ -Achse realisiert. [10]



**Abb. 10:** Anregung von Oberflächenplasmonen durch eine Anpassung der  $\vec{k}$ -Vektoren. [10] Fall: a) Die Wellenzahl der einfallenden Photonenwelle  $|k_{ph}|$  reicht nicht aus, um eine Plasmonenresonanz anzuregen. Fall: b) Durch Verwendung eines hochbrechenden Koppelprismas kann  $|k_{ph}|$  erhöht und das Plasmon angeregt werden.

In Anlehnung an die vorherige Abb.10 und unter Beachtung des „Snellius’schen Brechungsgesetzes“ kann der gesuchte Zusammenhang zwischen dem projizierten Wellenzahlvektor  $k_{ph_x}$  der Lichtwelle und dem externen Einstrahlwinkel  $\theta_{ext}$  hergestellt werden.



$$k_{Ph_x} = \frac{\omega}{c_0} \cdot n_P \cdot \sqrt{1 - \left( \frac{n_P}{n_0} \cdot \sin(\theta_{ext}) \right)^2} = \frac{\omega}{c_0} \cdot \sqrt{\epsilon_P} \cdot \sqrt{1 - \epsilon_P \cdot \sin^2(\theta_{ext})} \quad (7)$$

Die beiden Wellenzahlvektoren  $k_{SP}$  und  $k_{Ph_x}$  müssen übereinstimmen, weshalb die Ausdrücke aus Gl.5 und Gl.7 gleichgesetzt werden, um so die Bestimmungsgleichung für den externen Einstrahlwinkel  $\theta_{ext} \equiv \theta_{SPR}(\omega, d_i)$  für Plasmonenresonanz (SPR) zu erhalten.

$$\frac{\epsilon_{r,d}(\omega, d_d) \cdot \epsilon'_{r,m}(\omega, d_m)}{\epsilon_{r,d}(\omega, d_d) + \epsilon'_{r,m}(\omega, d_m)} = \epsilon_P \cdot \left( 1 - \epsilon_P \cdot \sin^2(\theta_{SPR}) \right)$$

Man beachte, dass die dielektrischen Funktionen  $\epsilon_r$  ebenfalls von der Schichtdicke  $d_i$  abhängig sind. Umstellen des vorherigen Ausdruckes liefert den Resonanzwinkel  $\theta_{SPR}$  für ein bestehendes Zweischichtmodell (siehe Gl.8).

$$\theta_{SPR}(\omega, d_i) = \arcsin \left( \frac{1}{\epsilon_P(\omega)} \cdot \sqrt{1 - \frac{\epsilon_{r,d}(\omega, d_d) \cdot \epsilon'_{r,m}(\omega, d_m)}{\epsilon_P(\omega) \cdot (\epsilon_{r,d}(\omega, d_d) + \epsilon'_{r,m}(\omega, d_m))}} \right) \quad (8)$$

### 3.1.7 Dämpfung propagierender Oberflächenplasmonen

Die Ausbreitung des Oberflächenplasmons wird durch den komplexen Wellenzahlvektor  $\tilde{k}_{SP}$  bestimmt und soll entlang der x-Achse stattfinden. Dabei sorgt der imaginäre Anteil  $k''_{SP}$  für eine ortsabhängige Dämpfung dieser elektromagnetischen Grenzflächenwelle. [21] [23]

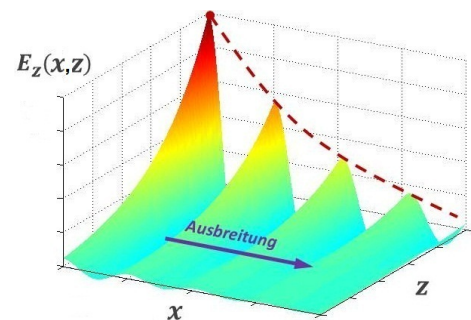
$$E_z(x, z) = \hat{E}(z) \cdot e^{-j \cdot (\tilde{k}_{SP} \cdot x + \omega \cdot t)} = \hat{E}(z) \cdot e^{-j \cdot (k'_{SP} \pm j \cdot k''_{SP}) \cdot x} \cdot e^{-j \cdot \omega \cdot t} = \underbrace{\hat{E}(z) \cdot e^{-j \cdot (k'_{SP} \cdot x + \omega \cdot t)}}_{\text{ungedämpfte Welle}} \cdot \underbrace{e^{-k''_{SP} \cdot |x|}}_{\text{Dämpfung}}$$

Wird der ungedämpfte Anteil der elektrischen Feldstärke  $E_z(x, z)$  durch  $\hat{E}_0(x, z)$  substituiert, so erhält man das „Lambert-Beer-Gesetz“ für eine queredämpfte Oberflächenplasmonenresonanz.

$$E_z(x, z) = \hat{E}_0(x, z) \cdot e^{-k''_{SP} \cdot |x|} \quad e^{-k''_{SP} \cdot L_{SP}} = e^{-1}$$

Als effektive Ausbreitungslänge  $L_{SP}$  des Plasmons entlang der Metall-Dielektrikum-Grenzfläche gilt definitionsgemäß die Weglänge, nach welcher die elektrische Feldstärke  $E_z(x, z)$  in x-Richtung auf 36,8% des Anfangswertes  $\hat{E}_0(x, z)$  abgesunken ist.

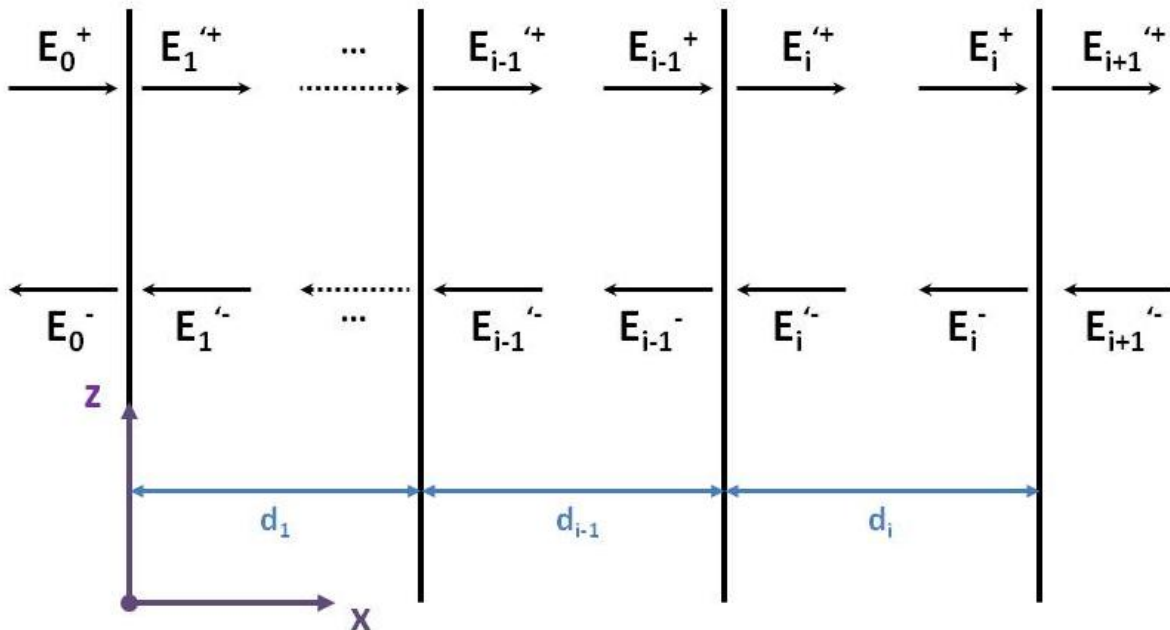
$$L_{SP} \approx \frac{1}{K''_{SP}} = \left( \frac{\omega}{c} \cdot \frac{\epsilon''_{r,m}}{2 \cdot \epsilon_{r,d}^2} \cdot \sqrt{\left( \frac{\epsilon_{r,d} + \epsilon'_{r,m}}{\epsilon_{r,d} \cdot \epsilon'_{r,m}} \right)^3} \right)^{-1}$$



**Abb. 11:** Dämpfung des Plasmons mit zunehmender Ausbreitung. [10]

### 3.1.8 Transfermatrix-Algorithmus für planare Schichtsysteme

Die „Transfermatrix-Methode“ liefert Informationen über die Reflexions- und Transmissionseigenschaften von Mehrschichtsystemen. Dabei wird ein planares Schichtsystem aus insgesamt  $q$  homogenen, isotropen und parallelen Schichten vorausgesetzt (siehe Abb.12). Jeder Teilschicht  $i$  wird eine Brechzahl  $n_i$  und eine Schichtdicke  $d_i$  zugeordnet. Die elektrischen Feldkomponenten vor dem Passieren einer Grenzfläche seien als  $E_i$  dargestellt und jeweilige Komponenten nach dem Durchgang mit  $E_i'$  bezeichnet. [21]



**Abb. 12:** Darstellung der elektrischen Feldstärke  $E^\pm$  für rechts- (+) und links- (-) laufende Amplituden in einem System aus  $i$ -Schichten unterschiedlicher Brechungsindizes  $n_i$  und variierender Schichtdicken  $d_i$ . [21]

Besitzt das Modell nur eine Grenzfläche ( $i = 2$ ) mit den Brechungsindizes  $n_1$  bzw.  $n_2$ , dann lassen sich die Fresnel'schen Formeln für die beiden linearen Polarisationsrichtungen ableiten.

- s-Polarisation (TE)

$$r_s = \frac{k_{m,x} - k_{t,x}}{k_{e,x} + k_{t,x}} \quad (9)$$

$$t_s = \frac{2k_{e,x}}{k_{e,x} + k_{t,x}} \quad (10)$$

- p-Polarisation (TM)

$$r_p = \frac{n_1^2 \cdot k_{t,x} - n_2^2 \cdot k_{e,x}}{n_1^2 \cdot k_{t,x} + n_2^2 \cdot k_{e,x}} \quad (11)$$

$$t_p = \frac{2 \cdot n_1 \cdot n_2 \cdot k_{e,x}}{n_1^2 \cdot k_{t,x} + n_2^2 \cdot k_{e,x}} \quad (12)$$

Dabei sind  $k_{e,x}$  und  $k_{t,x}$  die  $x$ -Komponenten der Wellenzahlvektoren von einfallender- ( $e$ ) und transmittierter ( $t$ ) ebener Welle. Die elektrische Feldstärke der einfallenden Welle  $E_0^+$  und die der ausfallenden Welle  $E_1'^+$  können entsprechenden Feldamplituden  $A^\pm$  zugeordnet werden. [21]

$$\begin{pmatrix} E_0^+(x_0) \\ E_0^-(x_0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_0^+(x_0) \\ A_0^-(x_0) \end{pmatrix} \cdot e^{\pm j \cdot k \cdot x_0}$$

Beim Übergang zwischen zwei Medien (*Medium 0*  $\leftrightarrow$  *Medium 1*) besteht nach den Formeln 9-12 ein expliziter Zusammenhang:

$$D_0 \cdot E_0^\pm = D_1 \cdot E_1^\pm \quad (13)$$

Die Koeffizienten  $D_0$  bzw.  $D_1$  werden als dynamische Matrizen beider Schichtmedien bezeichnet. Als transmittierte elektrische Feldstärke erhält man aus Gl.13 den nachfolgenden Ausdruck:

$$E_1^\pm = D_1^{-1} \cdot D_0 \cdot E_0^\pm$$

Als Bedingung für die Grenzfläche zweier Medien 0 und 1 gilt [24]:

$$\begin{pmatrix} A_{0-1}^+ \\ A_{0-1}^- \end{pmatrix} = D_1^{-1} \cdot D_0 \cdot \begin{pmatrix} A_0'^+ \\ A_0'^- \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad D_1^{-1} \cdot D_0 = \frac{1}{t_{0-1}} \cdot \begin{pmatrix} 1 & r_{0-1} \\ r_{0-1} & 1 \end{pmatrix}$$

Das Matrizenprodukt  $D_1^{-1} \cdot D_0$  stellt die dynamische Matrix des Grenzüberganges der beiden Schichten dar. Die Phasenübergänge der elektrischen Feldstärken  $E^\pm$  können über eine Matrix  $X$  bestimmt werden. [21]

$$E_{0-1}'^\pm = X_{0-1} \cdot A_{0-1}'^\pm = \begin{pmatrix} e^{j \cdot \delta_{0-1}} & 0 \\ 0 & e^{-j \cdot \delta_{0-1}} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_{0-1}'^+ \\ A_{0-1}'^- \end{pmatrix}$$

Die Verknüpfung zwischen der Wellenzahl  $k_{x,0-1}$  und der Schichtdicke  $d_{0-1}$  erfolgt über die Definition  $\delta_{0-1} = k_{x,0-1} \cdot d_{0-1}$ . Die Amplituden links und rechts der Grenzfläche eines Schichtmodells sind durch Produkte aus Amplituden- und Phasenübergänge jeder Teilschicht miteinander verknüpft. [21]

$$\begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix} = D_0^{-1} \cdot \underbrace{\left( \prod_{i=1}^N \underbrace{D_i X_i D_i^{-1}}_a \right)}_b \cdot D_{N+1} \cdot \begin{pmatrix} E_{m+1}^+ \\ E_{m+1}^- \end{pmatrix} \quad (14)$$

Das Matrizenprodukt  $a$  sei die Transfermatrix  $M(i)$  einer Grenzfläche zweier Medien und das Produkt  $b$  beschreibt die allgemeine Transfermatrix  $M(1 - N) = M(1) \cdot M(2) \dots \cdot M(N) = \prod_{i=1}^N M(i)$ . Die  $2 \times 2$ -Matrix  $M$  nimmt dabei folgende Gestalt an [21]:

$$M = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix}$$

Über die Elemente der Transfermatrix kann man entsprechende Ausdrücke für den Transmissions- und den Reflexionskoeffizienten formulieren.

- Transmissionskoeffizient:

$$t = \frac{1}{M_{11}}$$

- Reflexionskoeffizient:

$$r = \frac{M_{21}}{M_{11}}$$

Der Reflexionsgrad bzw. die Reflektivität  $R$  ist eine energetische Größe welche sich aus dem Reflexionskoeffizienten  $r$  als Feldgröße bestimmen lässt.

$$R = r^2 = \left( \frac{M_{21}}{M_{11}} \right)^2 \quad (15)$$

Unter Berücksichtigung der Normierung lässt sich analog dazu ein Ausdruck für den Transmissionsgrad bzw. die Transmittivität  $T$  entwickeln.

$$T = 1 - R = 1 - \left( \frac{M_{21}}{M_{11}} \right)^2$$

Dieser Formalismus für optische Schichten lässt sich auch auf metallische Schichten anwenden. Im Falle der Entstehung von Oberflächenplasmonenresonanzen (*SPR*) wird der Reflexionsgrad  $R \approx 0$ . Somit muss laut Gl.15 das Transfermatrixelement  $M_{21} \approx 0$  werden.

### 3.2 Adsorption an Oberflächen

Bei Adsorptionsvorgängen lagern sich einzelne Atome oder ganze Moleküle an festen Oberflächen an. Das adsorbierte Teilchen wird als Adsorbat bezeichnet und der Stoff, an dem es adsorbiert sei das Adsorbens oder Substrat. Das Gegenteil zur Adsorption beschreibt die Loslösung adsorbierter Teilchen und heißt Desorption. Als Maß für die Adsorption auf einer festen Oberfläche gilt der Bedeckungsgrad  $\Theta$ . [25]

$$\Theta = \frac{\text{Anzahl besetzter Adsorptionsstellen}}{\text{Anzahl vorhandener Adsorptionsstellen}}$$

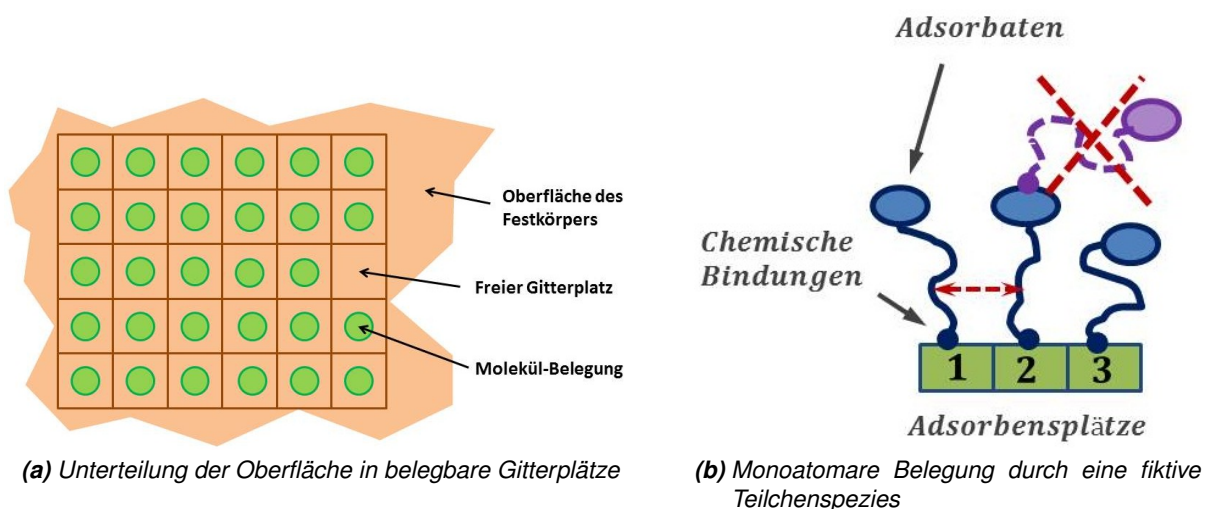
Die Adsorptionsgeschwindigkeit  $\frac{d\Theta}{dt}$  beschreibt die zeitliche Änderung des Bedeckungsgrades  $\Theta$ . Im Umkehrschluss erhält man durch Integration der Geschwindigkeit zu jedem Zeitpunkt den Bedeckungsgrad. Zur Messung des Bedeckungsgrades  $\Theta$  kann die Gravimetrie Verwendung finden, wobei während des gesamten Experimentes die Masse des Adsorbaten mit einer Mikrowaage gemessen wird. Ein geeignetes Messgerät für gravimetrische Messungen ist die „Quarz Crystal Microbalance“ (*QCM*). [25] Man nutzt dabei die charakteristischen Eigenfrequenzen  $f_0$  eines Quarzes, welche sich mit zunehmender Massenbelegungsdichte  $\Gamma$  ändert. Schlägt sich also eine Masse auf der Oberfläche dieses Schwingquarzes ab, so nimmt die Resonanzfrequenz um  $\Delta f$  ab und eine differentielle Frequenzänderung ist proportional zur Masse des adsorbierten Materials. Mit diesem Verfahren ist es möglich, Massen bis hinab in den Nanogramm-Bereich verlässlich zu messen. [25]. Ebenso kann die Ermittlung einer Teilchenbelegung auch durch die Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie (*SPRS*) erfolgen, welche das optische Indexkrement  $dn/dc$  der Oberfläche detektiert. Eine Veränderung der refraktiven Eigenschaften führt dabei zu einer Verschiebung des Resonanzwinkels  $\Delta\theta_{SPR}$ . [26]

### 3.2.1 Physisorption und Chemisorption

Bei der Anlagerung eines Adsorbaten an die Oberfläche unterscheidet man zwei verschiedene Bindungsarten. Bei der Physisorption (*physikalische Adsorption*) ist der Adsorbat lediglich durch „Van-der-Waals-Wechselwirkungen“ (*Dipolverschiebungskräfte*) an die Oberfläche gebunden. Diese Wechselwirkungen haben zwar eine große Reichweite ( $E_{pot} \propto r^6$ ), sind aber generell sehr schwach. Die Adsorptionsenthalpie  $\Delta H$  eines physisorbierten Teilchens liegt im Bereich der Kondensationsenthalpie  $\Delta H_{kond}$ . Solche Energien kann das Festkörpergitter des Adsorbens aufnehmen und als Wärme  $\Delta Q$  speichern. Ein Molekül hüpfert bei einer Akkomodation solange über die Oberfläche und gibt dabei die Energie schrittweise ab, bis es schließlich gebunden wird. [25] Typische Adsorptionsenthalpien zur Physisorption liegen bei  $\Delta H_{phys} \approx -20 \frac{kJ}{mol}$  und sind damit zu gering, um chemische Bindungen auszubilden, weshalb das physisorbierte Molekül unverseht bleibt. Im Gegensatz dazu werden bei der Chemisorption (*chemikalische Adsorption*) die Teilchen durch kovalente, chemische Bindungen auf der Oberfläche des Substrates festgehalten. Stellen, die von einer maximalen Anzahl an Atomen umgeben sind, werden bevorzugt besetzt. Die freigesetzten Enthalpien zur Chemisorption sind mit typischen Werten von  $\Delta H_{chem} \approx -200 \frac{kJ}{mol}$  sehr viel größer als jene zur physikalischen Anbindung  $\Delta H_{phys}$ . Auch der Abstand zwischen einem chemisorbierten Molekül und der Oberfläche ist geringer als bei der Physisorption. [25] Eine Chemisorption läuft in sehr vielen Fällen exotherm und somit spontan ab, was durch die freie Reaktionsenthalpie (*Gibbs – Energie*) begründet wird. Ein freiwillig ablaufender Prozess benötigt eine negative freie Enthalpie  $\Delta G$ . Bei der Adsorption verringert sich die Entropie  $\Delta S$  aufgrund eingeschränkter Freiheitsgrade  $f$  und folglich muss die Adsorptionsenthalpie  $\Delta H$  ebenfalls negative Werte annehmen, was als exotherm bezeichnet sei.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Man bezeichnet solche Vorgänge auch als Entropie gesteuert. Ausnahmen sind möglich, wenn das adsorbierte Molekül in einzelne Fragmente dissoziiert, die auf der Oberfläche leicht beweglich sind, was zur Erhöhung des Entropieterms führen kann. Da die adsorbierten Teilchen miteinander wechselwirken können, hängt die Adsorptionsenthalpie zusätzlich vom Bedeckungsgrad  $\Theta$  ab und katalytische Vorgänge müssen bei bestimmten Paarungen aus Adsorbat und Adsorbens berücksichtigt werden. [25] Sowohl Physisorption als auch Chemisorption werden durch das „Lennard-Jones-Potenzial“ beschrieben. [27]



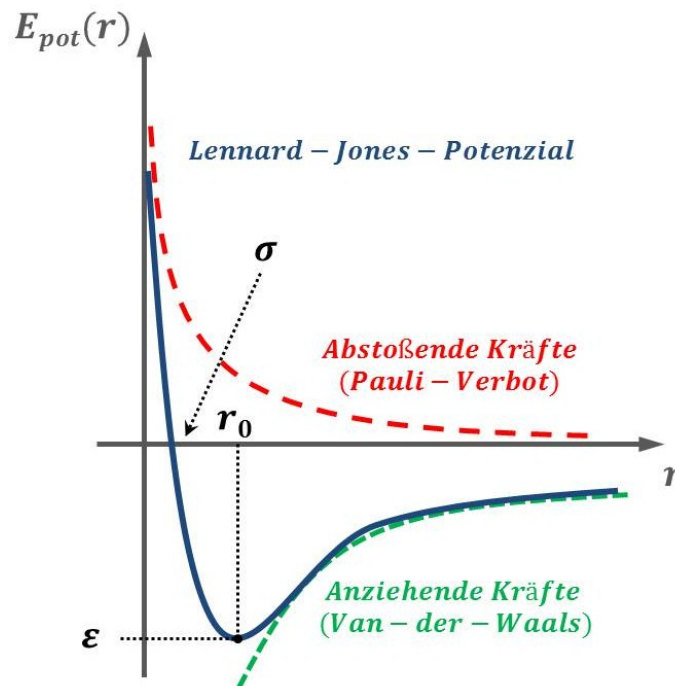
**Abb. 13:** Schematische Darstellung zur monoatomaren Adsorption einer fiktiven Teilchenspezies auf spezifischer Oberfläche. [25]

### 3.2.2 Lennard-Jones-Potenzial

Moleküle, Atome und andere Spezies erfahren überwiegend zwei verschiedene Kräfte, wenn sie sich einer Oberfläche nähern. Das „Lennard-Jones-Potenzial“ beschreibt beide Kräfte durch den Abstand  $r$  des Teilchens zur Oberfläche. [22] Zum einen entstehen attraktive Van-der-Waals-Kräfte, welche die Moleküle in Richtung der Oberfläche beschleunigen. Auf der anderen Seite wird die Abstossung mit zunehmender Annäherung an die Oberfläche dominant. Diese basiert auf voll besetzten, überlappenden Orbitalen und dem resultierenden Besetzungsverbot, welches als „Pauli-Prinzip“ bezeichnet ist. [28] Die Superposition beider Kraftwirkungen führt zu einem Ausdruck für das Potenzial  $E_{pot}(r)$  welches ein Teilchen aufgrund der Wechselwirkungen mit der Materie erfährt. [22]

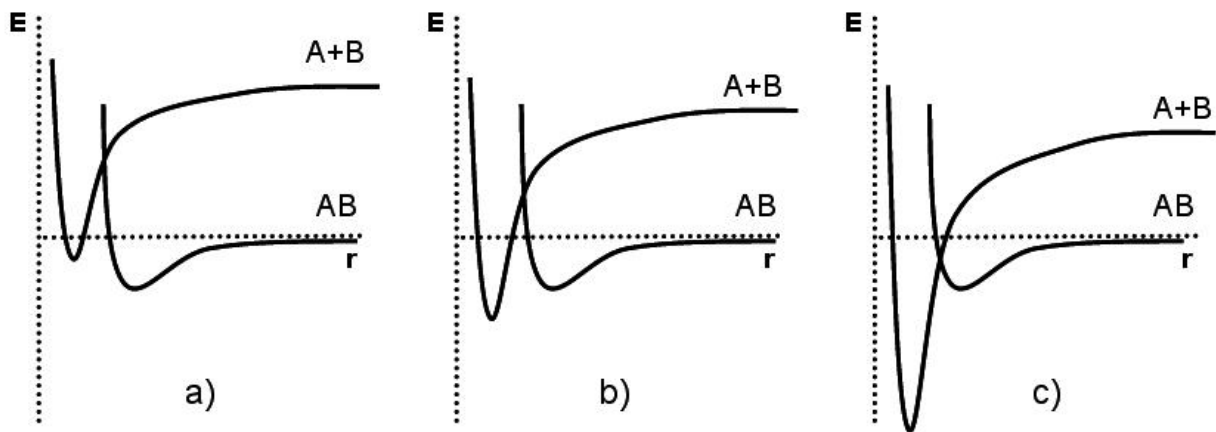
$$E_{pot}(r) = 4 \cdot \varepsilon \cdot \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$$

Der Parameter  $\varepsilon$  gibt die Tiefe der Potenzialmulde an und  $\sigma$  bestimmt den Nulldurchgang des Potenzials ( $E_{pot}(r_0) = 0$ ). Das Potenzialminimum tritt beim Abstand  $r_0 = \sqrt[6]{2} \cdot \sigma \approx 1,12 \cdot \sigma$  auf.



**Abb. 14:** Das Lennard-Jones-Potenzial für ein geladenes Teilchen im elektrischen Potenzial. Für große Entfernungen von der Oberfläche wird das Teilchen durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen angezogen. Bei zunehmender Annäherung dominiert die Pauli-Abstossung. [22]

Um zwischen dissoziativer- und Moleküladsorption zu unterscheiden, sind die entsprechenden Lennard-Jones-Potenziale zu berücksichtigen. [27] Die nachfolgende Abb.15 a) zeigt den ersten Fall, bei dem der molekulare Zustand ( $AB$ ) stärker gebunden ist, weil dieser eine niedrigere potentielle Energie  $E_{pot}$  als der dissoziierte Zustand ( $A+B$ ) besitzt. Im zweiten Fall hat der dissoziierte Zustand ( $A+B$ ) eine niedrigere Energie als der molekulare Zustand ( $AB$ ). Es besteht eine Energiebarriere  $\Delta E$  zwischen dem physisorbierten- und dem chemisorbierten Zustand, die oberhalb des Energieniveaus des molekularen Zustandes liegt und folglich nicht überwunden werden kann (siehe Abb.15 b)). Der dritte Fall zeigt ebenfalls eine Energiebarriere  $\Delta E$  zwischen beiden Zuständen, aber diesmal besitzt das betrachtete physisorbierte Molekül ( $AB$ ) ausreichend potentielle Energie, um diese Barriere zu überwinden (siehe Abb.15 c)).



**Abb. 15:** Darstellung des Lennard-Jones-Potenzials für Adsorption der reinen Molekülspezies (a), aktivierte dissoziative Adsorption (b) und spontane dissoziative Adsorption (c). [27]

### 3.2.3 Langmuir'sches Adsorptionsmodell

Das „Langmuir'sche Adsorptionsmodell“ dient zur Beschreibung von Isothermen bei Oberflächenanlagerungen. Es ist ein vereinfachtes Modell für Adsorptionskinetiken und basiert auf verschiedenen Annahmen [27]:

- Der Haftkoeffizient beträgt  $s = 1$  auf der unbelegten Oberfläche und wird zu  $s = 0$  bei voller Belegung. Hierfür wird die Haftungswahrscheinlichkeit definiert zu:

$$f(\Theta) = (1 - \Theta)^n$$

Dabei stellt  $n$  die Anzahl der dissoziierten Produkte des Adsorbaten dar (z.B.  $n = 1$  für Moleküladsorption und  $n = 2$ , wenn die Moleküle während der Belegung in zwei Spezies dissoziieren)

- Als Adsorptionsgrenze gilt die Belegung mit einer Monolage an Molekülen ( $\Theta_{max} = 1$ )
- Alle Adsorptionsplätze seien äquivalent
- Die Adsorbate gehen untereinander keine Wechselwirkungen ein

Für diffusionskontrollierte Adsorbatenpezies kann man die Adsorptionsrate  $r_{ads}$  folgendermaßen beschreiben: [27]

$$r_{ads} = s \cdot q \cdot (1 - \Theta)^n$$

Hierin sei  $q$  die Flächenstoßrate mit der Einheit  $\left[\frac{\text{Teilchen}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}\right]$ , welche die Wechselwirkung des Adsorbaten (Admoleküle) mit dem Absorbens (Oberfläche) hervorruft (siehe Gl.16). Dabei bezeichnet  $c$  die molare Konzentration der Teilchen in Lösung,  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{\text{Teilchen}}{\text{mol}}$  die Avogadro-Konstante,  $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$  die universelle molare Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur in Kelvin und  $M_{mol}$  sei die Molmasse der adsorbierten Teilchen.

$$q = c \cdot N_A \cdot \sqrt{\frac{R \cdot T}{2\pi \cdot M_{mol}}} \quad (16)$$

Verschiedene Erweiterungen dieses Modells können sinnvoll sein und zu einer präziseren Beschreibung der wahren Isotherme führen. Gewöhnlicherweise ist der Haftkoeffizient nicht einheitlich, weshalb es nützlich erscheint den Faktor  $s = s_0$  zu setzen. Weiterhin unterliegen aktivierte Adsorptionen einer bestimmten Aktivierungsenergie  $E_{akt}$ . Eine generalisierte Form zur Beschreibung beläuft sich dabei auf [27]:

$$r_{ads} = s_0 \cdot q \cdot (1 - \Theta)^n \cdot e^{-\frac{E_{akt}}{R \cdot T}} \quad (17)$$

In den folgenden Messungen, soll bei konstanter Temperatur  $T$  und bekannten materialspezifischen Parametern  $M_{mol}$ ,  $E_{akt}$ ,  $s_0$  und  $n$  eine Abhängigkeit von der Konzentration  $c$  der Spezies und dem jeweiligen Bedeckungsgrad  $\Theta$  festgestellt werden. Somit folgt für die Gln.16 und 17 eine unmittelbare Abhängigkeit (siehe Abb.17).

$$r_{ads}(c, \Theta) = s_0 \cdot c \cdot N_A \cdot \sqrt{\frac{R \cdot T}{2\pi \cdot M_{mol}}} \cdot (1 - \Theta)^n \cdot e^{-\frac{E_{akt}}{R \cdot T}}$$

Es fällt auf, dass bei konstanter Konzentration ( $c = konst.$ ) die Adsorptionsrate  $r_{ads}$  nur noch vom Bedeckungsgrad  $\Theta$  abhängt. Weiterhin sind Extremwerte der Adsorptionsrate für differentiell geringfügige Bedeckung ( $\Theta \mapsto 0$ ) und für volle Belegung der Oberfläche ( $\Theta \mapsto 1$ ) zu erwarten.

$$\lim_{\Theta \mapsto 0} r_{ads}(\Theta) = r_{ads,max}$$

$$\lim_{\Theta \mapsto 1} r_{ads}(\Theta) = 0$$

Die vorherige Betrachtungsweise beinhaltet allerdings keine Zeitabhängigkeit der Observablen  $\Theta = \Theta(t)$ . Das Langmuir'sche Adsorptionsmodell sieht dafür die nachfolgende homogene, lineare Differentialgleichung 1. Ordnung (siehe Gl.18) vor, welche durch die Methode der „Trennung der Variablen“ gelöst wird. Die Lösung dieser Differentialgleichung ist weitläufig als „Adsorptionsisotherme“ bekannt, weil jeder Kurvenverlauf einer spezifischen Temperatur  $T = T_i$  entspricht.

*Differentialgleichung:*

$$\frac{d\Theta}{dt} = k \cdot (\Theta_{max} - \Theta) \quad (DGL : \text{ Adsorptionsisotherme}) \quad (18)$$

*Allgemeine Lösung der Differentialgleichung:*

$$\Theta(t) = \Theta_{max} + C \cdot e^{-k \cdot t}$$

*Randbedingungen:*

Um aus unendlich vielen Lösungskurven der allgemeinen Lösung für die vorliegende Problemstellung eine spezielle Lösung herauszufinden, muss eine Randbedingung definiert werden, welche dann die Berechnung der Konstanten  $C$  erlaubt. Dabei bietet sich trivialerweise der Anfangswert  $\Theta(t = 0) = \Theta_0$  an.



$$C = \Theta_0 - \Theta_{max} = -(\Theta_{max} - \Theta_0) \equiv \tilde{\Theta} \quad (\Theta_0 < \Theta_{max})$$

Spezielle Lösung des Anfangswertproblems:

Wird nun die Integrationskonstante  $C$  in die allgemeine Lösung der Differentialgleichung eingesetzt, so resultiert eine spezielle Lösung, welche den Kurvenverlauf für die vorgegebenen Randbedingungen repräsentiert.

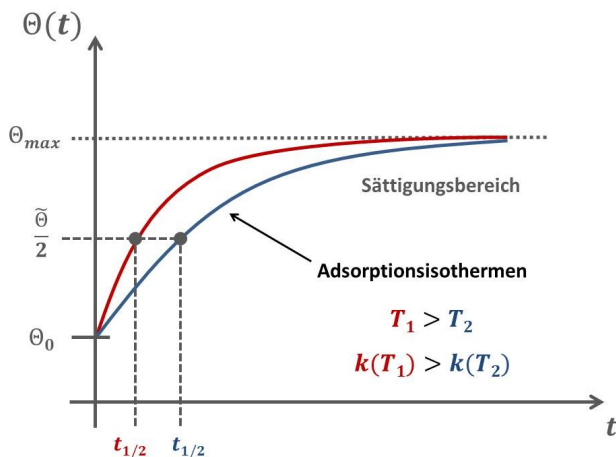
$$\Theta(t) = \Theta_{max} - \underbrace{(\Theta_{max} - \Theta_0)}_{\tilde{\Theta}} \cdot e^{-k \cdot t}$$

Grenzwertbetrachtung:

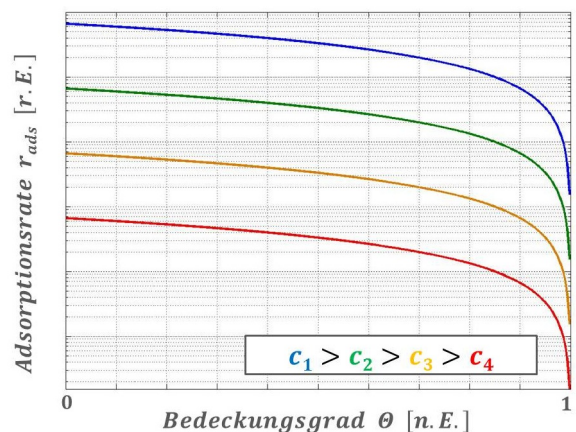
In der vorherigen Modellbeschreibung wurde vorausgesetzt, dass die Oberfläche nur mit einer maximalen Anzahl an Adsorbaten belegt werden kann. Demnach muss der Kurvenverlauf für sehr lange Adsorptionszeiten  $t \mapsto \infty$  gegen einen maximalen Bedeckungsgrad  $\Theta_{max}$  konvergieren.

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \Theta(t) = \Theta_{max} - (\Theta_{max} - \Theta_0) \cdot \underbrace{e^{-k \cdot \infty}}_0 \equiv \Theta_{max} \quad (q.e.d)$$

Es wird somit gezeigt, dass für sehr lange Adsorptionszeiten  $t_\infty$  typische Sättigungseffekte eintreten und sich ein maximaler Bedeckungsgrad  $\Theta_{max} \leq 1$  einstellen wird. Die Lösungskurven für das Adsorptionsmodell sind in der nachfolgenden Abb.16 einzusehen.



**Abb. 16:** Darstellung der „Langmuir’schen Adsorptionsisotherme“ als Lösung der Differentialgleichung. Für verschiedene Temperaturen  $T_i$  resultieren unterschiedliche Reaktionskonstanten  $k(T_i)$ . Die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  definiert die Zeitdauer für die halbe Oberflächenbelegungsdifferenz  $\frac{\tilde{\Theta}}{2}$ .



**Abb. 17:** Darstellung der Adsorptionsrate  $r_{ads}(\Theta)$  bei verschiedenen Adsorbaten-Konzentrationen  $c$  und Bedeckungsgraden  $\Theta$ . Für eine vollständige Belegung der Oberfläche ( $\Theta \approx 1$ ) strebt die Adsorptionsrate gegen  $r_{ads} \approx 0$ .

Zeitabhängige Adsorptionsrate:

Die Kenntnis der Adsorptionsisotherme liefert nun die Möglichkeit auch zeitliche Aussagen über den Adsorptionsvorgang zu treffen. Durch Einsetzen der Lösungskurve für den zeitlichen Bedeckungsgrad  $\Theta(t)$  kann nun die zeitabhängige Adsorptionrate  $r_{ads}(c, t)$  hergeleitet werden. Diese soll zusätzlich noch die Konzentration  $c$  der adsorbierenden Spezies als Abhängigkeit enthalten.

$$\begin{aligned}
 r_{ads}(c, t) &= s_0 \cdot c \cdot N_A \cdot \sqrt{\frac{R \cdot T}{2\pi \cdot M_{mol}}} \cdot (\Theta_{max} - \Theta(t))^n \cdot e^{-\frac{E_{akt}}{R \cdot T}} \\
 &= s_0 \cdot c \cdot N_A \cdot \sqrt{\frac{R \cdot T}{2\pi \cdot M_{mol}}} \cdot \left( \Theta_{max} - \left( \Theta_{max} - (\Theta_{max} - \Theta_0) \cdot e^{-k \cdot t} \right) \right)^n \cdot e^{-\frac{E_{akt}}{R \cdot T}} \\
 &= s_0 \cdot c \cdot N_A \cdot \underbrace{\sqrt{\frac{R \cdot T}{2\pi \cdot M_{mol}}}}_{q(c)} \cdot \left( \underbrace{\Theta_{max} - \Theta_0}_{\tilde{\Theta}} \right)^n \cdot e^{-n \cdot k \cdot t} \cdot \underbrace{e^{-\frac{E_{akt}}{R \cdot T}}}_{Aktivierung}
 \end{aligned} \tag{19}$$

Berechnung der Oberflächenbelegungsdichte:

Die Adsorptionsrate  $r_{ads}$  beschreibt einen flächenbezogenen Teilchenstrom (*Materie – Strom*), welcher kontinuierlich weitere Adsorbaten an die Oberfläche transportiert. Durch Integration der Adsorptionsrate  $r_{ads}(c, t)$  nach der Zeit  $t$  erhält man die Teilchenbelegungsdichte  $\check{n}(t)$  zu einem beliebigen Zeitpunkt  $t$ .

$$\check{n}(c, t) = \int_0^t r_{ads}(c, t) dt = \Phi(c) \cdot \int_0^t e^{-n \cdot k \cdot t} dt = \frac{\Phi(c)}{n \cdot k} \cdot (1 - e^{-n \cdot k \cdot t})$$

Zur Vereinfachung der nachfolgenden Gleichungen wird an dieser Stelle die Substitutionsvariable  $\Phi$  eingeführt, welche alle zeitunabhängigen Terme beinhaltet.

$$\Phi(c) = s_0 \cdot q(c) \cdot \tilde{\Theta}^n \cdot e^{-\frac{E_{akt}}{R \cdot T}} = s_0 \cdot c \cdot N_A \cdot \sqrt{\frac{R \cdot T}{2\pi \cdot M_{mol}}} \cdot \tilde{\Theta}^n \cdot e^{-\frac{E_{akt}}{R \cdot T}} \tag{20}$$

Bestimmung der Reaktionskonstanten:

Wird nun das Zeitintervall  $t \mapsto \infty$  angenommen, dann ist die Oberfläche mit einer maximalen, konzentrationsabhängigen Belegungsdichte  $\check{n}_{max}(c)$  versehen, was die Abschätzung der Reaktionskonstante  $k$  zulässt. An dieser Stelle könnte man denken, dass es sich hierbei um die Belegung mit einer Monolage  $\check{n}_{mono}$  handeln müsste, jedoch noch nicht festgelegt ist, ab welcher Konzentration tatsächlich eine solche Monoschicht gebildet wird.

$$\check{n}_{max}(c) = \frac{\Phi(c)}{n \cdot k} \cdot \left( 1 - \underbrace{e^{-n \cdot k \cdot \infty}}_0 \right) \approx \frac{\Phi(c)}{n \cdot k}$$

Die Umstellung der maximalen Belegungsdichte  $\check{n}_{max}$  nach der Reaktionskonstanten  $k$  liefert einen Berechnungsausdruck, dessen Bedeutung im Folgenden noch diskutiert wird (siehe Gl.21).

$$k \approx \frac{\Phi(c)}{n \cdot \check{n}_{max}(c)} \stackrel{!}{=} konst. \quad (21)$$

Die Forderung nach einem konstanten Wert für die Reaktionszahl  $k$  kann nur wahr sein, wenn die Konzentrationsabhängigkeit  $k = k(c)$  verschwindet. Die Überlegung nach der maximalen, konzentrationsabhängigen Oberflächenbelegungsdichte  $\check{n}_{max}(c)$  muss deshalb eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration  $c$  gelöster Adsorbaten aufweisen. Weiterhin soll diese anhand der geometrischen Verhältnisse der Messzelle und der Adsorbaten-Konzentration  $c$  beschrieben werden.

$$\check{n}_{max}(c) = N_A \cdot \frac{V_{Zelle}}{A_{Zelle}} \cdot c = N_A \cdot h_{Zelle} \cdot c \quad (\text{gültig: Konstante Zellenhöhe}) \quad (22)$$

Einsetzen des Substitutionsausdruckes  $\Phi(c)$  aus Gl.20 und der max. Oberflächenbelegungsdichte  $\check{n}_{max}(c)$  aus Gl.22 in die Bestimmungsgleichung für die Reaktionskonstante  $k$  (siehe Gl.21) liefert eine theoretische Abschätzungsmöglichkeit für die vorliegende Reaktionsgeschwindigkeit.

$$k \approx \frac{s_0 \cdot \sqrt{\frac{R \cdot T}{2\pi \cdot M_{mol}}} \cdot \tilde{\Theta}^n \cdot e^{-\frac{E_{akt}}{R \cdot T}}}{n \cdot h_{Zelle}} \neq k(c) \quad (23)$$

#### Notwendige Konzentration der Adsorbaten zur Ausbildung einer Monoschicht:

Damit es zur Besetzung der Oberfläche mit einer Monolage kommt, muss die konzentrationsabhängige, maximale Oberflächenbelegungsdichte  $\check{n}_{max}(c)$  exakt der vollbesetzten Oberfläche mit der Teilchenzahldichte  $\check{n}_{mono}$  entsprechen. Diese Forderung liefert die notwendige Konzentration  $c_{mono}$  unter Verwendung von Gl.22. Gleichsetzen beider Ausdrücke für die Oberflächenbelegungsdichten führt zu dem gesuchten Konzentrationswert.

$$\begin{aligned} \check{n}_{max}(c_{mono}) &\equiv \check{n}_{mono} = N_A \cdot h_{Zelle} \cdot c_{mono} \\ \hookrightarrow c_{mono} &= \frac{\check{n}_{mono}}{N_A \cdot h_{Zelle}} \end{aligned} \quad (24)$$

Der Konzentrationswert  $c_{mono}$  muss vorliegen, dass die Stoffmenge  $n_{Zelle}$  innerhalb der Messzelle aufgrund des endlichen Zellvolumens  $V_{Zelle}$  ausreicht, um die notwendige Teilchenzahl  $N_{Zelle} = n_{Zelle} \cdot N_A$  zur kompletten Belegung der freien Oberfläche bereitzustellen (*Defizit*  $\rightleftharpoons$  *Überschuss*).

#### Bestimmung der Halbwertszeit für einen Adsorptionsvorgang:

Als Halbwertszeit  $t_{1/2}$  ist vereinbarungsgemäß der Zeitwert  $t$  festgelegt, bei welchem die Adsorptionsrate  $r_{ads}$  auf die Hälfte des Anfangswertes  $r_{ads,0}$  abgesunken ist. Der Zusammenhang lässt

sich somit als  $r_{ads}(t_{1/2}) = 0,5 \cdot r_{ads,0}$  darstellen. Ausgehend von der Berechnungsgleichung für die Adsorptionsrate (siehe Gl.19) kann man nun den charakteristischen Zeitwert bestimmen.

$$t_{1/2} = -\frac{1}{k} \cdot \ln\left(\frac{0,5 \cdot r_{ads}(c, t=0)}{\Phi(c)}\right) = -\frac{1}{k} \cdot \ln\left(\frac{\Phi(c) \cdot e^{-n \cdot k \cdot 0}}{2 \cdot \Phi(c)}\right) = \frac{\ln(2)}{k} \neq t_{1/2}(c) \quad (25)$$

Aufgrund der Berechnungsgleichung muss angenommen werden, dass sich die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  für alle Konzentrationen  $c$  bei gleichem Zeitwert  $t = t_{1/2}$  einregeln wird. Dieser Wert ist material-spezifisch und ändert sich mit der Temperatur, weil  $k(T)$  eine Temperaturabhängigkeit beinhaltet. Auf der anderen Seite bietet die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  auch ein gutes Beurteilungskriterium für die Reaktionskonstante  $k$  bei der Auswertung aufgezeichneter Messkurven.

### Abschätzung der Schichtdicke von selbstorganisierten Monoschichten:

Die spezifische Massenbelegungsdichte  $\Gamma$  ist ein Maß für die Oberflächenbelegung mit einer bestimmten Teilchenspezies. Der Zusammenhang zur Adlayer-Schichtdicke  $d_{Adlayer}$  kann durch die Brechungsindizes von Adlayer ( $n_{Adlayer}$ ) und Lösungsmittel bzw. der Subphase ( $n_c$ ), sowie der materialspezifischen Kenngröße des refraktiven Indexinkrements  $dn/dc$  hergestellt werden. [29] Die Massenbelegungsdichte  $\Gamma$  kann bei bekannter molarer Masse  $M_{mol}$  und Oberflächenbelegungsdichte  $\check{n}_{mono}$  des Adteilchens über die Avogadrokonstante  $N_A$  bestimmt werden. Dabei gilt der nachfolgende Berechnungsausdruck (siehe Gl.26).

$$\Gamma = \frac{n_{Adlayer} - n_c}{\frac{dn}{dc}} \cdot d_{Adlayer} \stackrel{!}{=} \frac{\check{n}_{Adlayer} \cdot M_{mol}}{N_A}$$

$$\hookrightarrow d_{Adlayer} \approx \frac{\Gamma \cdot \frac{dn}{dc}}{n_{Adlayer} - n_c} \approx \frac{\check{n}_{Adlayer} \cdot M_{mol} \cdot \frac{dn}{dc}}{N_A \cdot (n_{Adlayer} - n_c)} \quad (26)$$

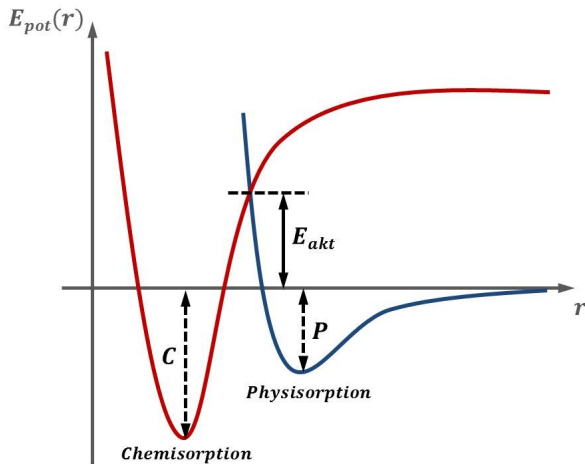
Entspreche die Oberflächenbelegungsdichte  $\check{n}_{Adlayer}$  genau einer Monolage, dann sei  $\check{n}_{Adlayer} \equiv \check{n}_{mono}$  womit man durch Gl.26 einen Ausdruck zur Abschätzung der Schichtdicke  $d_{mono}$  einer adsorbierten Monoschicht entwickeln kann.

$$d_{mono} \approx \frac{\check{n}_{mono} \cdot M_{mol} \cdot \frac{dn}{dc}}{N_A \cdot (n_{Adlayer} - n_c)} \quad (27)$$

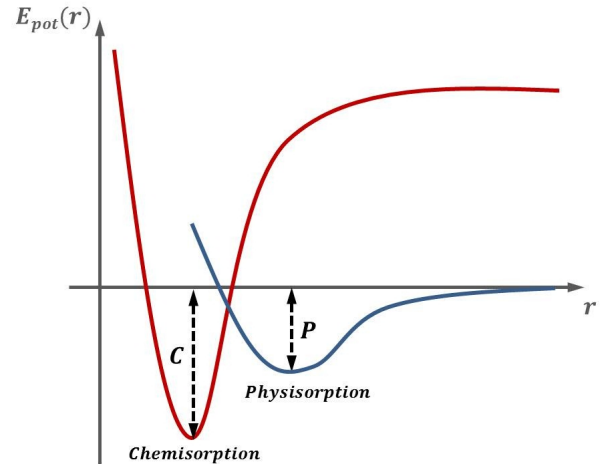
### Aktivierung chemischer Reaktionen:

Bei Annäherung eines Moleküls an die Oberfläche spürt es ab einem bestimmten Abstand eine Wechselwirkung mit der Oberfläche, wobei die potenzielle Energie  $E_{pot}$  sinkt und das Molekül physisorbiert wird. Bei weiterer Annäherung kann eine Chemisorption stattfinden, welche nochmals zu einer geringeren potenziellen Energie führt. Zwischen beiden Zuständen muss es jedoch zu-meist eine Potenzialbarriere  $E_{akt}$  überwinden, weil hierfür chemische Bindungen gebrochen oder gedehnt werden müssen. Diese Potenzialbarriere zwischen physisorbiertem- und chemisorbiertem Zustand kann klein sein, sodass die potenzielle Energie des Systems niemals über den Wert  $E_{pot}(r = \infty)$  für unendlichen Abstand des Moleküls von der Oberfläche ansteigt. In diesem Fall

ist für den Gesamtvorgang keine Aktivierungsenergie  $E_{akt}$  notwendig und die Reaktion sollte sehr schnell ablaufen. Die Potenzialbarriere kann aber auch groß sein, sodass der Energiewert vorübergehend den eines Teilchens, in unendlicher Entfernung übersteigt. In diesem Fall ist für die Chemisorption eine Aktivierungsenergie  $E_{akt}$  notwendig und die Reaktion läuft langsamer ab. Die Chemisorption kann ein schneller Prozess sein, wenn die Aktivierungsenergie klein oder Null ist. Sie kann aber auch langsam ablaufen, wenn große Aktivierungsbarrieren zu überwinden sind. [25]



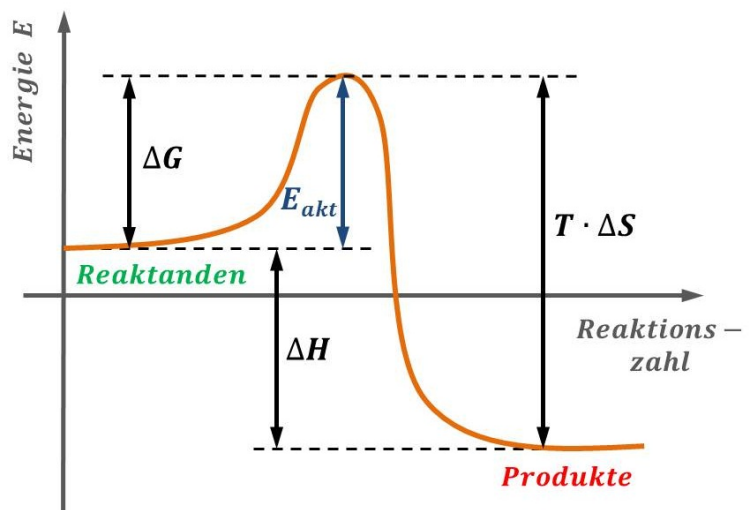
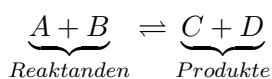
**Abb. 18:** Verlauf der potenziellen Energie  $E_{pot}$  bei dissoziativer Chemisorption eines Moleküls mit Aktivierungsenergie  $E_{akt}$ . [25]



**Abb. 19:** Verlauf der potenziellen Energie  $E_{pot}$  bei dissoziativer Chemisorption eines Moleküls ohne Aktivierungsenergie  $E_{akt}$ . [25]

Die Änderung der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G$  bestimmt die Lage des Gleichgewichts für eine chemische Reaktion. Bei einem negativen Wert für  $\Delta G$ , also bei einer Abnahme der freien Gibbs-Energie, überwiegen die Produkte und bei positiven Werten die Ausgangssubstanzen. Weiterhin setzt eine exotherme Reaktion eine Wärmemenge  $-\Delta H$  frei und bei endothermen Vorgängen muss ein entsprechender Wärmebetrag  $+\Delta H$  aufgebracht werden. Auch wenn die Produkte eine niedrigere Energie haben als die Reaktanden, so muss in manchen Fällen eine Aktivierungsenergie  $E_{akt}$  aufgewendet werden, um die Reaktion zu starten. [28]

Chemische Reaktionsgleichung:

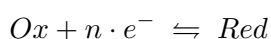


**Abb. 20:** Beschreibung der energetischen Zusammenhänge während einer chemischen Reaktion. [25]

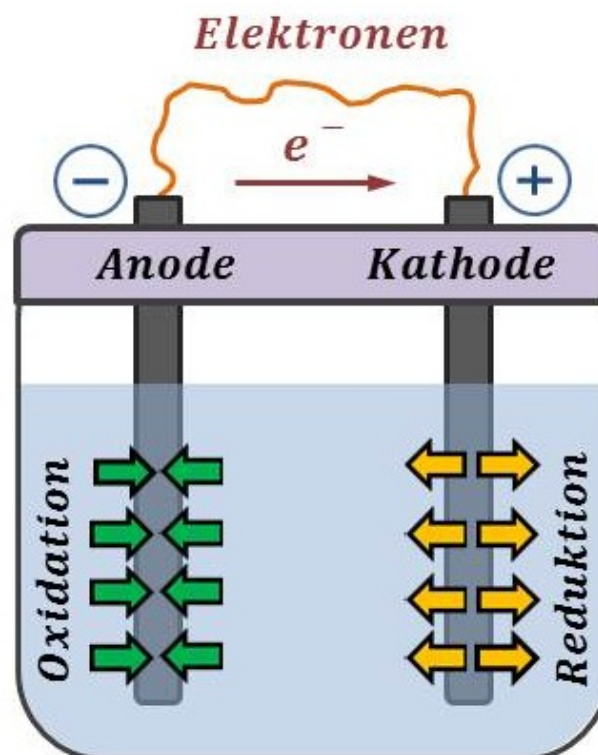
### 3.3 Physikalische Elektrochemie

#### 3.3.1 Elektrodenreaktionen

Eine chemische Reaktion, bei der einer Spezies Elektronen entzogen werden, nennt man Oxidation. Ebenso bezeichnet man eine Reaktion als Reduktion, wenn einer Spezies Elektronen übertragen werden. Bei Redoxreaktionen findet ein Elektronentransfer ( $n \cdot e^-$ ) von einer Spezies auf eine andere statt. [25] Dieser Vorgang ist stets mit einer Änderung der Oxidationszahlen der beteiligten Stoffe verbunden. Hierbei dient das Oxidationsmittel als Elektronenakzeptor und wird bei Reaktionsablauf reduziert. Das Reduktionsmittel hingegen hat die Funktion des Elektronendonors und wird deshalb oxidiert. Ein Oxidationsvorgang erhöht die Oxidationszahl um eine Einheit, umgekehrt verringert eine Reduktion die Oxidationsstufe gleichermaßen. Oxidierte- und reduzierte Spezies bilden jeweils ein Redoxpaar, welches mit Ox/Red bezeichnet wird. [25]



Während elektrochemischen Reaktionen verlaufen Oxidations- und Reduktionsschritt räumlich getrennt ab und bilden gemeinsam die chemische Reaktion. Jede Einzelreaktion findet in einem eigenen Elektrodenraum statt. Die Elektronen, welche durch die Oxidation des Reduktionsmittels an der einen Elektrode freigesetzt werden, fließen durch einen äußeren Stromkreis zur zweiten Elektrode und sorgen dort für die Reduktion des Oxidationsmittels. Die Elektrode, an der eine Oxidation stattfindet, heißt „Anode“ und die Reduktionselektrode wird mit „Kathode“ bezeichnet. [25]



**Abb. 21:** Darstellung von Redox-Reaktionen an den Elektrodenoberflächen. Bei einer freiwilligen Reaktion in einer galvanischen Zelle wird das Redoxpaar an der Anode oxidiert und somit Elektronen freigesetzt. Entgegengesetzt erfolgt die Reduktion an der Kathode mit entsprechender Elektronenaufnahme. Es entsteht ein Stromfluss, welcher zur Verrichtung elektrischer Arbeit nutzbar ist. Beim Pluspol (+) treten die Elektronen  $e^-$  in die Zelle ein und am Minuspol (-) aus der Zelle aus. Innerhalb des Elektrolyten findet der Stromtransport durch solvatisierte Ionen statt. [25]

### 3.3.2 Diffuse Doppelschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt

Die Grenzfläche besteht aus positiv- und negativ geladenen Ionen sowie elektrischen Dipolen ( $H_2O$ ), welche der Elektrolytlösung entstammen. Zur Berechnung eines Systems soll das (*Stern-Modell*) dienen, welches den kombinierten Aufbau einer starren Doppelschicht (*Helmholtzschicht*) und einer diffusen Doppelschicht (*Gouy-Chapman-Schicht*) beschreibt. Dabei reihen sich einige solvatisierte Ionen entlang der Oberfläche der Elektrode auf und andere nehmen einem definierten Abstand von der festen Elektrode an. Die Ausdehnung der äußeren Helmholtz-Schicht  $d_{\text{ä.H.}}$  wird durch die Lage der solvatisierten Ionenrümpfe beschrieben und das Potenzial  $\varphi$  ändert sich linear mit zunehmendem Abstand  $d$  zur Elektrodenoberfläche. Allerdings vernachlässigt das gesamte Helmholtz-Modell die thermische Bewegung von Lösungsmittelmolekülen und Ionen, welche der starren Anordnung der Ladungsschichten entgegenwirken. Das „Gouy-Chapman-Modell“ berücksichtigt diese thermischen Effekte, nimmt allerdings die Ionen als punktförmig an, sodass sich die Ladungsschwerpunkte beliebig nahe an der Oberfläche anlagern können. [30] Der Verlauf des elektrischen Potentials  $\varphi(\zeta)$  in Abhängigkeit vom Abstand zur äußeren Helmholtz-Fläche  $d_{\text{ä.H.}}$  kann man über die Poisson'sche Gleichung bestimmen (siehe Gl.28). Dazu wird die Ortskoordinate  $\zeta = z - d_{\text{ä.H.}}$  eingeführt und die Raumladungsdichte  $\varrho$  als bekannt vorausgesetzt. [25] [30]

$$\nabla^2 \varphi(\zeta) = - \frac{\varrho(\zeta)}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \quad (28)$$

Wenn sich das Potenzial  $\varphi$  nur in  $\zeta$ -Richtung ändert, dann kann Gl.28 in ein eindimensionales Problem überführt werden (siehe Gl.29).

$$\frac{d^2 \varphi}{d\zeta^2} = - \frac{\varrho(\zeta)}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \quad (29)$$

Für die Ladungsdichte  $\varrho$  wird die Wechselwirkung von elektrostatischer Anziehung für ein Ion der Ladung  $z_i \cdot e \cdot \varphi$  und thermischer Energie  $k \cdot T$  im Potenzial  $\varphi$  angenommen. Sollen sich nun  $\bar{N}_i$  Ionen im Volumenelement befinden, so erhält man die eindimensionale Ladungsverteilung  $\varrho(\zeta)$ . [30]

$$\varrho(\zeta) = \sum_i z_i \cdot e \cdot \bar{N}_i \cdot e^{-\frac{z_i \cdot e \cdot (\varphi(\zeta) - \varphi_L)}{k \cdot T}}$$

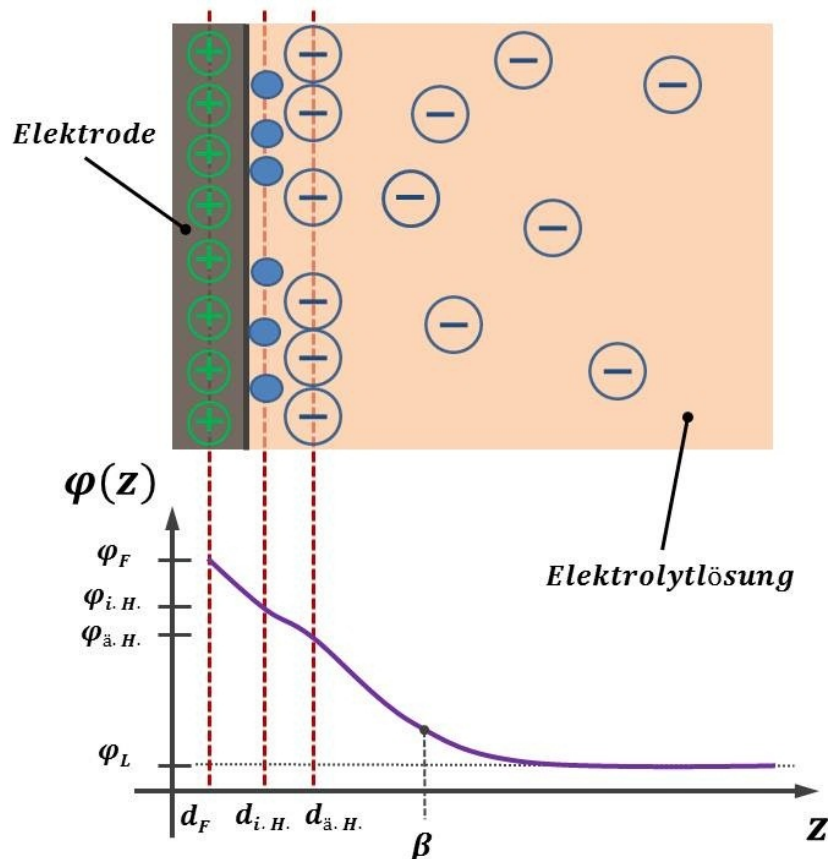
Dabei ist  $z_i$  die Ladungszahl eines Ions der Sorte  $i$ ,  $k$  ist die Boltzmann-Konstante und  $T$  die absolute Temperatur. Durch  $\varphi_L$  als Potenzial des Lösungsmittels wird die untere Grenze des Verlaufs festgelegt. Die vereinfachte Annahme nur einer Ionensorte  $i = 1$  und die Einführung von Ionenstärke  $I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i z_i^2 \cdot c_i$  sowie der Substitution  $\beta = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot k \cdot T}{2 \cdot N_A \cdot e^2 \cdot I}}$  nimmt die Differentialgleichung folgende Gestalt an. [30]

$$\frac{d^2 \varphi(\zeta)}{d\zeta^2} = \left(\frac{1}{\beta}\right)^2 \cdot (\varphi(\zeta) - \varphi_L)$$

Das sogenannte  $\zeta$ -Potential (Gl.30) ist die Lösung der Differentialgleichung und nimmt exponentiell von  $\varphi_{\text{ä.H.}}$  an der äußeren Helmholtz-Fläche auf den Wert  $\varphi_L$  in der Lösung ab.

$$\varphi(\zeta) - \varphi_L = (\varphi_{\text{ä.H.}} - \varphi_L) \cdot e^{-\frac{\zeta}{\beta}} \quad (30)$$

Der Abstand  $\beta$ , in dem das Potenzial  $\varphi$  auf  $1/e$  des Maximalwertes abgefallen ist, wird als Abmessung der diffusen Doppelschicht bezeichnet. Es resultiert eine Verringerung mit zunehmender Ionenstärke  $I$ . Für eine Ionenkonzentration  $c_i \approx 0,1 M$  liegt die Dicke der diffusen Stern-Doppelschicht in der Größenordnung der starren Helmholtz-Schicht. Für starke Verdünnungen  $c_i \ll 0,1 M$  erstreckt sich die Doppelschicht bis weit in die Lösung herein. Ein verbessertes Modell beschreibt die Ionen, die ihre Solvathülle bereits abgestoßen haben und an der Elektrode anhaften, als innere Helmholtz-Schicht  $d_{i.H.}$ .



**Abb. 22:** Überlagerung von starrer- und diffuser Doppelschicht des Stern-Modells und Aufteilung der starren Doppelschicht in die innere und äußere Helmholtzschicht bei spezifischer Adsorption. [30]

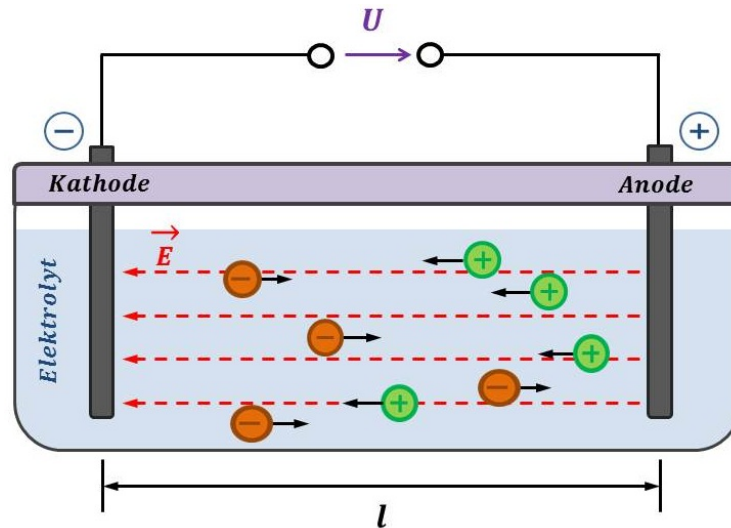
### 3.3.3 Elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten

Obwohl die Lösung nach außen hin elektrisch neutral ist, kommt es zur Dissoziation geeigneter Materieteilchen unter Bildung positiv geladener Kationen und negativ geladener Anionen. Dabei muss die Summe aller positiven Ladungen gleich der Summe der negativen Ladungen entsprechen, um die Neutralität zu bewahren. Man bezeichnet demnach eine Lösung als Elektrolyt, sobald chemische Verbindungen in einzelne Ionen dissoziieren und in gelöster Form (*solvatisiert*) vorliegen. Bewegen sich diese geladenen Teilchen aufgrund äußerer Einflüsse, so transportieren sie gleichermaßen eine Ladungsmenge  $Q$ . Diese Ladungsverschiebung erzeugt einen elektrischen Strom  $I$  und kann durch das „Faraday'sche-Gesetz“ beschrieben werden (siehe Gl.31).

$$Q = I \cdot t = z \cdot n \cdot F \quad (31)$$

Hierbei ist  $n$  die transportierte Molzahl,  $z$  ist die Ladungszahl der entsprechenden Ionenart und  $F = N_A \cdot e = 96485 \frac{As}{mol}$  bezeichnet die Faraday-Konstante.





**Abb. 23:** Migration von solvatisierten Ionen im Elektrolyt durch Anwesenheit eines elektrischen Feldes  $\vec{E}$ , welches sich aufgrund einer äußeren Spannung  $U$  ausbildet. [30]

#### Wanderung von Ionen im elektrischen Feld:

Wird zwischen den Elektroden einer Zelle eine Spannung angelegt, so kommt es zu einem Spannungsabfall  $U$  innerhalb der Elektrolytlösung. Das elektrische Feld  $|\vec{E}|$  ergibt sich für einen konstanten Elektrodenabstand zu  $|\vec{E}| = \frac{U}{l}$ . Die gelösten Ionen der Sorte  $i$  mit der Ladungszahl  $z_i$  erfahren unter dem Einfluss des elektrischen Feldes eine treibende Kraft. [31]

$$|\vec{F}_E| = z_i \cdot e \cdot |\vec{E}|$$

Dabei werden die Kationen in Richtung Kathode und die Anionen zur Anode beschleunigt. Die Bewegung findet in (wässrigen) Lösungen statt, weshalb die Ionen einer zusätzlichen Reibungskraft  $|\vec{F}_R|$  entsprechend des „Stokes’schen-Gesetzes“ unterliegen. [31]

$$|\vec{F}_R| = 6 \cdot \pi \cdot r_i \cdot \eta \cdot |\vec{v}_i|$$

Dabei bedeutet  $r_i$  den hydrodynamischen Radius des Ions,  $\eta$  die Viskosität des Lösungsmittels und  $\vec{v}_i$  die Geschwindigkeit selbigen Ions. Aufgrund der Reibung wird sich nach einem kurzen Beschleunigungsvorgang eine konstante Geschwindigkeit  $\vec{v}_i$  einstellen. [25] [31]

$$|\vec{v}_i| = \frac{z_i \cdot e \cdot |\vec{E}|}{6 \cdot \pi \cdot r_i \cdot \eta}$$

Die ermittelte Größe hängt zusätzlich zu den stoffspezifischen Werten ( $z_i, r_i$ ) noch von der elektrischen Feldstärke  $|\vec{E}|$  ab, weshalb es sinnvoll ist, die elektrische Beweglichkeit der Ionen  $u_i$  zu definieren. [31]

$$u_i = \frac{|\vec{v}_i|}{|\vec{E}|} = \frac{z_i \cdot e}{6 \cdot \pi \cdot r_i \cdot \eta}$$

Kommt es bei der Dissoziation zur Bildung von zwei Ionensorten, nämlich positive geladene Kationen  $K^+$  und negativ geladene Anionen  $A^-$ , welche auf einer Elektrodenoberfläche  $A$  entladen werden, dann kann man bei gegebener Ionenkonzentration  $c$  einen Stromfluss  $I$  bestimmen. [31]

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{F \cdot A}{l} \cdot \underbrace{(\nu^+ \cdot c \cdot z^+ \cdot u^+ + \nu^- \cdot c \cdot z^- \cdot u^-)}_{R^{-1}} \cdot U$$

Dabei ist  $\nu$  die stöchiometrische Anzahl durch Dissoziation gebildeter Ionensorten. Der Strom  $I$  ist proportional zum Spannungsabfall  $U$ , wie es dem „Ohm’schen Gesetz“  $U = R \cdot I$  entspricht. Der Faktor vor dem Spannungsabfall  $U$  ist also reziprok zum Elektrolytwiderstand  $R$ . [31]

$$\frac{1}{R} = \frac{F \cdot A}{l} \cdot (\nu^+ \cdot c \cdot z^+ \cdot u^+ + \nu^- \cdot c \cdot z^- \cdot u^-)$$

Wird der spezifische Widerstand  $\rho = \frac{R \cdot A}{l}$  benutzt, so kann man die elektrische Leitfähigkeit  $\kappa$  mit den vorhandenen Größen ausdrücken. [31]

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = F \cdot c \cdot (\nu^+ \cdot z^+ \cdot u^+ + \nu^- \cdot z^- \cdot u^-)$$

Typische elektrische Leitfähigkeiten für wässrige Elektrolytlösungen liegen bei  $\kappa \approx 10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  für Konzentrationen  $c \approx 1 \text{ M}$ . Da die Leitfähigkeit noch von der Stoffmengenkonzentration  $c$  des Elektrolyten abhängt, ist die molare Leitfähigkeit  $\Lambda$  auf die jeweilige Konzentration bezogen. [31]

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}$$

### Molare elektrische Leitfähigkeit:

Die molare Leitfähigkeit setzt sich additiv aus dem Leitfähigkeitsanteil der Kationen  $K^+$  und der Anionen  $A^-$  zusammen. Die beiden Summanden enthalten die charakteristischen Ladungszahlen  $z$  und elektrischen Beweglichkeiten  $u$ , was als erstes „Kohlrausch’sches Gesetz“ für unabhängige Ionenwanderung benannt ist. [31]

$$\Lambda_0 = \nu^+ \cdot \underbrace{F \cdot z^+ \cdot u^+}_{\Lambda_0^+} + \nu^- \cdot \underbrace{F \cdot |z^-| \cdot u^-}_{\Lambda_0^-} = \nu^+ \cdot \Lambda_0^+ + \nu^- \cdot \Lambda_0^-$$

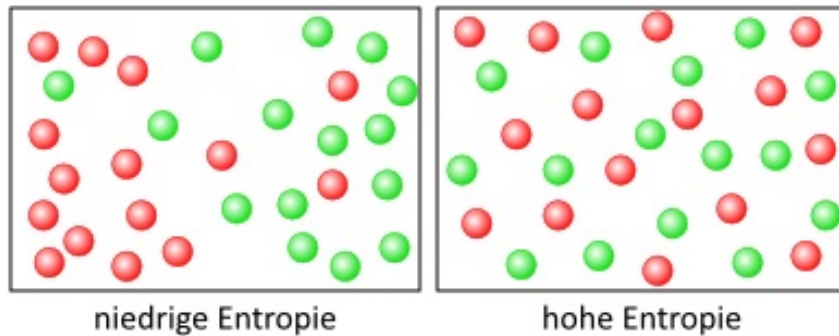
In vielen Fällen ist die molare, elektrische Leitfähigkeit  $\Lambda$  allerdings nicht unabhängig von der Stoffmengenkonzentration  $c$ , weil sich die Beweglichkeit der Ionen ändert. Das sogenannte „Kohlrausch’sche Quadratwurzelgesetz“ wurde auf empirischem Wege gefunden und beschreibt den Einfluss der Konzentration. [25] [31]

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - k \cdot \sqrt{c}$$

Hierbei ist  $\Lambda_c$  die molare Leitfähigkeit bei der Konzentration  $c$ ,  $\Lambda_0$  ist die molare Grenzleitfähigkeit bei verschwindend geringer Konzentration  $c \mapsto 0$  und  $k$  eine empirische Konstante. Diese Abhängigkeit von der Konzentration ist auf interionische - oder intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen. [31]

### 3.3.4 Mikroskopische Diffusion

Die Diffusion spielt für den Stofftransport auf der mikroskopischen Ebene eine überragende Rolle. Die Ursache für Diffusion ist die zufällige, thermische Bewegung (*Brown'sche Bewegung*) von Molekülen. Bei vorhandenem Konzentrationsgradienten  $\nabla c$  führt Diffusion stets zu dessen Abbau und zu einer Vergrößerung der Entropie  $\Delta S$  im thermodynamischen Gleichgewicht. [25]

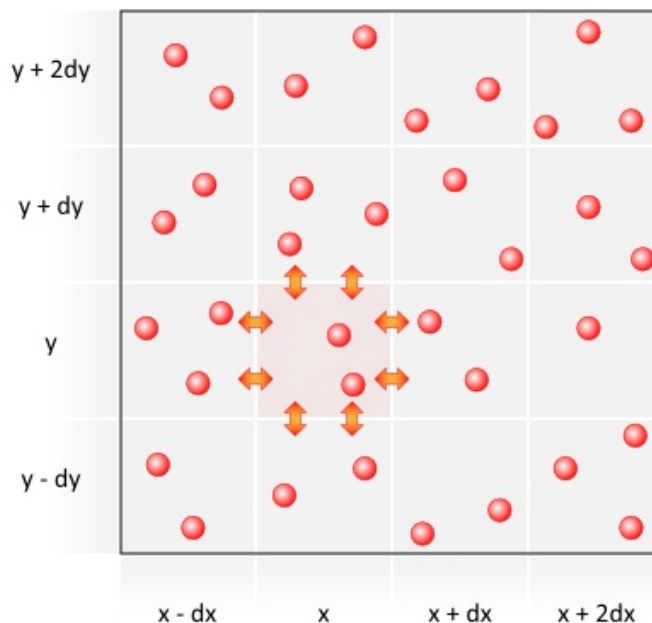


**Abb. 24:** Physikalische Systeme mit unterschiedlichen Entropiewerten. [25]

#### Erstes Ficksches Gesetz:

Zur Herleitung einer Diffusionsgleichung teilt man den vorhandenen Raum in kleine Flächenelemente  $dA = dx dy$  ein und betrachtet die Teilchenstromdichte  $j_y$  in y-Richtung (siehe Gl.32).

$$j_y \left( x, y + \frac{dy}{2} \right) = D \cdot \frac{c(x, y) - c \left( x, y + \frac{dy}{2} \right)}{dy} \approx -D \cdot \frac{\partial c(x, y)}{\partial y} \quad (32)$$



**Abb. 25:** Schematische Darstellung zur Herleitung der Fick'schen Diffusionsgesetze [25]

Darin entspricht  $D = \frac{\langle y^2 \rangle}{2 \cdot t}$  dem Diffusionskoeffizienten und  $c$  beschreibt die Konzentration gelöster Spezies am jeweiligen Ort. Führt man diese Überlegungen in alle Raumrichtungen durch, so erhält man das 1. Fick'sche Gesetz. [25] [30]

$$\vec{j}(x, y, z) = -D(x, y, z) \cdot \nabla c(x, y, z) \quad (33)$$

### Zweites Ficksches Gesetz:

Zur Herleitung der Diffusionsgleichung wird nun die Kontinuitätsgleichung herangezogen, welche eine orts- und zeitabhängige Teilchendichte  $\rho(x, y, z, t)$  liefert. In unserer Modellvorstellung sei die Teilchendichte pro Volumen, durch die Konzentration  $c(x, y, z, t)$  ersetzt. [30]

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \nabla \cdot \vec{j} = 0$$

Die Diffusionsgleichung lässt sich nun durch Einsetzen des Diffusionsteilchenstromes  $\vec{j}(x, y, z, t)$  aus Gl.33 umstellen. [25]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D \cdot \nabla^2 c = -D \cdot \Delta c \quad (34)$$

Hierin beschreibt  $\vec{\nabla}^2 = \Delta$  den „Laplace-Operator“ für den dreidimensionalen Fall in kartesischen Koordinaten. Man bezeichnet diese partielle Differentialgleichung als das „2. Fick'sche Gesetz“. Nun soll eine Lösung dieser Diffusionsgleichung für den eindimensionalen Fall unter Anwendung der „Fourier-Transformation“ (Gl.35) vorgestellt werden. [32]

$$F(c, k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} f(c, z) \cdot e^{-i \cdot k \cdot z} dz \quad (35)$$

Diese Integral-Transformation liefert durch die Ableitungssätze eine einfache Lösungsmöglichkeit ohne Einschränkung der Allgemeinheit. Darin ist  $F(k)$  die transformierte Funktion im Bildraum,  $f(z)$  die Originalfunktion im Ortsraum,  $i = \sqrt{-1}$  sei die imaginäre Einheit und  $k, z$  die Bild- bzw. Ortsvariable. Zunächst werden beide Seiten fouriertransformiert wodurch sich die folgende Gleichung ergibt. [32]

$$\frac{\partial F(c)}{\partial t} = -k^2 \cdot D \cdot F(c) \quad (36)$$

Die Differentialgleichung (Gl.36) stellt eine homogene DGL 1.Ordnung im Bildraum dar und kann durch Trennung der Variablen oder dem Exponentialansatz gelöst werden.

$$F(c) = A \cdot e^{-k^2 \cdot D \cdot t} \quad (37)$$

Es sei  $A = F(c_{t=0})$  eine konzentrationsabhängige Konstante, welche durch die Rand- bzw. Anfangsbedingungen noch herauszufinden ist. Unter der Annahme, dass sich die gesamte Konzentration  $c_0$  zum Zeitpunkt  $t = 0$  an der Stelle  $z = 0$  befindet, gilt:  $c(z, t = 0) = c_0 \cdot \delta(z)$ . Dabei repräsentiert  $\delta(z)$  die „Dirac'sche Deltafunktion“, die es als verallgemeinerte Funktion (*Distribution*) zu behandeln gilt. Durch erneute Fouriertransformation erhält man die Anfangsbedingung  $A$ . [32]

$$A = F(c_{t=0}) = \frac{c_0}{\sqrt{2\pi}} \cdot \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \delta(z) \cdot e^{-i \cdot k \cdot z} dz}_1 = \frac{c_0}{\sqrt{2\pi}}$$

Die Auswertung des Integrales liefert nur an der Stelle  $z = 0$  einen Beitrag und das Integral nimmt dort den Wert eins an. Durch Rücktransformation erhält man nun die gesuchte Lösung für die Konzentration  $c(z, t)$ . [32]

$$\begin{aligned} c(z, t) &= \frac{c_0}{2\pi} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(k^2 \cdot D \cdot t + i \cdot k \cdot z)} dk = \frac{c_0}{2\pi} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(k^2 \cdot D \cdot t + i \cdot k \cdot z - \frac{z^2}{4 \cdot D \cdot t} + \frac{z^2}{4 \cdot D \cdot t}\right)} dk \\ &= \frac{c_0}{2\pi} \cdot e^{-\frac{z^2}{4 \cdot D \cdot t}} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(k \cdot \sqrt{D \cdot t} + \frac{i \cdot z}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}}\right)^2} dk \end{aligned}$$

Die Substitution  $u = k \cdot \sqrt{D \cdot t} + \frac{i \cdot z}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}}$  liefert  $dk = \frac{du}{\sqrt{D \cdot t}}$  und somit eine Berechnungsmöglichkeit für das Integral. [32]

$$c(z, t) = \frac{c_0}{2\pi \cdot \sqrt{D \cdot t}} \cdot e^{-\frac{z^2}{4 \cdot D \cdot t}} \cdot \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2} du}_{\sqrt{\pi}} = \frac{c_0}{2 \cdot \sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \cdot e^{-\frac{z^2}{4 \cdot D \cdot t}} \quad (38)$$

Die Lösung der Differentialgleichung unter den gegebenen Randbedingungen gilt als Quellenlösung der Diffusionsgleichung und repräsentiert eine Gaußfunktion mit der Halbwertsbreite  $\Delta z_{1/2} = 2 \cdot \sqrt{\ln(2)} \cdot \sqrt{D \cdot t}$ . Daraus folgt unmittelbar, dass sich die Teilchenkonzentration quadratisch mit dem Zeitverlauf ausbreiten wird ( $t \propto z^2$ ). Dieser Zusammenhang wird als „parabolisches Zeitgesetz“ beschrieben und zeigt eine abnehmende Konzentration  $c$  für wachsende Halbwertsbreiten (siehe Abb.26). [32]

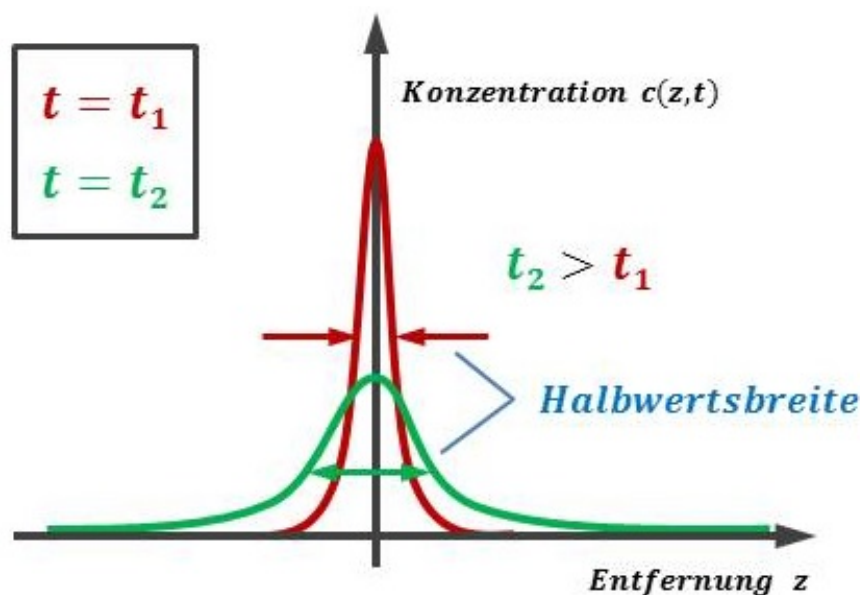


Abb. 26: Darstellung der Quellenlösung für die Diffusionsgleichung [25]

### Diffusionsbegrenzung zur Elektrodenoberfläche:

Der Konzentrationsverlauf  $c(x, y, z)$  bei einer Ionenabscheidung aus dem Elektrolyten führt zu einem Konzentrationsgradienten  $\nabla c = \left( \frac{\partial c(x, y, z)}{\partial x}, \frac{\partial c(x, y, z)}{\partial y}, \frac{\partial c(x, y, z)}{\partial z} \right)$ . Dabei gelangen die Ionen zunächst wesentlich durch konvektive Strömung aus dem Inneren der Lösung in Elektrodennähe. Für große Abstände ist eine Wanderung im elektrischen Feld und Diffusion als Transportmechanismus vernachlässigbar, wohingegen in unmittelbarer Nähe zur Elektrodenoberfläche keine Konvektion mehr vorliegt. Hierbei kann also ein Ion nur zur Oberfläche diffundieren und die anhaftende Schicht aus bereits solvatisierten Ionen oder Lösungsmittelmolekülen durchdringen. Dieser Film wird als „Nernst'sche Diffusionsschicht“ bezeichnet und weist eine Dimension von  $\delta_N \approx \sqrt{\pi \cdot D \cdot t} \approx 10^{-1} \dots 10^{-4} \text{ mm}$  auf. Nach dem „ersten Fick'schen Gesetz“ ist der Teilchenstrom  $J$  proportional zum Konzentrationsgradienten  $\nabla c$ .

$$J(x, y, z, t) = \frac{dn(x, y, z, t)}{dt} = -D(x, y, z, t) \cdot A \cdot \nabla c(x, y, z, t)$$

Hierbei sei  $n$  die molare Teilchenmenge,  $D$  der Diffusionskoeffizient und  $A$  die orthogonale Durchtrittsfläche. Durch ständige elektrolytische Abscheidung entsteht ein stationäres Konzentrationsgefälle (*Gradient*), welches für den eindimensionalen Fall durch einen linearen Ansatz beschrieben wird. [25] [30] [31]

$$\frac{dc}{dz} = \frac{c_0 - c}{\delta_N} \quad (39)$$

Die zur Elektrodenoberfläche diffundierende Teilchenzahlmenge  $dn$ , während des Zeitintervalls  $dt$ , muss entsprechend dem „Faradayschen Gesetz“ der umgesetzten Ladungsmenge  $q$  äquivalent sein, wodurch sich die Stromdichte  $i$  für den stationären Zustand und ebenen Elektroden ergibt. [31]

$$i = z \cdot F \cdot \frac{dn}{dt} = -z \cdot F \cdot D \cdot \frac{c_0 - c}{\delta_N} \quad (40)$$

Wird das elektrische Potenzial der Elektrode erhöht, so kommt es zu einem gesteigerten Stoffumsatz und der Konzentrationsgradient  $\frac{dc}{dz}$  nimmt einen Maximalwert an, wenn die Konzentration an der Oberfläche auf  $c = 0$  abgesunken ist. Dieser maximale Konzentrationsunterschied entspricht einer maximalen Stromdichte, welche als Diffusionsgrenzstromdichte  $i_{gr}$  bezeichnet wird. Befindet sich ein Überschuss an Leitsalz im Elektrolyt, so kann der Diffusionskoeffizient als konzentrationsunabhängig angesehen werden und die Diffusionsgrenzstromdichte  $i_{gr}$  ist proportional zur Konzentration  $c$  der gelösten Ionen im Elektrolyt. [31]

$$\frac{\gamma(c)}{\gamma_0} \cdot \frac{c}{c_0} = 1 - \frac{i(c)}{i_{gr}}$$

Dabei muss die konzentrationsabhängige Aktivität  $a(c) = \gamma(c) \cdot c$  der Ionenspezies berücksichtigt werden, wobei  $\gamma(c)$  den konzentrationsabhängigen Aktivitätskoeffizienten angibt. Im elektrochemischen Gleichgewicht ist die Konzentration der Ionen an der Elektrodenoberfläche  $c = c_0$  und der elektrische Stromfluss  $i(t)$  kommt zum Erliegen. Die Verringerung des Ladungstransportes durch die Diffusionsschicht  $\delta_N$  führt zu einer Diffusionsüberspannung  $\eta$ . [31]

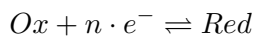
$$\eta = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{c}{c_0} \right) + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{\gamma(c)}{\gamma_0} \right)$$

### 3.3.5 Geschwindigkeit der Ladungsübertragung

Elektrodenreaktionen sind stets mit einer Hemmung des Ladungsübertritts und der resultierenden Durchtrittsüberspannung  $\eta$  verbunden. [25] [30] [31] Deshalb soll nun deren Auswirkung auf die Strom-Spannungs-Kurve erläutert werden.

#### Durchtrittshemmung durch die Elektrodenoberfläche:

Als Ausgangspunkt wird erneut das Elektrodengleichgewicht ( $\varphi = \varphi_0$ ) herangezogen, welches sich aufgrund einer elektrochemischen Reaktion einstellt.



Dies entspricht einer gleich schnellen, entgegengesetzt ablaufenden Reaktion mit kathodischer ( $Ox + n \cdot e^- \rightarrow Red$ ) und anodischer ( $Red \rightarrow Ox + n \cdot e^-$ ) Teilreaktion. Man spricht hierbei von einem dynamischen Gleichgewicht. [31] Herrscht nun an einer Elektrode eine Überspannung ( $\varphi \neq \varphi_0$ ) so wird eine der Teilreaktionen beschleunigt und die andere gehemmt, sodass sich ein Stoffumsatz  $J$  und der damit verbundene elektrische Strom  $I$  ergibt. Der eigentliche Elektronendurchtritt über die Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt findet durch einen quantenmechanischen Tunneleffekt statt. Dabei tritt ein Elektron  $e^-$  aus dem Leitungsband des metallischen Elektrodenwerkstoffs in die elektrolytische Doppelschicht, unmittelbar vor der Elektrodenoberfläche, ein. [31] Ausgehend von Elektrolytlösungen hoher Ionenkonzentrationen, ist eine elektrische Potenzialänderung  $\Delta\varphi$  auf dem Bereich der starren Helmholtzschicht  $d_{\ddot{a}.H.}$  beschränkt. Beim Anlegen einer äußeren Potenzialdifferenz  $\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$  verschiebt sich somit der Verlauf des Potenzials in Elektrodennähe (*Galvani-Potenzial*), wohingegen das Potenzial im Lösungsinnen (*Bulk*) unverändert bleibt. Dabei ändert sich die elektrische Energie ( $W_{el} = n \cdot F \cdot \Delta\varphi$ ) der geladenen Teilchen innerhalb der elektrolytischen Doppelschicht, was zur Theorie des aktivierten Komplexes führt. Die freie Enthalpie  $G$  des Systems ändert sich vom Anfangswert  $G_0$  auf den energetisch höheren Zwischenzustand  $G^\ddagger$ . Die Differenz  $\Delta G_a^\ddagger$  entspricht der anodischen - und  $\Delta G_k^\ddagger$  der kathodischen Reaktion. Entsprechend des „Arrhenius-Modells“ kann man einen Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante  $k_k$  der kathodischen Hinreaktion entwickeln. [25] [31]

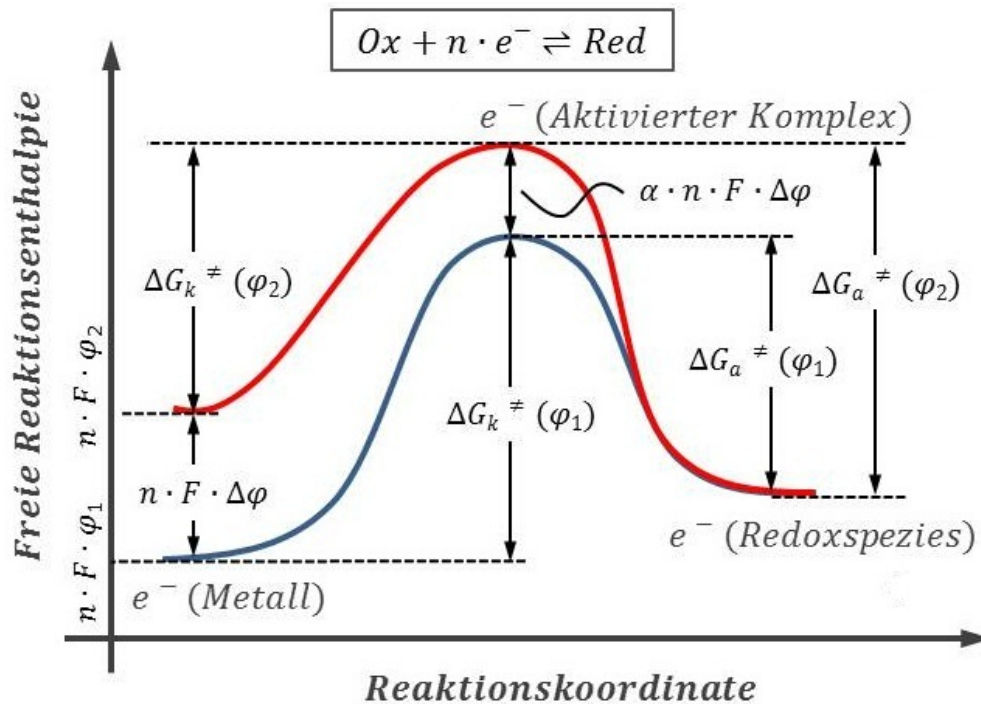
$$k_k = k_k^0 \cdot e^{-\frac{\Delta G_k^\ddagger}{R \cdot T}} \quad (41)$$

Der molare Teilchenstrom  $J_k$  ergibt sich aus der Multiplikation von Konzentration  $c_{Ox}$  mit der Geschwindigkeitskonstante  $k_k$  aus Gl.41 für eine ablaufende Vorwärtsreaktion. [30] [31]

$$J_k = k_k \cdot c_{Ox} = k_k^0 \cdot c_{Ox} \cdot e^{-\frac{\Delta G_k^\ddagger}{R \cdot T}}$$

Die Änderung  $\Delta G^\ddagger$  wird als Durchgriff bezeichnet und kann zwischen dem maximalen Wert  $n \cdot F \cdot \Delta\varphi$  und dem minimalen Wert 0 liegen. [31] Seien  $\Delta G_a^\ddagger(\varphi_1)$  und  $\Delta G_a^\ddagger(\varphi_2)$  die freien Aktivierungsenthalpien für die anodische Rückreaktion, so ändert sich diese Größe beim Übergang von  $\varphi_1$  nach  $\varphi_2$  um den energetischen Wert  $\alpha \cdot n \cdot F \cdot \Delta\varphi$ , wobei  $0 \leq \alpha \leq 1$  den anodischen Durchtrittsfaktor bezeichnet. [25] [30] [31]

$$\Delta G_a^\ddagger(\varphi_2) = \Delta G_a^\ddagger(\varphi_1) - \alpha \cdot n \cdot F \cdot \Delta\varphi$$



**Abb. 27:** Freie Reaktionsenthalpie beim Übergang eines Elektrons  $e^-$  von der metallischen Elektrode zur Redoxkomponente im Elektrolyt und umgekehrt. Die Änderung des Potentials von  $\varphi_1$  auf  $\varphi_2$  entspricht hier einer negativen Potenzialänderung. [31]

Bei der anodischen Durchtrittsreaktion entsteht ein Elektronenübergang von der oxidierten Redoxkomponente in Lösung zur metallischen Redoxelektrode, welcher durch ein negatives Elektrodenpotential ( $\varphi_2 < \varphi_1$ ) verringert wird. Analog dazu kann die kathodische Hinreaktion  $\Delta G_k^\ddagger$  aufgestellt werden. [31]

$$\Delta G_k^\ddagger(\varphi_2) = \Delta G_k^\ddagger(\varphi_1) + (1 - \alpha) \cdot n \cdot F \cdot \Delta\varphi$$

Diese Durchtrittsreaktion wird beim Übergang nach  $\varphi_2$  beschleunigt, weil es zur Verringerung von  $\Delta G_k^\ddagger$  kommt. Bei schnellem Stofftransport (keine Diffusionsbegrenzung) und Betrachtung von kathodischen Hinreaktionen ändert sich die Konzentration  $c_{Ox}$  an der Elektrodenoberfläche nicht und die molare Teilchenstromdichte  $j_k$  der heterogenen Elektrodenreaktion ist wie folgt beschrieben.

$$j_k(\varphi_1) = -c_{Ox} \cdot k_k^{0'} \cdot e^{-\frac{\Delta G_k^\ddagger(\varphi_1)}{R \cdot T}}$$

Wird die Elektronenbeweglichkeit innerhalb der metallischen Elektrode als konstant angenommen und ist in der Reaktionsgeschwindigkeit  $k_k^{0'}$  enthalten, so kann man die kathodische, elektrische Stromdichte  $i_k(\varphi_1)$  bestimmen. [31]

$$i_k(\varphi_1) = -n \cdot F \cdot c_{Ox} \cdot k_k^{0'} \cdot e^{-\frac{\Delta G_k^\ddagger(\varphi_1)}{R \cdot T}}$$

Eine Änderung des Elektrodenpotentials von  $\varphi_1$  auf  $\varphi_2$  liefert eine ähnliche Beziehung für die Stromdichte  $i_k(\varphi_2)$ . [31]

$$i_k(\varphi_2) = -n \cdot F \cdot c_{Ox} \cdot k_k^{0'} \cdot e^{-\frac{\Delta G_k^\ddagger(\varphi_1) + (1 - \alpha) \cdot n \cdot F \cdot \Delta\varphi}{R \cdot T}}$$



Wählt man den Potenzialwert  $\varphi_1$  als Nullpunkt der verwendeten Potenzialskala, was im Experiment gleichbedeutend der Bezugs elektrode ist, dann wird  $\Delta\varphi$  zum gemessenen Elektrodenpotential  $\varphi$  und der exponentielle Faktor  $e^{-\Delta G_k^\ddagger(\varphi_1)/R\cdot T}$  kann in eine neue Konstante  $k_k^{0*}$  eingehen.

$$i_k(\varphi) = -n \cdot F \cdot c_{Ox} \cdot k_k^{0*} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \varphi}{R \cdot T}} \quad (42)$$

Entsprechende Überlegungen für die anodische Stromdichte der Rückreaktion ( $Red \rightarrow Ox + n \cdot e^-$ ) liefert einen analogen Berechnungsausdruck. [31]

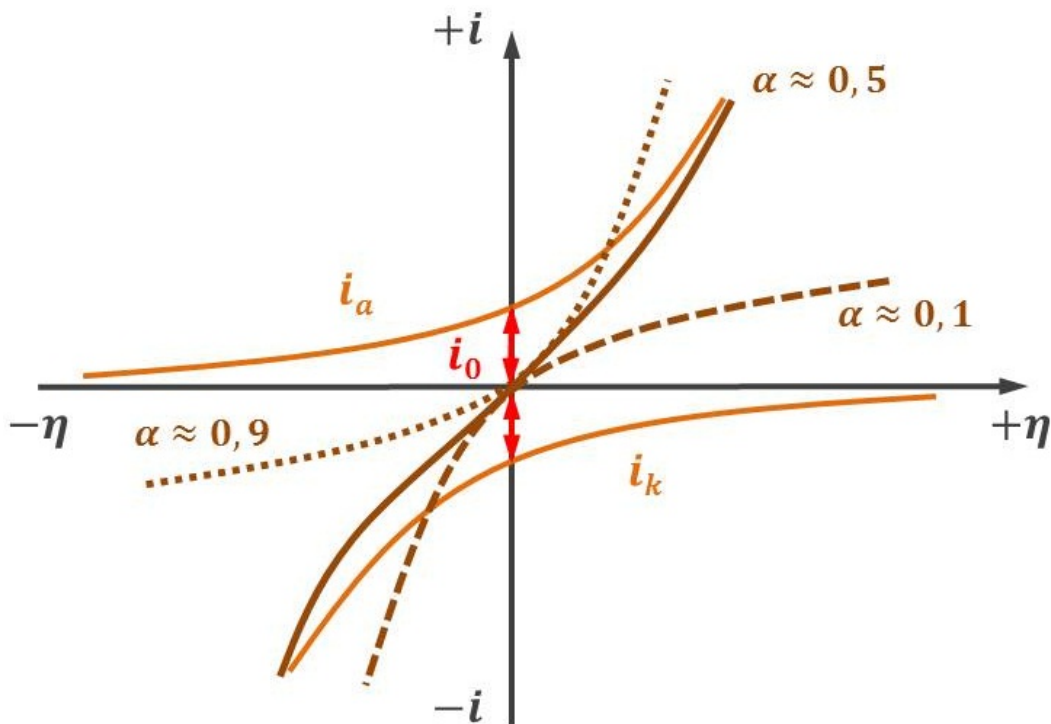
$$i_a(\varphi) = -n \cdot F \cdot c_{red} \cdot k_a^{0*} \cdot e^{\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \varphi}{R \cdot T}} \quad (43)$$

Diese beiden vorherigen Gleichungen beschreiben die Teilstromdichten  $i_k$  und  $i_a$  bei jedem gewählten Potential  $\varphi$ . Setzt man das Ruhepotential  $\varphi = \varphi_0$  für den stromlosen Zustand ein, so müssen die entgegengesetzten Stromdichten  $|i_k(\varphi_0)| = |i_a(\varphi_0)| \equiv i_0$  betragsmäßig gleich groß sein, was als Austauschstromdichte  $i_0$  bezeichnet sei.

$$i_0 = c_{Ox} \cdot k_k^{0*} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F \cdot \varphi_0}{R \cdot T}} = c_{red} \cdot k_a^{0*} \cdot e^{\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \varphi_0}{R \cdot T}}$$

Mit  $\varphi = \varphi_0 + \eta$ , wobei  $\eta$  als Durchtrittsüberspannung gilt, kann man die beiden Gln.42 und 43 entsprechend der sogenannten „Butler-Volmer-Gleichung“ umformen (siehe Gl.44). [31]

$$i = i_a - i_k = i_0 \cdot \left( e^{\frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta} \right) \quad (44)$$



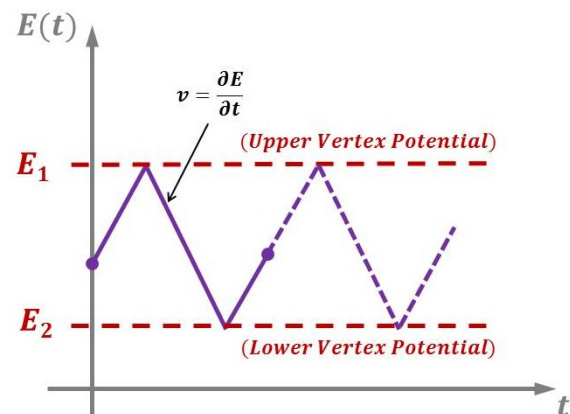
**Abb. 28:** Graphische Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinie ( $i - \eta$ -Kurve) für durchtrittsgehemmten Ladungstransfer (vgl. : Butler – Volmer – Gleichung). [31]

### 3.3.6 Zyklische Voltammetrie

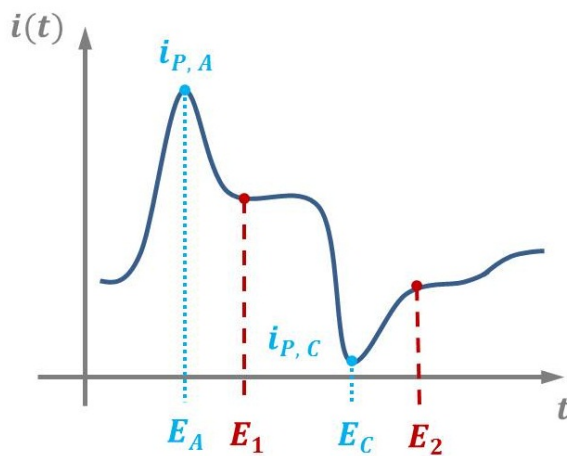
Die zyklische Voltammetrie liefert allgemeine Informationen über ablaufende Elektrodenprozesse. Zyklovoltammogramme geben Auskunft über die Thermodynamik von Redoxprozessen, die Kinetik heterogener Elektronentransferreaktionen sowie Zusammenhänge gekoppelter chemischer Reaktionen. Solche zyklischen Voltammogramme verschiedener Systeme sind durch eine charakteristische Form und durch definierte Peakpositionen und -intensitäten gekennzeichnet. [33] Zur Messung wird eine stationäre Arbeitselektrode (AE) in einen Elektrolyten eingetaucht und ein zeitveränderliches, lineares Potenzial  $E(t)$  angelegt. Nach dem Erreichen eines festgelegten Umkehrpotenzials  $E_1$  erfolgt eine ebenfalls lineare Potenzialänderung mit negativem Richtungssinn  $-\frac{dE}{dt}$ , bis das zweite Umkehrpotenzial  $E_2$  vorliegt (siehe Abb.29b). Die Einstellung eines festen Potenzials  $E$  an der Arbeitselektrode erfordert zudem eine Gegenelektrode (GE) und eine Referenzelektrode (RE). Dabei sollte die Gegenelektrode eine möglichst große Elektrodenoberfläche  $A_{GE}$  aufweisen und nur wenig polarisierbar sein. Durch den Einsatz einer Referenzelektrode wird das Potenzial der Arbeitselektrode  $E_{AE}$  ermittelt und eingestellt. Ein typisches zyklisches Voltammogramm mit charakteristischen Kurvenformen zeigt Abb.29d. Zur Aufzeichnung der repräsentativen Kurvenverläufe wird die Stromdichte  $i_{AE}$  der Arbeitselektrode in Abhängigkeit des durchlaufenden Potenzials  $E_{AE}$  aufgetragen. Für verschiedene Potenzialvorschubgeschwindigkeiten  $v = \left| \frac{dE}{dt} \right|$  registriert man stets unterschiedliche Stromdichtekurven  $i(E)$ .

Parameter	Wertebereich	Einheit
Sweep – Rate	$1 \leq v \leq 10^3$	$\frac{mV}{s}$
Messzeit	$10 \leq t \leq 10^3$	s
Potenzial	$-1,5 \leq E \leq 1,8$	V
Stromdichte	$10^{-1} \leq i \leq 10^4$	$\frac{\mu A}{cm^2}$

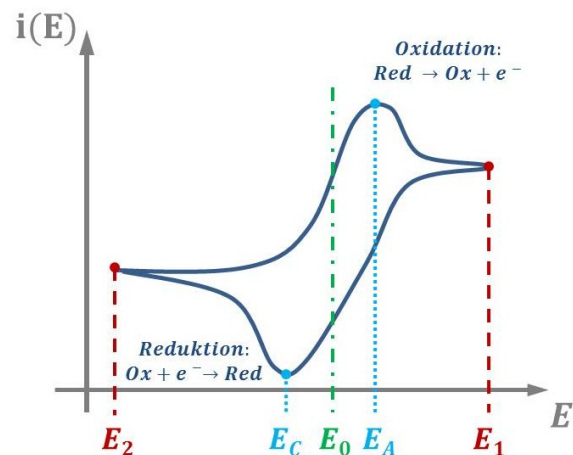
(a) Typische Parameter für wässrige Elektrolyte



(b) Potenzial vs. Messzeit



(c) Stromdichte vs. Messzeit



(d) Stromdichte vs. Potenzial

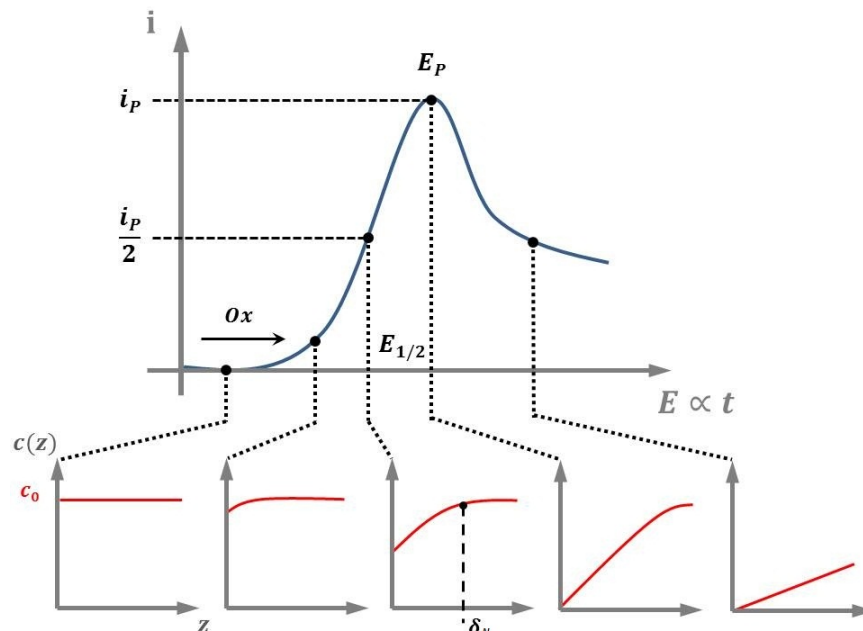
**Abb. 29:** Darstellung der physikalischen Zusammenhänge durch charakteristische Kurvenverläufe und typische Parameterauswahl während der Aufzeichnung eines zyklischen Voltammogramms. [31]

## Zyklische Voltammogramme gelöster Redox-Spezies

Die Stromdichte-Peaks eines zyklischen Voltammogrammes sind prinzipiell nur hinsichtlich der folgenden Einflussgrößen bestimmt:

- *Diffusion der Reaktanden zur Elektrodenoberfläche*
- *Durchtrittsreaktion der vorliegenden Spezies*

Für vorliegende Potenzialwerte  $E \approx E_0$  im Bereich des Redoxpotenziales dominiert die Durchtrittsreaktion an der Elektrodenoberfläche. Mit zunehmendem Potenzial  $E \approx E_{1/2}$  ist die Überspannung  $\eta$  ausreichend, um die Oxidationsreaktion vollständig umzusetzen. Danach überwiegt die diffusionskontrollierte Reaktion wobei ein Stromdichtemaximum  $i_P$ , durch die zunehmende Verarmung der reaktiven Spezies an der Elektrodengrenzfläche, entsteht. Dabei nimmt die Oberflächenkonzentration der Reaktanden von der Lösungskonzentration  $c_S = c_0$  mit weiterem Potenzialanstieg  $E \rightarrow E_P$  bis auf  $c_S = 0$  ab (siehe Abb.30).



**Abb. 30:** Charakteristische Ausprägung des Stromdichteprofiles  $i(E(t))$  in der Umgebung des Redoxpotenzials  $E_0$  während einer zyklischen Voltammetrie. Die ansteigende Stromdichte  $i$  sorgt für eine Verarmung der oxidierten Spezies  $Ox$  unmittelbar an der Elektrodenoberfläche ( $z = 0$ ). Das Peakpotenzial  $E_P$  mit der maximalen Stromdichte  $i_P$  ist erreicht, wenn die Oberflächenkonzentration auf  $c(z = 0, t) = 0$  abgesunken ist. Danach fällt die Stromdichte  $i(t)$  mit zunehmender Zeitdauer  $t$  bis zum Erreichen des anodischen Umkehrpotenzials stetig ab. Das Halbwertspotenzial  $E_{1/2}$  ist durch die Position bei halbem Stromdichtemaximum  $\frac{i_P}{2}$  definiert und die Ausprägung der Nernstschrift  $\delta_N$  ist durch den Schnittpunkt der Tangente an den Konzentrationsverlauf  $c(z, t)$  und der ursprünglichen Konzentration  $c_0$  gegeben. [31]

Nach dem Erreichen des Peakpotenzials  $E_P$  fällt die Stromdichte  $i(E(t))$  stetig, weil die Diffusionsgeschwindigkeit nicht ausreicht, um neue oxidierende Spezies ( $Ox$ ) durch die Diffusionsschicht  $\delta_N$  an die Elektrodenoberfläche zu transportieren. Als Lösung der Diffusionsgleichung erhält man für planare Elektrodenoberflächen und Anwendung der beiden Randbedingungen  $c(z, t = 0) = c_0$  und  $c(z = \infty, t) = c_0$  die nachfolgende Abhängigkeit für den Konzentrationsverlauf  $c(z, t)$ . [31]

$$c(z, t) = (c_0 - c_S) \cdot \operatorname{erf} \left( \frac{z}{\sqrt{4 \cdot D \cdot t}} \right)$$

Dabei sei  $c_S = c(z = 0, t)$  die Konzentration der oxidierten Spezies an der Elektrodenoberfläche und  $D$  der Diffusionskoeffizient selbiger Teilchen. Für sehr kleine Abstände  $z$  von der Elektrodenoberfläche lässt sich ein Näherungsausdruck für das Konzentrationsprofil  $c(z, t)$  entwickeln. [31]

$$c(z, t) = (c_0 - c_S) \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{z}{\sqrt{4 \cdot D \cdot t}} = (c_0 - c_S) \cdot \frac{z}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}}$$

Die Steigung des Konzentrationsprofils  $c(z = 0, t)$  an der Stelle  $z = 0$  lässt sich durch Differentiation des Ausdruckes nach dem Abstand  $z$  zur Oberfläche ermitteln.

$$\left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_{z=0} = \frac{c_0 - c_S}{\underbrace{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}}_{\delta_N}}$$

Kombination des Gradienten  $dc/dz$  für die Elektrodenoberfläche ( $z = 0$ ) aus Gl.39 mit dem Diffusionsstrom des ersten Fick'schen Gesetzes (siehe Gl.40) liefert die Zeitabhängigkeit der Stromdichte  $i(t)$  für ein konstantes Potenzial  $E \neq E(t)$ . [31]

$$i(t) = - \frac{n \cdot F \cdot \sqrt{D} \cdot (c_0 - c_S)}{\sqrt{\pi \cdot t}}$$

Für alle Potenzialwerte  $E$  größer als das Peakpotenzial  $E_P$  ist die Konzentration an der Elektrodenoberfläche  $c_S = 0$ . Wird zusätzlich die Konzentration  $c_0$  durch die Bulk-Konzentration  $c_{Ox}$  der oxidierten, gelösten Redoxspezies ersetzt, so erhält man die sogenannte „Cotrell-Gleichung“, welche nur von der Zeitdauer  $t$  nach Erreichen des Peakstromes  $i_P$  abhängig ist. Analog dazu sei der Reduktionsvorgang durch die Konzentration der gelösten reduzierten Spezies  $c_{Red}$  beschrieben. [31]

$$i(t) = - \frac{n \cdot F \cdot \sqrt{D} \cdot c_{Ox/Red}}{\sqrt{\pi \cdot t}} \quad (\text{gültig für : } E \geq E_P)$$

Wird nun ein einfacher Potenzialdurchlauf in ruhendem Elektrolyten und ebenen Elektrodenoberflächen mit der Redoxreaktion  $Red \rightarrow Ox + e^-$  betrachtet, so ergeben sich die beiden Grenzfälle:

#### Ungehemmter Ladungsdurchtritt:

Beim ungehemmten Ladungstransfer durch die Elektrodengrenzfläche kommt es zu einer Einstellung der Gleichgewichtskonzentration an der Elektrodenoberfläche gemäß der „Nernst-Gleichung“.

$$E(t) = E_{Start} + v \cdot t = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \right)$$

Dabei bezeichnet  $E(t)$  das zeitabhängige Potenzial,  $E_{Start}$  sei das Startpotenzial,  $v$  die Sweep-Rate und  $a_{Ox/Red}$  die Aktivitäten der oxidierten- und reduzierten Spezies in der Elektrolytlösung. Das Peak-Potenzial  $E_{P,rev}$  für den reversiblen Fall kann über das Halbwertspotenzial  $E_{1/2}$  beschrieben werden.

$$E_{P,rev} = E_{1/2} \pm 1,1 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F}$$

Darin sei  $T$  die absolute Temperatur,  $R = 8,314 \frac{J}{mol \cdot K}$  die universelle molare Gaskonstante,  $n$  die Anzahl der übergegangenen Ladungsträger (*Valenz*) und  $F = 96485 \frac{As}{mol}$  die Faraday-Konstante. Berücksichtigt man das Vorzeichen des zweiten Terms welches durch den Richtungssinn der Potenzialänderung  $v$  bestimmt wird, so lautet die Differenz zwischen dem anodischen- und dem kathodischen Peak.

$$\Delta E_{P,rev} = E_A - E_C \approx 2,2 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \approx \frac{57}{n} mV$$

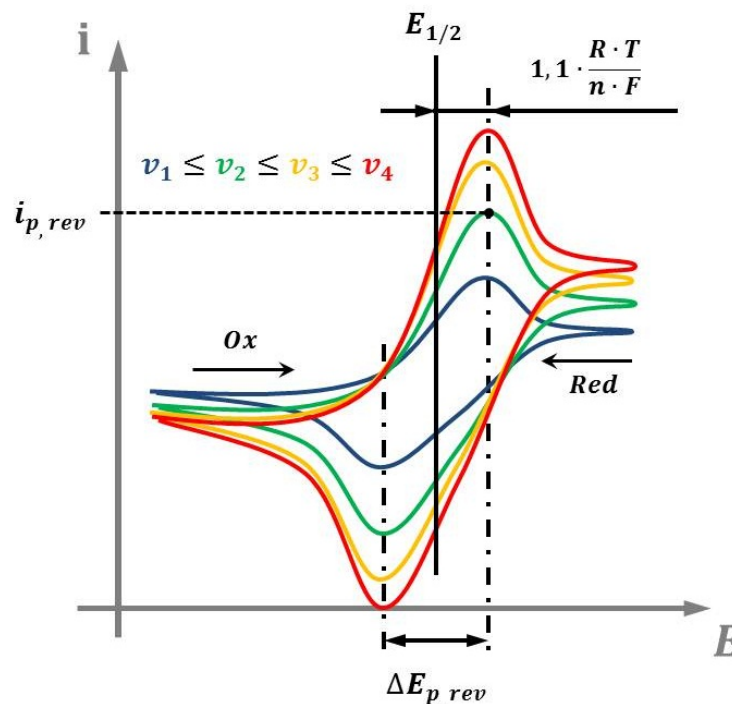
Bei der Übertragung von  $n = 1$  Elektron sind der Hin- und Rücklaufpeak im reversiblen Ablauf um  $\Delta E_{P,rev} = 57 mV$  zueinander verschoben. Das polarographische Halbwertspotenzial  $E_{1/2}$  kann zusätzlich über das Standard-Reduktionspotenzial  $E_0$  ausgedrückt werden.

$$E_{1/2} = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \cdot \sqrt{\frac{D_{Red}}{D_{Ox}}} \right)$$

Hierin sind  $D_{Ox/Red}$  die Diffusionskoeffizienten und  $a_{Ox/Red}$  die Aktivitäten der im Elektrolyt gelösten Redoxspezies. Das Halbwertspotenzial  $E_{1/2}$  ist im reversiblen Fall unabhängig von der Sweep-Rate  $v$ , was als Kriterium für eine vorliegende Reversibilität angesehen werden darf. Das konzentrationsabhängige, reversible Peak-Potenzial  $E_{P,rev}$  erhält man durch den Ansatz  $a = \gamma \cdot c$ , wobei  $\gamma$  als Aktivitätskoeffizient gilt der seinerseits eine funktionelle Abhängigkeit von der Konzentration  $c$  aufweisen kann.

$$E_{P,rev} = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{\gamma_{Ox}}{\gamma_{Red}} \cdot \sqrt{\frac{D_{Red}}{D_{Ox}}} \right) + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \right) \pm 1,1 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F}$$

Auch für die Peak-Stromdichte  $i_{P,rev}$  kann für ein linear veränderliches Potenzial  $E(t)$  ein Berechnungsausdruck entwickelt werden. Folgende Proportionalität wird ersichtlich:  $i_{P,rev} \propto \sqrt{v}$



**Abb. 31:** Schematische Darstellung zyklischer Voltammogramme einer gelösten Redoxspezies. Die reversible Peakstromdichte  $i_{P,rev}$  steigt mit zunehmender Sweep-Rate  $v$ . Die Potentialdifferenz  $\Delta E_{P,rev}$  zwischen anodischem- und kathodischem Peak bleibt für veränderliche Sweep-Raten  $v$  dagegen konstant. [34]

$$i_{P,rev} = 0,44 \cdot n \cdot F \cdot \sqrt{\frac{n \cdot F}{R \cdot T}} \cdot \sqrt{D_{Ox/Red} \cdot c_{Ox/Red}} \cdot \sqrt{v}$$

Bei Raumtemperatur  $T = 298 \text{ K}$  kann man die sogenannte „Randles-Sevcik-Gleichung“ darstellen, wobei die Stromdichte  $i_{P,rev}$  in  $\left[\frac{\text{A}}{\text{cm}^2}\right]$  resultiert, wenn die Bulk-Konzentration  $c_{Ox/Red}$  in  $\left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}\right]$  eingesetzt wird.

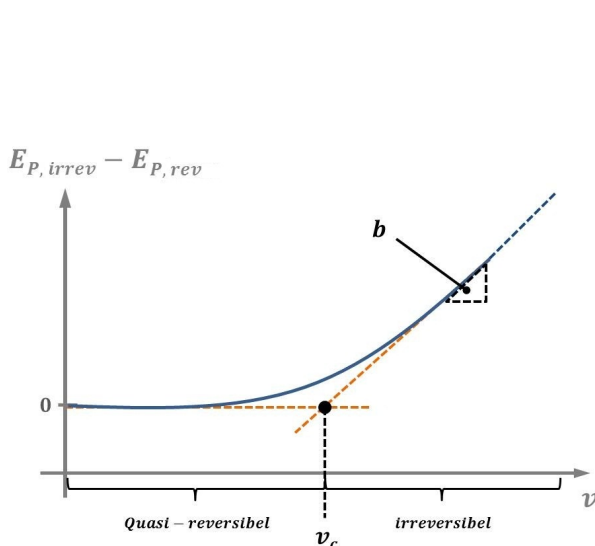
$$i_{P,rev} \approx 2,72 \cdot 10^5 \cdot \sqrt{n^3} \cdot \sqrt{D_{Ox/Red} \cdot c_{Ox/Red}} \cdot \sqrt{v}$$

Gehemmter Ladungsdurchtritt:

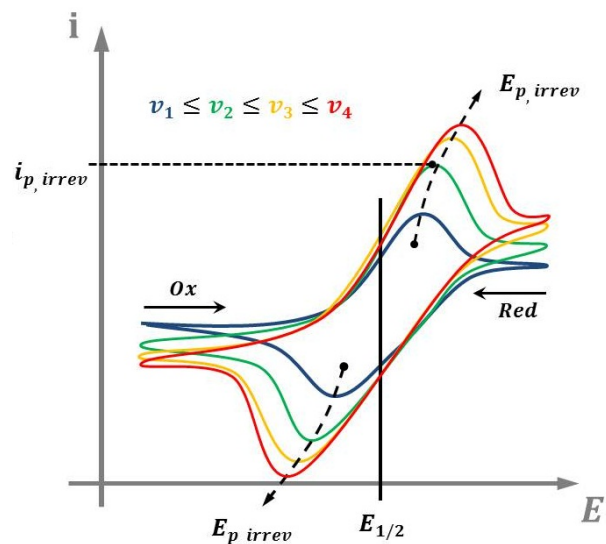
Prinzipiell erfolgt die Behandlung des gehemmten Ladungsdurchtritt analog zum ungehemmten Ladungstransfer. Zusätzlich muss beachtet werden, dass sich die Lage der Stromdichtepeaks  $i_{P,irrev}$  mit zunehmender Sweep-Rate  $v$  in Richtung höherer Potentiale  $E$  verschiebt. Dies ist durch den langsameren Anstieg des Konzentrationsgradienten  $\frac{dc}{dz}$  in der Elektrodengrenzschicht begründet, was rechnerisch durch einen Durchtrittsfaktor  $\alpha$  einbezogen wird. Das Peak-Potenzial  $E_{P,irrev}$  hängt logarithmisch von der eingestellten Sweep-Rate  $v$  ab.

$$E_{P,irrev} = E_{1/2} + \frac{b}{2} \cdot \left( 1,04 - \lg\left(\frac{b}{D_{Ox/Red}}\right) + \lg\left(\frac{v_c}{k_f^2}\right) \right)$$

Die Tafelsteigung  $b$  kann aus einem Plot des irreversiblen Peak-Potenzials  $E_{P,irrev}$  gegen die logarithmisch aufgetragene Sweep-Rate  $\lg(v)$  erhalten werden. Die kritische Rate  $v_c$  kann man als Schnittpunkt zwischen Tangente an die Tafelgerade und der Verlängerung des reversiblen Bereiches erhalten (siehe Abb.32). Nun ist die Konstante  $k_f$  aus beliebigen Wertepaarungen berechenbar, wodurch das irreversible Peak-Potenzial  $E_{P,irrev}$  abgeschätzt werden soll.



**Abb. 32:** Veränderung des Peakpotenzials  $E_{P,irrev}$  bei verschiedenen Sweep-Raten  $v$ . Es zeigt sich ein quasi-reversibler Bereich bei geringen Sweep-Raten  $v \ll v_c$  und ein Abschnitt großer Überpotentiale mit  $E_{P,irrev} > E_{P,rev}$  für höhere Sweep-Raten  $v \gg v_c$ . [34]



**Abb. 33:** Schematische Darstellung zyklischer Voltammogramme einer gelösten Redoxspezies. Die reversible Peakstromdichte  $i_{p,irrev}$  steigt mit zunehmender Sweep-Rate  $v$ . Die Peakdifferenz  $\Delta E_{P,irrev}$  zwischen anodischem- und kathodischem Peak variiert für verschiedene Sweep-Raten  $v$ . [34]

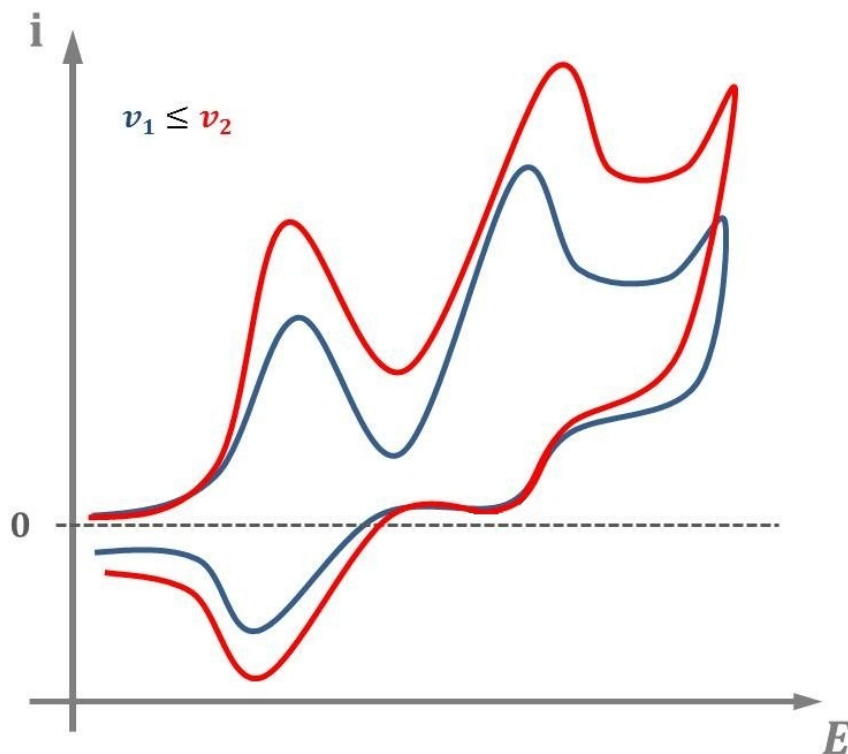
Der Peak für die Stromdichte  $i_{P,irrev}$  in diesem Bereich, der durch Überpotenziale geprägt ist, wird analog zum reversiblen Bereich ausgedrückt. Lediglich die Verschiebung der Peakpotenziale  $E_{P,irrev}$  mit steigender Sweep-Rate  $v$  sorgt für Differenzen und muss formelmäßig durch den Durchtrittsfaktor  $\alpha$  Berücksichtigung finden.

$$i_{P,irrev} = 3,01 \cdot 10^5 \cdot n \cdot \sqrt{\alpha} \cdot \sqrt{D_{Ox/Red} \cdot c_{Ox/Red}} \cdot \sqrt{v}$$

Auch in der irreversiblen Region ist eine entsprechende Proportionalität zwischen Stromdichte und Sweep-Rate gegeben:  $i_{P,irrev} \propto \sqrt{\alpha \cdot v}$ . Da der Durchtrittsfaktor nur die Werte  $0 \leq \alpha \leq 1$  annehmen kann, fällt die auf den reversiblen Fall bezogene Zunahme der irreversiblen Stromdichte  $\Delta i_{P,irrev}$  mit schnellerem Sweep  $v_2 > v_1$  geringer aus.

### Allgemeine zyklische Voltammogramme

Abgesehen von einfachen Redoxreaktion gibt es eine Vielzahl weiterer Kombinationen aus vorgelegerten chemischen, ungehemmten oder gehemmten Durchtrittsreaktionen und nachgelagerten chemischen Reaktionen. Dabei werden die Verhältnisse schnell unübersichtlich, weil ein Wechselspiel aus Durchtrittsgeschwindigkeit, Diffusion zur Elektrodenoberfläche und eine chemische Nachlieferung der an der Elektrodenreaktion beteiligten Spezies vorliegt (siehe Abb.34). Derzeitige Simulations- und Berechnungsmodelle berücksichtigen zwar alle genannten Tatsachen, beziehen sich aber größtenteils nur auf die „Single-Sweep-Methode“. [31]

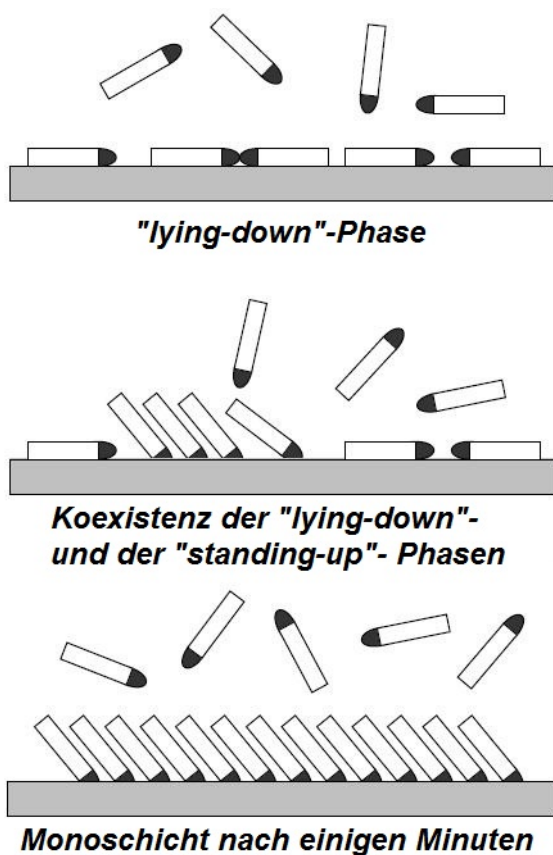


**Abb. 34:** Allgemeines zyklisches Voltammogramm mit den verschiedenen Einflussfaktoren. Die charakteristischen Stromdichtekurven  $i(E)$  entstehen aus einer Überlagerung von Durchtrittshemmungen, diffusionskontrollierten Vorgängen und vor- bzw. nachgelagerten chemischen Reaktionen. [31]

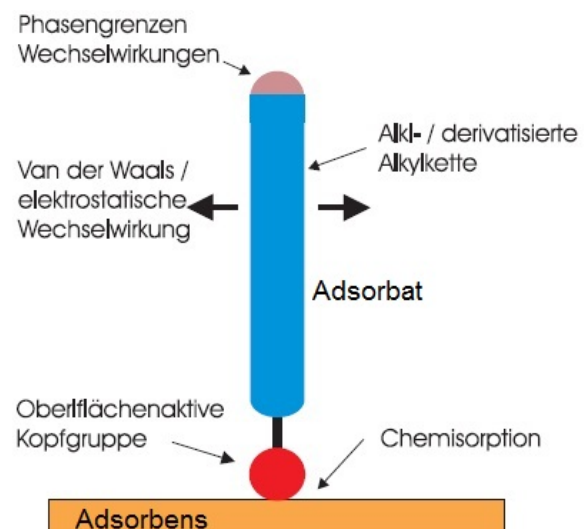
## 4 Kinetikmessungen

### 4.1 Selbstorganisierende Monoschichten

Selbstorganisierende Monoschichten (*engl.* : *SAM*) sind ein wichtiger Bestandteil der Nanotechnologie. [35] Solche Schichten bilden sich spontan und mit hoher innerer Ordnung aus, wenn eine geeignete Substanz in Kontakt mit einer aktiven Oberfläche kommt. [36] Aufgrund der hohen Affinität zu metallischen Oberflächen, werden oftmals Alkylthiole verwendet. Im Gegensatz zu herkömmlichen Beschichtungsverfahren wie z.B. der Plasmapolymersation, haben SAMs eine definierte Dicke, welche abhängig von der Molekülart im niedrigen Nanometerbereich liegt. [29] [35] Die Ausbildung erfolgt spontan durch Chemisorption zwischen einer funktionellen „Kopfgruppe“ und der metallischen Substratoberfläche. Dabei kommt es zur Bildung stabiler kovalenter Bindungen mit hohen Bindungsenergien. Solche chemischen Bindungen sind wesentlich stärker als physisorbierte Bindungen. Während dem Anlagerungsvorgang adsorbieren die Moleküle stetig, weil eine niedrigere freie Oberflächenenergie angestrebt wird. Es kommt zunächst zur zweidimensionalen Anordnung, bei der die Adsorbate ungeordnet auf der Oberfläche liegen, der sogenannten „lying-down“-Phase. Mit zunehmender molekularer Bedeckung überwiegt eine Koexistenz der „lying-down“-Phase und einer „standing-up“-Phase. Der letzte Schritt lässt sich als Oberflächenkristallisationsprozess auffassen. Dabei beginnt die Formation einer dreidimensionalen Struktur auf der Substratoberfläche, welche durch „Van-der-Waals - Wechselwirkungen“ hervorgerufen wird. [27] Zuletzt spielt auch der Transport von Oberflächen-Goldatomen eine wichtige Rolle beim Erreichen der endgültigen Schichtstruktur. [37]



**Abb. 35:** Darstellung der unterschiedlichen Adsorptionsschritte während der Ausbildung einer selbstorganisierten Monoschicht. [37]

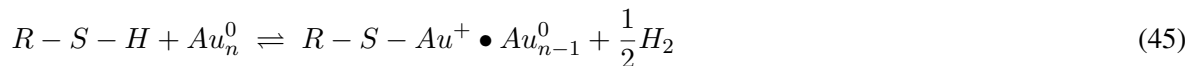


**Abb. 36:** Schematische Darstellung der verschiedenen Wechselwirkungen unter den Adsorbaten und mit dem Adsorbens. [38]



#### 4.1.1 Schwefelhaltige organische Moleküle auf polykristallinen Goldoberflächen

Alkylthiole bilden spontan Monoschichten aus, wenn ein Substrat mit einer Metalloberfläche für eine gewisse Zeit in Kontakt mit einer Lösung entsprechender Moleküle kommt. Ohne äußere Einwirkung kommt es zur molekularen Ordnung innerhalb von Domänen, weshalb auch die Bezeichnung der selbstorganisierten Monoschicht (*engl. self assembled monolayer*) verwendet wird. [27] Durch gezielten Einbau unterschiedlicher Substituenten in das Grundgerüst, wird die Schichtbildung entscheidend beeinflusst. Während der Chemisorption eines Thiols auf Gold kommt es zur Bildung von Au(1)-Thiolat. Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine oxidative Addition der SH-Bindung (*Mercapto-Gruppe*) an die Goldoberfläche und die anschließende reduktive Abspaltung des Wasserstoffatoms (siehe Gl.45). [25] [37] [38]

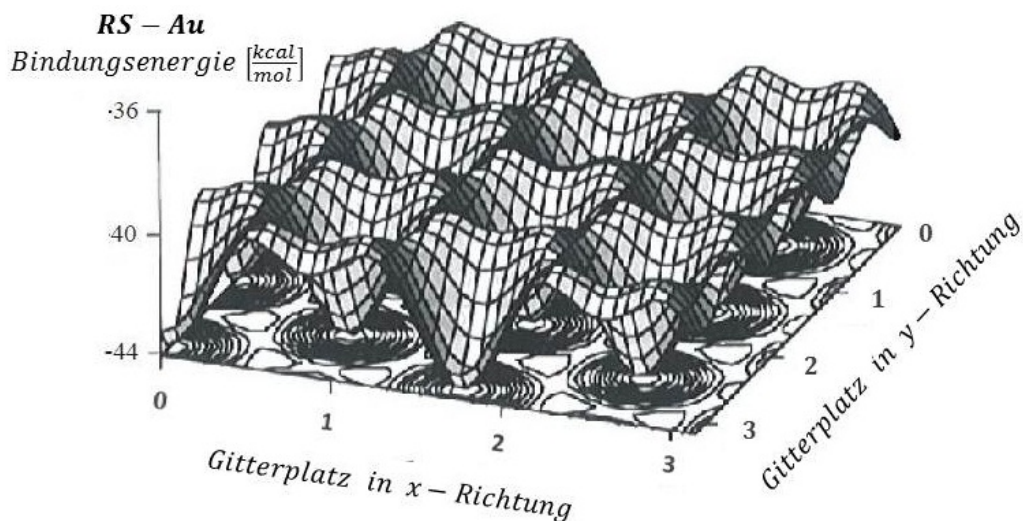


Die Rekombination der Wasserstoffatome zu  $H_2$ -Molekülen geschieht an der Metalloberfläche als exothermer Schritt. Berücksichtigt man die einzelnen Bildungsenthalpien  $\Delta H_i$  der Edukte und Produkte aus Gl.45...

- Thiolbindung:  $RS-H \quad \mapsto \quad \Delta H^\oplus = + 364 \frac{kJ}{mol}$
- Wasserstoffbindung:  $H_2 \quad \mapsto \quad \Delta H^\otimes = - 435 \frac{kJ}{mol}$
- Thiolatbindung:  $RS-Au \quad \mapsto \quad \Delta H^\ominus = - 167 \frac{kJ}{mol}$

... dann kann eine Energiebilanz für diese Reaktion aufgestellt werden. [25]

$$\begin{aligned} \Delta H_{RS,ads} &= \Delta H(RS-H) + \Delta H\left(\frac{1}{2}H_2\right) + \Delta H(RS-Au) = \Delta H^\oplus + \frac{1}{2}\Delta H^\otimes + \Delta H^\ominus \\ &= \left(364 - \frac{435}{2} - 167\right) \frac{kJ}{mol} \approx -20,5 \frac{kJ}{mol} \end{aligned} \quad (46)$$

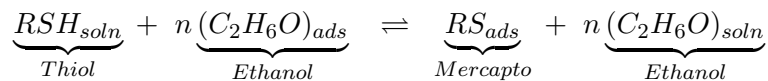


**Abb. 37:** Schema der Bindungsenergien des Au(1)-Thiolats  $RS-Au$  auf einer polykristallinen Goldoberfläche  $Au$  [37]  
Die Energieminima der Potenzialmulden sind günstige Bindungsstellen für die Schwefelatome ( $1kcal \cong 4kJ$ ).

Nach Gl.46 ist die gesamte Reaktion exotherm und mit einer Reaktionsenthalpie von  $\Delta H = -20,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  verbunden. Die Entropieänderung dieses Vorganges ist mit  $\Delta S_{RSH,ads} \approx -201,6 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$  angegeben und wird durch QCM-Messungen (*quartz crystal microbalance*) bestimmt. [38] Eine spontane Reaktion ist charakterisiert durch eine negative freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G_{RSH,ads}$ . [28]

$$\Delta G_{RS,ads} = \Delta H_{RS,ads} - T \cdot \Delta S_{RS,ads} \approx -20,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 201,6 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 298 \text{ K} \approx +39,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (47)$$

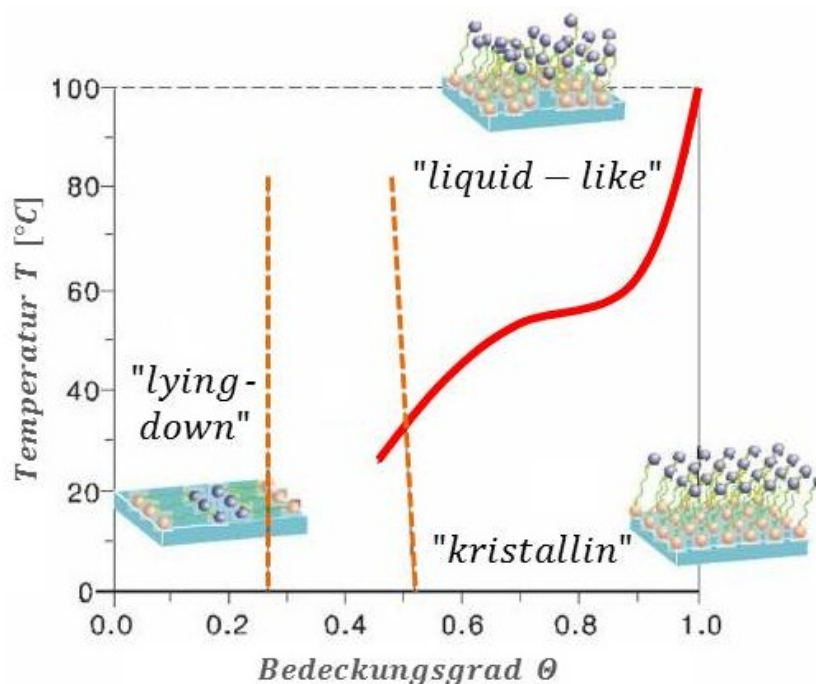
Man erkennt, dass bei einer Temperatur  $T = 298 \text{ K}$  ein positives Vorzeichen für die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G_{RS,ads}$  resultiert. Soll diese Reaktion dennoch spontan ablaufen, so muss ein entsprechender Betrag an Aktivierungsenergie  $E_{akt}$  aufgebracht werden. Messungen, die den Einfluss der Physisorption der Alkankette bei der Gesamtadsorption berücksichtigen, ergeben eine kettenlängenunabhängige Aktivierungsenergie  $E_{akt} = +28,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  [38] zur Überwindung der Energiebarriere für Chemisorption. Diese Diskrepanz zwischen  $\Delta G_{ads}$  und  $E_{akt}$  wird durch die sogenannte Elektrosorption erklärt.



Dabei sind zunächst Lösungsmittelmoleküle  $n(C_2H_6O)_{ads}$  auf der Oberfläche adsorbiert und müssen durch die Thiole  $RSH_{soln}$  verdrängt werden, bevor die eigentliche Adsorption  $RS_{ads}$  stattfinden kann. Somit verändert sich die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G_{ads}$  in Abhängigkeit der Kombination aus Lösungsmittel und Adsorbens.

$$\Delta G_{ads} = (\Delta G_{RS,ads} - \Delta G_{RSH,soln}) - n(\Delta G_{C_2H_6O,ads} - \Delta G_{C_2H_6O,soln})$$

Die notwendige Aktivierungsenergie  $E_{akt}$  wird kurzzeitig den thermischen Gitterschwingungen der Goldschicht  $\Delta H_{Gitter}$  entnommen. [25] Der gesamte Adsorptionsvorgang ist jedoch exotherm und man wird nach Ablauf der Reaktion eine Temperaturerhöhung registrieren, weshalb während des Versuchsablaufes ein Temperaturregler (*Peltier – Element*) angeschlossen sei.



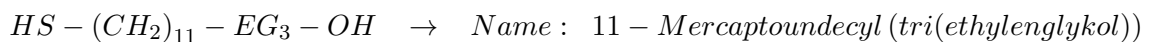
**Abb. 38:** Schematische Darstellung der verschiedenen Adsorptionsphasen für Thiole auf Goldoberflächen. [27]

Schichtbildungskinetik:

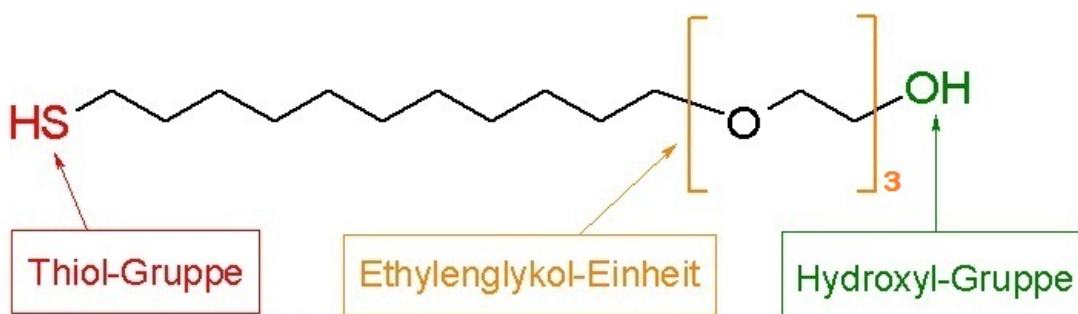
Die Schichtbildung unterteilt sich prinzipiell in zwei Schritte. Im ersten Schritt adsorbieren die Alkylthiole ungeordnet an der Metalloberfläche und im zweiten, langsameren Schritt richten sie sich innerhalb mehrerer Stunden an der Oberfläche aus. Dabei sind sie unterschiedlichen Wechselwirkungen und Kräften ausgesetzt, welche in Abb.36 dargestellt sind. Die Adsorption von Alkylthiolen aus der flüssigen Phase ist durch eine „Langmuir-Kinetik“ gekennzeichnet. Dabei ist die Reaktionsgeschwindigkeit kettenlängenabhängig und die Adsorption meistens nach einigen Minuten abgeschlossen. Die Solvatation des Thiols und die Wirkung des Lösungsmittels haben ebenfalls einen Einfluss auf den spontanen Adsorptionsvorgang. [27] [29] Auch die Anordnung innerhalb der Domänen wird durch das Lösungsmittel entscheidend beeinflusst, weil es neben der schwachen „Van-der-Waals-Wechselwirkung“ durch eine stark hydrophobe Wirkung für die Kristallisation der Kohlenwasserstoffketten ( $CH_3 - (CH_2)_n - R$ ) sorgt. [38] Die Kinetik zur Ordnung der Monolage bei hohen Bedeckungen kann durch Variation der funktionellen Gruppen angepasst werden. Fehlstellen innerhalb der Adsorbatschicht durchlaufen einen Reifungsprozess und koaleszieren letztendlich. [38]

Thiol-Spezifikation:

Bei der Auswahl der experimentellen Alkylthiole mussten sowohl wissenschaftliche-, als auch anwendungsbezogene Aspekte Berücksichtigung finden. Eine möglichst große Kettenlänge ist vorteilhaft und zusätzlich sollten auch die Schichtbildungsmechanismen bekannt sein. Einen solchen Kompromiss repräsentiert die nachfolgende Alkylthiol-Ausführung.



Dieses Thiol wird häufig als inerte Adsorbatschicht auf metallischen Oberflächen verwendet. [39] Deshalb eignet es sich hervorragend für vielfältige biologische SPR-Anwendungen. [40] Die Beständigkeit gegenüber Proteinen ist für alle erhältlichen Anzahlen an Ethylenglykol-Einheiten ( $-EG-$ ) gleichwertig. [41] Das Thiol besitzt eine Molekularmasse von  $M_{mol} = 336,53 \frac{g}{mol}$  und hat als Terminal eine funktionelle Hydroxyl-Gruppe ( $-OH$ ). Es ist mit einer Reinheit von  $> 95\%$  (NMR-Messung) beim Hersteller „ProChimia“ unter der Katalognummer: TH 001-m11.n3-x käuflich zu erwerben. Die mögliche Bestellmenge variiert in einem Bereich von 100 mg bis 1g. [42]



**Abb. 39:** Strukturformel des verwendeten Alkylthiols mit der Freeware „ISIS Draw“.

Aufgrund der polaren Eigenschaften dieses Alkylthiols ist es bereits im ebenfalls polaren Lösungsmittel Ethanol ( $C_2H_6O$ ) mit einer molaren Konzentration  $c_{Thiol} = 1 \text{ mM}$  gelöst und am Forschungsinstitut in ausreichender Menge vorhanden. Zur anschließenden Verwendung für die Kinetikmessungen sollten nun weitere Verdünnungen der Ausgangslösung vorgenommen werden.

#### 4.1.2 Sensorherstellung und Probenpräparation

Zur Anregung von Oberflächenplasmonen-Polaritonen und somit zur Detektion von Oberflächenzuständen im Nanometerbereich, benötigt man präzise gefertigte Substrate aus hochbrechendem LaSFN9<sup>®</sup>-Glas mit einem optischen Brechungsindex  $n_{LaSFN9} = 1,845$ . Diese Glasart ist ein Produkt der Schott-AG und wird im 3x1 Zoll-Format geliefert. Zur spektroskopischen Anwendung des vorhandenen Messaufbaus müssen die Substrate auf 1x1 Zoll zugeschnitten vorliegen. Anschließend ist es notwendig, die Substratoberflächen gründlich zu reinigen. Dazu stellt man die zugeschnittenen Substrate mit einer Pinzette in eine Färbebox und säubert diese zunächst mit destilliertem Wasser und Hellmanex 2%. Um eine schadhafte Verschmutzung der Oberfläche zu vermeiden, werden Nitril-Handschuhe getragen und die Pinzetten vorher mit einem Teflonband<sup>®</sup> umwickelt. Anschließend spült man die Substrate mehrmals mit deionisiertem Wasser, dem Milli-Q (El. Widerstand:  $R = 18,6 M\Omega$ ). Somit sind die groben Rückstände an den Oberflächen beseitigt. Um auch geringfügige Kontaminationen zu entfernen, wird die Färbebox mit den Substraten durch eine verdünnte Hellmanex-Lösung<sup>®</sup> befüllt und anschließend für mehrere Minuten in einem beheizbaren Ultraschallbad gereinigt. Nach diesem Reinigungsschritt sind die Oberflächen ausreichend von Schmutzpartikeln befreit. Es folgt ein erneuter Spülvorgang mit Milli-Q-Wasser und abschließender Befüllung der Färbebox durch Isopropanol ( $H_8C_3O$ ). Prinzipiell könnte man dafür auch das gesundheitsschädlichere Aceton ( $H_7C_3O$ ) verwenden. Um eine Fleckenbildung beim Trockenvorgang zu vermeiden, werden die Substrate aus der gefüllten Färbebox mit der Pinzette entnommen, mit reinem Stickstoff ( $N_2$ ) getrocknet und in einem sauberen Behälter aufbewahrt.



Abb. 40: Ultraschallbad zur Substratreinigung



Abb. 41: Verdampfungsanlage zur Sensorbeschichtung

Die Dünnschicht-Beschichtung der Glassubstrate wird mittels Verdampfungsanlage (Edwards FL400) durchgeführt (siehe Abb.41). Dabei besteht die Möglichkeit, bis zu acht gesäuberte Substrate gleichzeitig im Rezipienten zu platzieren. Nun kann man das Verdampfungsmaterial ( $Cr, Au$ ) mit einer Pinzette in eines der vorgesehenen „Wolfram-Schiffchen“ legen. Anschließend wird der Rezipient verschlossen und der eigentliche Beschichtungsvorgang bei einem Rezipientendruck  $p_R \leq 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$  gestartet. Bei diesem gerichteten Vorgang muss sichergestellt werden, dass die Bedampfungsatome, welche die Verdampfungsquelle verlassen, stoßfrei die Substratober-

fläche erreichen können. Dort bilden sich zunächst stabile Kondensationskeime, welche allmählich durch Agglomeration zu einer Schicht zusammenwachsen (vgl. „Schichtwachstumsmodell“). [43] Maßgebend für den stoßfreien Bedampfungsvorgang ist die mittlere freie Weglänge  $\bar{l}$  für Luft. Für einen Rezipienteninnendruck  $p_R = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$  ergibt sich eine mittlere freie Weglänge  $\bar{l}(p_R) \approx 13,3 \text{ m}$  für ein verdampftes Atom bis es mit einem weiteren Atom des Gasgemisches zusammenstößt. Die Verdampfung wird durch Anlegen einer elektrischen Spannung  $U$  an das „Wolfram-Schiffchen“ mit dem Schmelzgut eingeleitet. Dabei entsteht ein elektrischer Stromfluss  $I$ , welcher zu einer starken Erwärmung des Metalls führt. Aufgrund der hohen Temperaturen von  $T \geq 1200 \text{ K} \geq T_S$  wird das Verdampfungsmaterial aufgeschmolzen und es entsteht ein temperaturabhängiger Sättigungsdampfdruck  $p_S(T)$  oberhalb der Schmelzzone. Zur Bestimmung der Schichtdicke muss die momentane Schichtwachstumsrate elektronisch erfasst sein. Hierzu benutzt man einen Schwingquarz, der beim Bedampfungsvorgang mitbeschichtet und elektronisch auf Resonanzfrequenz  $f_0$  eingeregelt wird. Mit zunehmender Schichtdicke  $d_0$  nimmt auch die Masse auf dem Quarz  $m_{\text{Quarz}}$  proportional zu, was zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz  $\Delta f$  führt. Das Schichtdickenwachstum ist somit proportional zur Verschiebung der Resonanzfrequenz  $\Delta f$  und die Schichtwachstumsrate  $\dot{d}_0(t)$  kann durch elektronische Ableitung des Signales  $\dot{U}_S(t)$  nach der Zeit  $t$  (*Differentiatorschaltung*) ermittelt werden. Führt man den Tooling-Faktor  $TF$  für die geometrische Position des Schwingquarzes im Rezipienten ein, so wird Schichtdicke  $d_0 = \int \dot{d}_0(t) dt$  bei bekannter Materialdichte  $\rho$ , als Integration über die Beschichtungszeit  $t_B$  elektronisch ermittelt. [43]

$$d_0 \approx \frac{TF}{\rho} \cdot \int_0^{t_B} \dot{U}_S(t) dt$$

Zur Herstellung der Proben zur Plasmonenmikroskopie wird zunächst eine dünne Chrom-Schicht auf die Glassubstrate gedampft, welche als Adhäsionsschicht für die darauf folgende Goldschicht (siehe Abb.43) dient. Um eine hohe optische Kontrastverstärkung für die anschließenden Messungen zu erhalten, erweisen sich die nachfolgenden Werte als sinnvolle Parameter (siehe Tab.1). Nach der Beschichtung wird die Färbebox mit dem Lösungsmittel (*hier : reines Ethanol*) befüllt und die funktionellen Sensoren über eine längere Zeitspanne (*ca. 24 Stunden*) darin inkubiert.

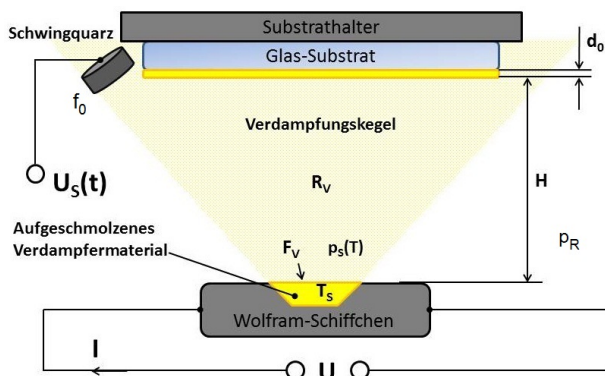


Abb. 42: Prinzipdarstellung eines Verdampfungsvorganges.

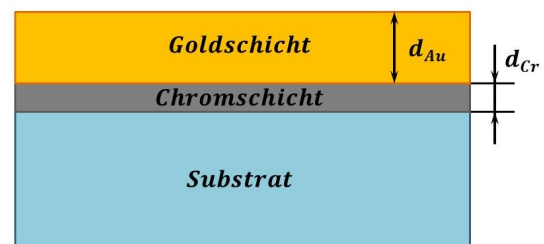


Abb. 43: Sensorsubstrat mit den aufgedampften Metallschichten (nicht maßstäblich)

Tab. 1: Sinnvolle Parameter für die metallischen Schichtwerkstoffe während eines Bedampfungsvorgangs. (siehe dazu Abb.43)

Material	Wachstumsrate $\dot{d}_0$ [ $\frac{\text{\AA}}{\text{s}}$ ]	Schichtdicke $d_0$ [nm]
Chrom (Cr)	0,1 ... 0,2	1,0 ... 2,0
Gold (Au)	2,0 ... 3,0	45,0 ... 50,0

### 4.2 Experimenteller Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau richtet sich nach der „Kretschmann-Konfiguration“, bei der eine Anregung von Oberflächenplasmonenresonanzen über ein hochbrechendes Koppelprisma ( $n_P = 1,845$ ) realisiert wird. Hierzu fällt eine Lichtwelle unter definiertem externen Einstrahlwinkel  $\theta_{ext}$  auf die Prismengrenzfläche. Aufgrund der unterschiedlichen optischen Eigenschaften  $\epsilon_r$  zwischen Umgebung und Prisma, stellt sich ein entsprechender interner Einstrahlwinkel  $\theta_{int}$  zum Grenzflächenlot der Prismenbasis ein (siehe Abb.44). Dort findet eine jeweilige Reflexion  $R_p$  statt, welche vom Detektor als Intensitätsverlauf  $I(\theta_{ext})$  aufgezeichnet wird.

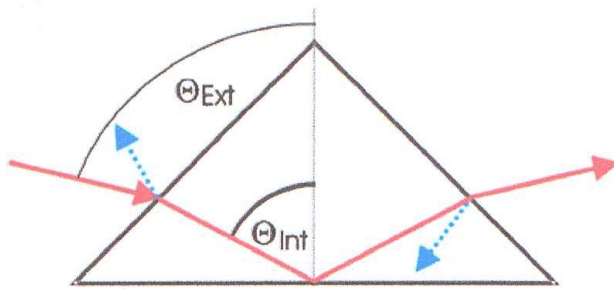


Abb. 44: Optischer Strahlengang am Koppelprismas [26]

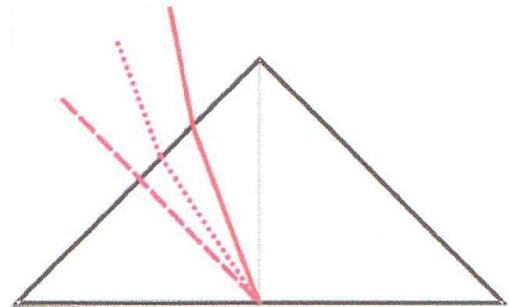


Abb. 45: Optische Lichtwellen unter verschiedenen Einstrahlwinkeln  $\theta_{ext}$  [26]

Als Grundlage für die nachfolgenden kinetischen Messungen soll das Setup für Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie (SPRS) dienen (siehe Abb.46). Dieses besteht allgemein aus zwei optischen Achsen, welche auf dem Probenhalter zusammengeführt sind. Durch variable Drehtische (Goniometer) können die beiden Achsen unabhängig voneinander verstellt werden. Die elektrische Ansteuerung erfolgt mit der internen Software „Wasplas“ (siehe Abschnitt 9.4.1).

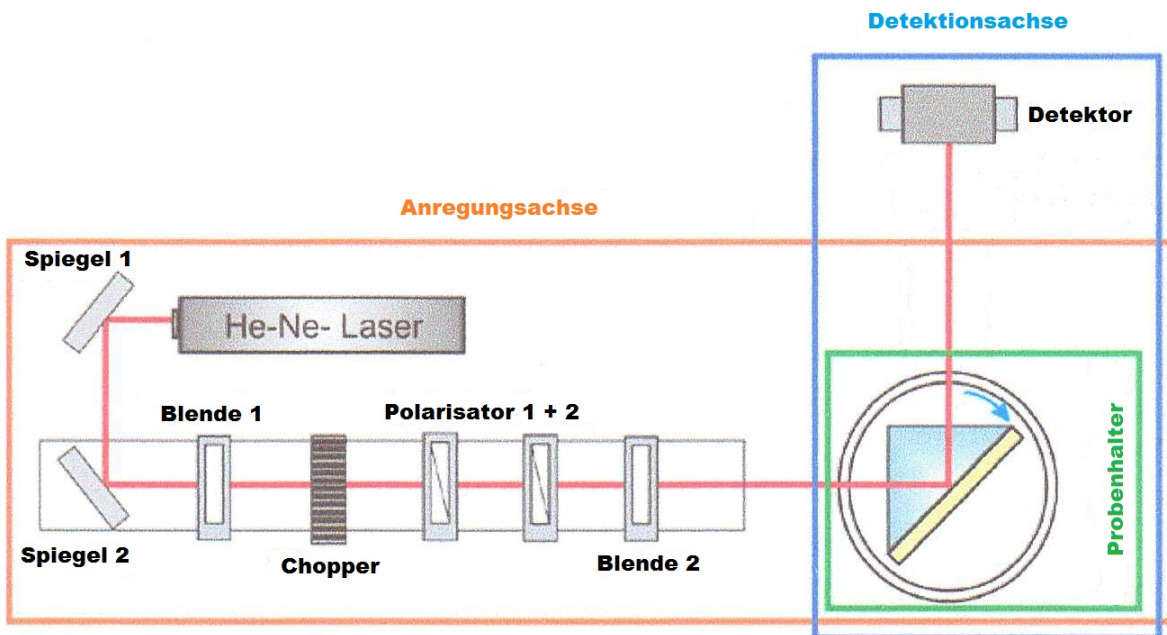
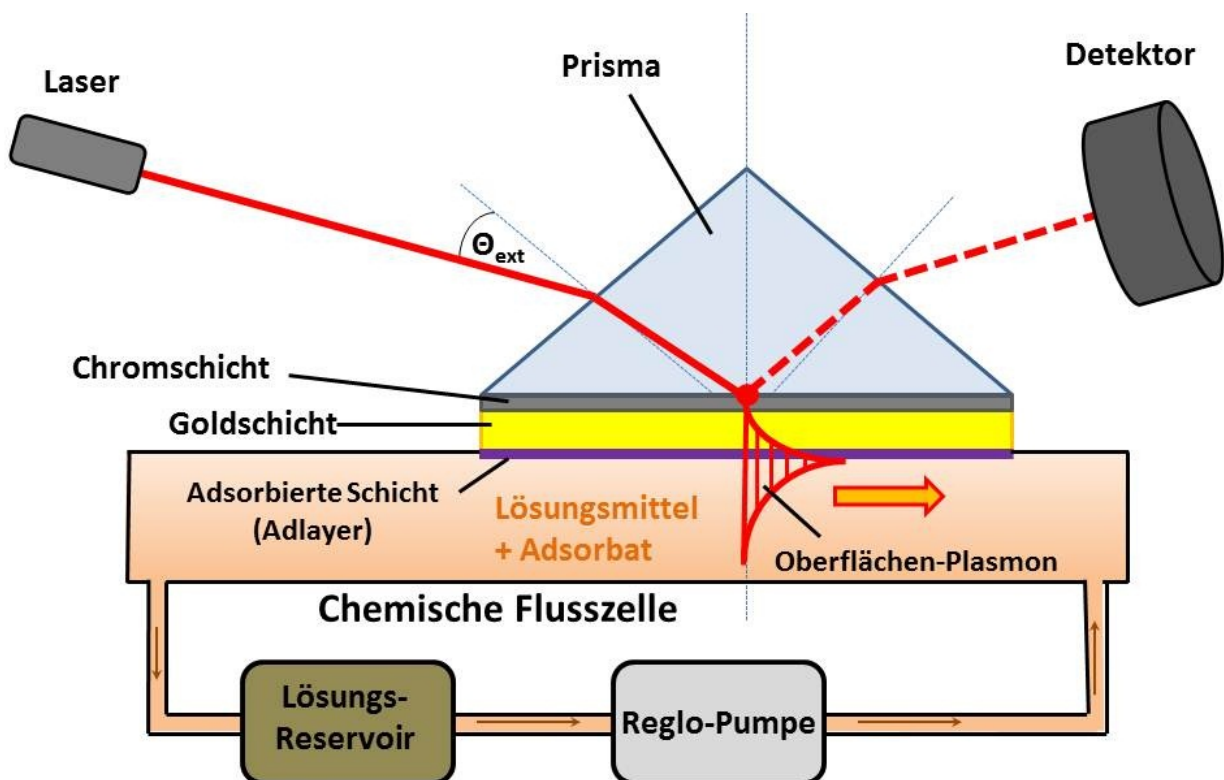


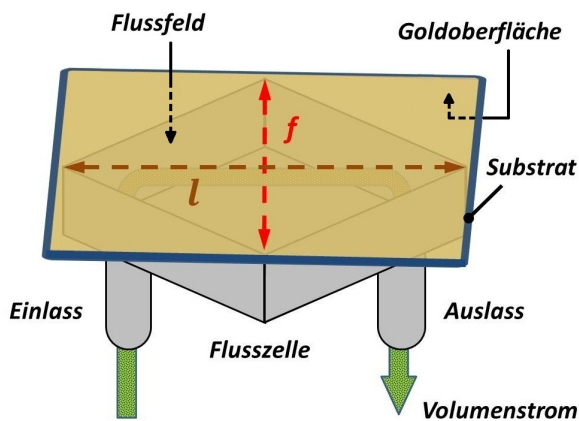
Abb. 46: Schematische Darstellung des optischen Aufbaus zur Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie [26]

Die optische Achse wird durch einen Helium-Neon-Laser (*JDS Uniphase 1125P*) festgelegt, welcher Wellenzüge einer mittleren Wellenlänge  $\lambda_L = 632,8 \pm 2 \text{ nm}$  und einer Leistung  $P_L = 5 \text{ mW}$  emittiert. Die Reduzierung der Freiheitsgrade des Laserstrahles erfolgt durch Führungsschienen, justierbare Spiegel und Lochblenden. Die notwendige transversal magnetische Polarisation (*TM*) und die Intensität  $I_0$  der Lichtwelle wird über Polarisatoren (*B. Halle, Löschung :  $10^5$* ) im Strahlengang eingestellt. Um elektromagnetische Störeinflüsse zu vermeiden, wird die Lichtwelle mit einem optischen Chopper (*EG & G Light Chopper Model 197*) moduliert und deren Frequenz  $f_{mod}$  anschließend durch einen Lock-In-Verstärker (*EG & G Instruments 7260 DSP*) detektiert. Der Sensor besteht aus dem beschichteten Glassubstrat und wird zur Anpassung der Brechungsindizes von Substrat  $n_S$  und Prisma  $n_P$  mit einem geeigneten Indexöl  $n_{\text{Öl}}$  auf die Prismenbasis gepresst. Dazu wird ein Prismenkoppler benutzt, welcher anschließend in eine Haltevorrichtung auf die elektrisch ansteuerbaren Goniometer geschoben wird. Die Ausrichtung der Drehachse erfolgt mit einem speziellen Justagewerkzeug, wobei sichergestellt werden muss, dass der Laserstrahl über den notwendigen Winkelbereich  $\Delta\theta_{ext}$  stets in der Probenmitte auftrifft und nicht über die Prismenbasis wandert (siehe Abb.45). Der Prismenhalter kann zusätzlich in allen drei Raumachsen ( $x, y, z$ ) verschoben werden. Um diesen optischen Aufbau zur Detektion von Adsorptionskinetiken aus der flüssigen Phase zu nutzen, muss das sogenannte „Liquid-handling“ hinzugefügt werden (siehe Abb.47). Zur Realisierung geringer Fördermengen ist eine Digital-Reglopumpe (*Ismatec, 4 – Kanal*) angeschlossen, welche über Teflonschläuche und Omnifit-Anschlüsse mit der chemischen Messzelle und einem Vorratsbehälter verbunden wird. Der Innendurchmesser  $d_i$  der Schläuche ist stets mit dem angezeigten Volumenstrom der Reglopumpe  $\dot{V}_{Pumpe}$  gekoppelt.

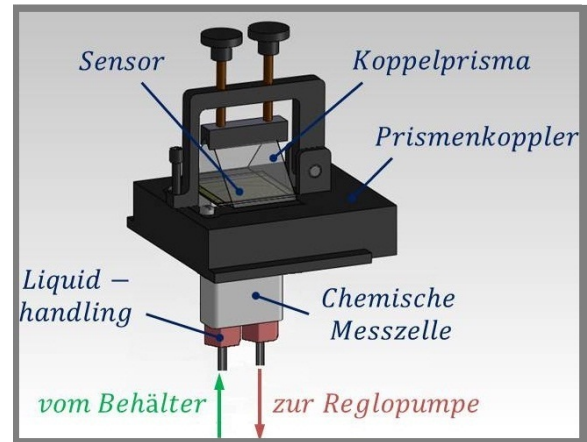


**Abb. 47:** Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Kinetikmessung aus der flüssigen Phase (gegen ein Lösungsmittel). Das *Liquid – handling* besteht aus der chemischen Messzelle, der Reglopumpe, einem Vorratsbehälter und entsprechenden Verbindungselementen. Wichtig: Die jeweiligen Komponenten müssen dabei inert gegenüber dem Lösungsmittel sein. Der vorliegende Volumenstrom  $\dot{V}_{Pumpe}$  ist mit dem Schlauchdurchmesser gekoppelt und durch eine entsprechende Pfeilrichtung gekennzeichnet.

### 4.2.1 Messzellegeometrie



(a) Schematische Darstellung der Messzelle



(b) Prismenkoppler mit chemischer Messzelle

**Abb. 48:** Darstellung der chemischen Messzelle zur Untersuchung von Adsorptionsvorgängen

Bei der geometrischen Betrachtung der chemischen Messzelle wird deutlich, dass die Adsorbensfläche in guter Übereinstimmung mit jener Grundfläche ist (siehe Abb.48a). Diese Grundfläche wird als rautenförmig betrachtet und ist durch einfache mathematische Beziehungen definiert. Zerlegt man die Raute in vier rechtwinklige Dreiecke, dann wird eine resultierende Rechteckfläche ersichtlich. Somit erhält man einen Bestimmungsausdruck für die Zellenfläche bzw. die belegbare Oberfläche des Adsorbens aus den Strecken  $l$  und  $f$  der Rautenform.

$$A_{Zelle} = \frac{l \cdot f}{2} \quad (48)$$

Als notwendige Messgrößen erhält man eine Zellenlänge  $l = 18,0 \text{ mm}$  und eine Zellenbreite  $f = 9,0 \text{ mm}$ . Einsetzen der erhaltenen Messwerte in Gl.48 liefert die geometrische Oberfläche  $A_{Zelle}$  des Adsorbens.

$$A_{Zelle} \approx \frac{18 \text{ mm} \cdot 9 \text{ mm}}{2} \approx 81,0 \text{ mm}^2$$

Das mittlere Flüssigkeitsvolumen  $V_{Zelle}$  erhält man aufgrund der konstanten Kanalhöhe des Flussfeldes (engl. : *Flowfield*) aus dem Produkt von Grundfläche  $A_{Zelle}$  und der Kanalhöhe  $h_{Zelle}$ .

$$V_{Zelle} = A_{Zelle} \cdot h_{Zelle} \quad (49)$$

Die Zellenhöhe sollte konstruktionsbedingt  $h_{Zelle} \approx 100 \text{ }\mu\text{m}$  betragen, allerdings ist dieser Wert mit einer größeren Herstellungstoleranz  $\Delta h_{Zelle}$  behaftet und kann nur indirekt kontrolliert werden. Setzt man die notwendigen Werte in Gl.49 ein, so erhält man das Zellvolumen  $V_{Zelle}$ . Hierbei handelt es sich um die permanente Menge an Lösungsmittel innerhalb der chemischen Messzelle.

$$V_{Zelle} \approx 81,0 \text{ mm}^2 \cdot 0,1 \text{ mm} \approx 8,1 \text{ mm}^3 \cong 8,1 \text{ }\mu\text{l}$$



#### 4.2.2 Adsorbaten-Konzentration zur Ausbildung einer geschlossenen Monolage

Die Berechnung dieser Stoffmengenkonzentration erfordert die Kenntnis der Teilchendichte an Alkylthiolen auf polykristallinen Goldoberflächen. AFM-Messungen<sup>1</sup> ergeben ein Areal  $A_{\text{Schwefel}} = 21,4 \text{ \AA}^2$ , welches jedes Schwefelatom der Mercapto-Gruppe auf der Goldoberfläche einnimmt. [36] [37] Die Oberflächenbelegungsichte für die adsorbierte Monoschicht ergibt sich demnach zu  $\check{n}_{\text{mono}} = (21,4 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2)^{-1} \approx 4,67 \cdot 10^{18} \frac{1}{\text{m}^2}$ . Die Geometrie der Messzelle liefert eine Kanalhöhe von  $h_{\text{Zelle}} = 10^{-4} \text{ m}$ . Unter Verwendung von Gl.24 berechnet man die notwendige Stoffmengenkonzentration zur Ausbildung einer Monolage.

$$c_{\text{mono}}(\text{Thiol}) \approx \frac{4,67 \cdot 10^{18} \frac{1}{\text{m}^2}}{6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} \cdot 10^{-4} \text{ m}} \approx 0,08 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \cong 80 \mu\text{M}$$

Für alle Stoffmengenkonzentrationen geringer als  $c_{\text{mono}}(\text{Thiol})$ , kommt es nicht zur Ausbildung einer geschlossenen Monoschicht.

#### 4.3 Theoretische Schichtdicke des Monolayers

Die mittlere Schichtdicke des Thiol-Monolayers  $d_{\text{mono}}(\text{Thiol})$  soll aufgrund der veränderlichen optischen Eigenschaften mittels spezifischer Massenbelegungsichte abgeschätzt werden. Als Subphase wird das Lösungsmittel Ethanol mit einem Brechungsindex  $n_c = 1,356$  angenommen, was aus eigenen SPR-Messungen hervorgeht. Es handelt sich dabei um die refraktiven Eigenschaften des Lösungsmittels als Bulkmaterial. Zusätzlich wird das refraktive Indexinkrement  $dn/dc$  gelöster Alkylthiole benötigt, welches für verschiedene Stoffe tabelliert ist. [29] Für Kohlenwasserstoffe mit substituierten Mercapto-Gruppen entnimmt man  $(dn/dc)_{\text{Thiol}} \approx 0,180 \frac{\text{ml}}{\text{g}}$ . Des weiteren beträgt das Molekulargewicht des Alkylthiols  $M_{\text{mol}}(\text{Thiol}) = 336,85 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ . [42] Die Massenbelegungsichte  $\Gamma_{\text{Thiol}}$  bezieht sich auf eine Monolage mit Molekülen, weshalb die Belegungsichte  $\check{n}_{\text{mono}}(\text{Thiol})$  für eine Monoschicht bekannt sein muss. Durch AFM-Messungen kann man diese Massenbelegungsichte zu  $\check{n}_{\text{mono}}(\text{Thiol}) = 4,67 \cdot 10^{18} \frac{1}{\text{m}^2}$  bestimmen. [36] Als letzte Kenngröße sei der optische Brechungsindex der Monolage mit  $n_{\text{Thiol}} \approx 1,500$  angegeben. [35] Eine theoretische Einschätzung über die Schichtdicke des „Self-Assembled-Monolayers“ soll mittels Gl.27 erfolgen.

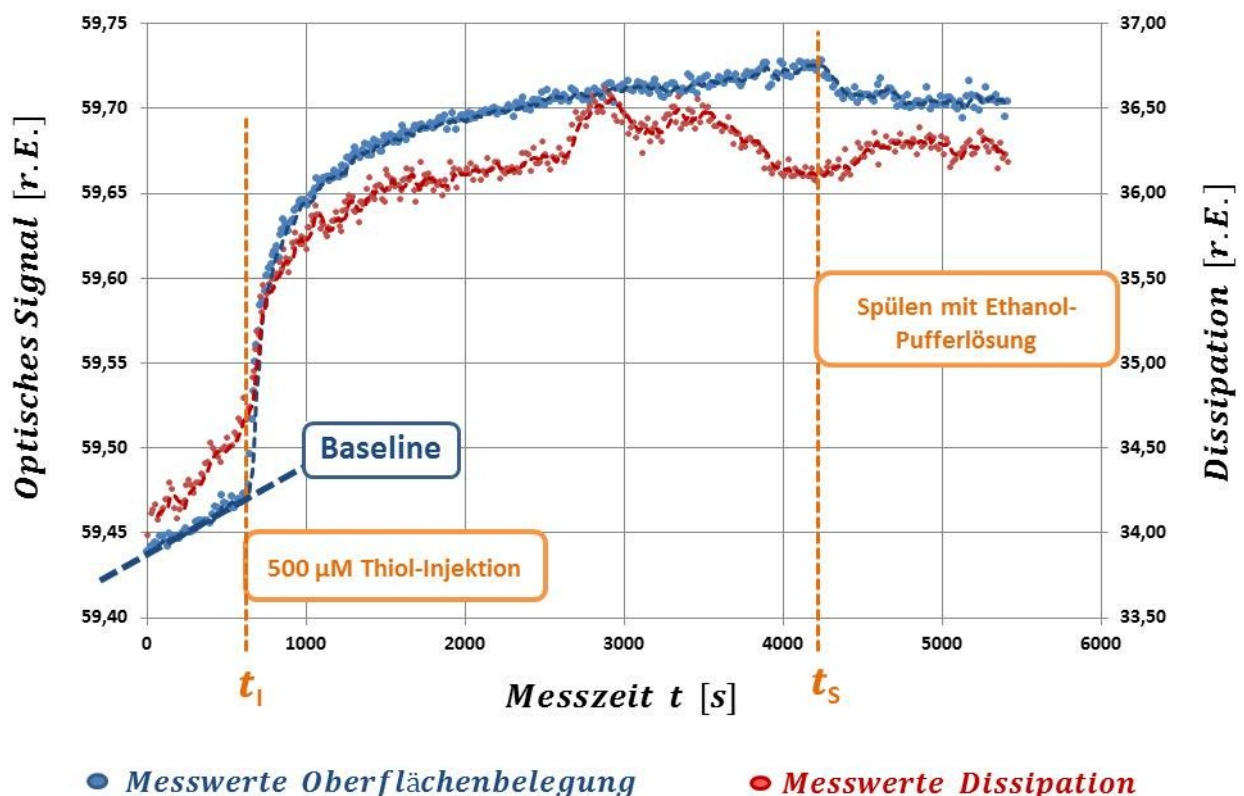
$$d_{\text{mono}}(\text{Thiol}) \approx \frac{4,67 \cdot 10^{18} \frac{1}{\text{m}^2} \cdot 336,85 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \cdot 0,180 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}}{6,022 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} \cdot (1,500 - 1,356)} \approx 3,27 \text{ nm} \quad (50)$$

#### 4.4 Aufzeichnung von Adsorptionsverläufen mittels SPR - Optik

Bei der Benutzung des SPR-Setups sollte man zunächst den Laser einschalten und einige Minuten abwarten, sodass sich die Intensität der emittierten Wellenzüge stabilisieren kann. Während dieser Wartezeit bietet es sich an, alle Schlauchverbindungen und Omnifit-Anschlüsse gründlich unter Milli-Q-Wasser zu reinigen und anschließend mit Stickstoff ( $N_2$ ) zu trocknen. Weiterhin wird die Reglopumpe saugend im Ausstoßbereich betrieben, um Kontaminationen des Lösungsmittels zu vermeiden. Im nächsten Schritt wird das im Lösungsmittel inkubierte Sensorsubstrat mit einer gereinigten Pinzette aus der Färbebox entnommen und mit der beschichteten Seite auf der Teflon-Messzelle platziert. Anschließend wird ein geeignetes Indexöl auf das Glassubstrat getropft und

<sup>1</sup> Atomic Force Microscopy

das Koppelprisma vorsichtig aufgedrückt. Zuletzt ist der Sicherungsbügel zu schließen und der Prismenkoppler in die vorgesehene Haltevorrichtung auf dem Drehtisch (*Goniometer*) zu schieben. Nun kann die chemische Messzelle über Schlauchverbindungen und Omnifit-Anschlüsse an die Reglopumpe angeschlossen und einige Minuten mit dem vorgesehenen Lösungsmittel gespült werden. Die jeweiligen Fluide/Lösungen sind in kleinen Behältern auf der vorgesehenen Abstellfläche zu platzieren. Vor jeder Messung sollte man den Referenzwinkel registrieren, um diesen anschließend auf die Messergebnisse zu beziehen. Im nächsten Schritt muss die „Baseline“ für die Adsorptionskinetik festgestellt und aufgezeichnet werden. Diese repräsentiert die optischen Eigenschaften des reinen Lösungsmittels als Subphase. Nach kurzer Wartezeit kann nun zum Zeitpunkt  $t = t_I$  die Injektion des gelösten Adsorbaten erfolgen. Ist der Adsorbat hinzugegeben, so beginnt der eigentliche Adsorptionsvorgang und ein entsprechender Kurvenverlauf stellt sich ein (siehe Abb.49). Es ist festzustellen, dass sich mit zunehmender Zeitdauer  $t = t_S$  Sättigungseffekte zeigen, welche die ansteigende Oberflächenbelegung beschreiben. Wird keine sichtliche Erhöhung des Bedeckungsgrades registriert, dann ist die Adsorptionsrate so stark abgesunken, dass von einer maximalen Oberflächenbelegung auszugehen ist. Zu diesem Zeitpunkt wird mit einem Puffer des eingesetzten Lösungsmittels gespült, um physisorbierte Teilchen von der Oberfläche zu entfernen und lediglich die chemisorbierte Bedeckung zu detektieren. Sofern keine Mehrfachbelegung angestrebt wird, ist die Messung mit dem erneuten Erreichen eines Gleichgewichtszustandes beendet.



**Abb. 49:** Zeitliche Darstellung eines Adsorptionsvorgangs von Alkylthiolen auf einer polykristallinen Goldoberfläche. Der Offset ergibt sich aus der Messung gegen das Lösungsmittel als Subphase. Die Zugabe des Adsorbaten erfolgt zum Zeitpunkt  $t = t_I$  und der Spülvorgang mit der gepufferten Subphase geschieht bei  $t = t_S$ . Das Alkylthiol ist in einer Stoffmengenkonzentration  $c_{Thiol} = 500 \mu M$  in reinem Ethanol ( $C_2H_6O$ ) gelöst.

## 4.5 Bestimmung der Schichtparameter des Monolayers

### 4.5.1 Darstellung der Schichtbildungskinetiken

Die Bestimmung der Schichtdicke soll aus den optischen Eigenschaften des Schichtmodells erfolgen, welche auf die vorliegenden Messkurven übertragen werden. Man unterscheidet zwei typische Modi der Kinetikmessung. Beide Messmethoden legen das Prinzip der Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie (*SPRS*) zugrunde und sollen zur Vermessung zeitabhängiger Schichtdicken  $d_{\text{Schicht}}(t)$  dienen. Anschließend sei ein zusätzliches Verfahren vorgestellt, welches auf der Oberflächenplasmonenresonanz-Mikroskopie (*SPRM*) basiert. Dabei handelt es sich um eine orts aufgelöste Imaging-Methode, welche die Eigenschaften der evaneszenten Optik nutzt. Ein abschließender Vergleich soll die charakteristischen Eigenschaften der Messmodi aufzeigen.

#### 1.) Kinetikmessung durch Minimumsverfolgung

Die Abscheidung eines dünnen Filmes führt zu einer kontinuierlichen Veränderung des Plasmonenresonanzwinkels  $\theta_{\text{SPR}}(t)$ , welcher in zeitlichem Verlauf  $t$  registriert und aufgezeichnet wird. Aufgrund des numerischen Funktionsverlaufes  $R_p(\theta)$  für Oberflächenplasmonenresonanz (SPR) in Reflexion, wird der Minimumbereich durch einen parabolischen Verlauf genähert. Dabei erweist sich die Scheitelpunktform einer Parabel als günstige Ausgangsbasis (siehe Gl.51).

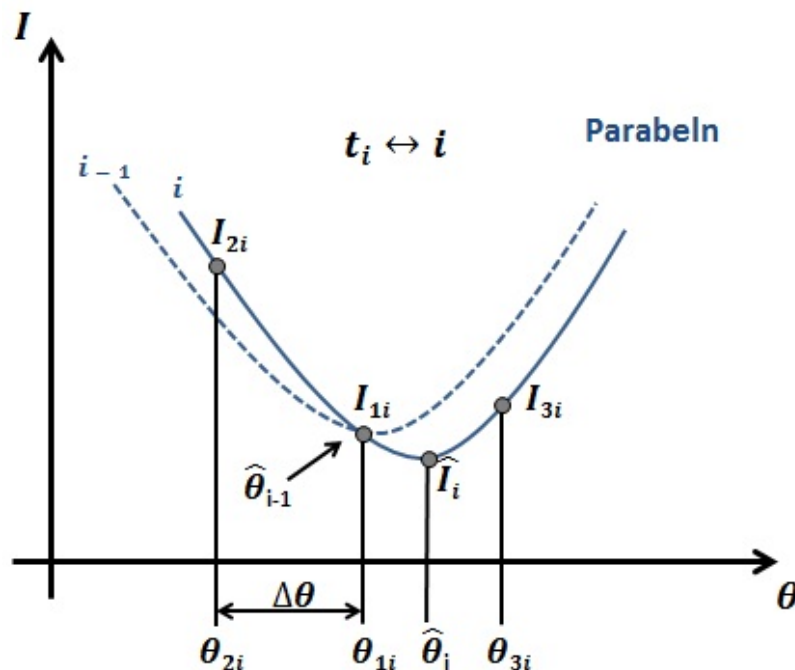


Abb. 50: Prinzipdarstellung zur Messung mittels Minimumsverfolgung („Minimum – Tracking“)

$$I - \hat{I} = a \cdot (\theta - \hat{\theta})^2 \quad (51)$$

Es ist erkennbar, dass ein Gleichungssystem mit drei unbekannt Variablen vorliegt, welches durch selbige Anzahl linear unabhängiger Gleichungen gelöst wird.

$$\underbrace{3 \text{ unbekannt Variablen}}_{a, \hat{\theta}, \hat{I}} \mapsto 3 \text{ unabhängige Gleichungen}$$

Diese drei unabhängigen Gleichungen gehen aus drei verschiedenen Messpunkten hervor, wenn die erhaltenen Messwerte formell in die Gleichungen eingesetzt werden (siehe Gl.52-54). Dies führt zur sukzessiven Reduzierung der Freiheitsgrade mit jedem aufgezeichneten Messwert.

$$I : I_{1i} - \hat{I}_i = a_i \cdot (\theta_{1i} - \hat{\theta}_i)^2 \quad (52)$$

$$II : I_{2i} - \hat{I}_i = a_i \cdot (\theta_{2i} - \hat{\theta}_i)^2 \quad (53)$$

$$III : I_{3i} - \hat{I}_i = a_i \cdot (\theta_{3i} - \hat{\theta}_i)^2 \quad (54)$$

Bestimmung der Minimumsposition (Resonanzwinkel):

Zur Lösung des Gleichungssystems, werden jeweils zwei Gleichungen subtrahiert (siehe Gl.55 und 56) und nach der Konstanten  $a_i$  umgestellt. Anschließend führt Gleichsetzen beider Ausdrücke zu einer Gleichung, welche als unbekannte Größe nur den parabolisch genäherten Resonanzwinkel  $\hat{\theta}_i \approx \theta_{SPR_i}$  enthält (Gl.57).

$$IV = I - II : I_{1i} - I_{2i} = a_i \cdot \left( (\theta_{1i} - \hat{\theta}_i)^2 - (\theta_{2i} - \hat{\theta}_i)^2 \right) \quad (55)$$

$$\hookrightarrow a_i = \frac{I_{1i} - I_{2i}}{(\theta_{1i} - \hat{\theta}_i)^2 - (\theta_{2i} - \hat{\theta}_i)^2}$$

$$V = II - III : I_{2i} - I_{3i} = a_i \cdot \left( (\theta_{2i} - \hat{\theta}_i)^2 - (\theta_{3i} - \hat{\theta}_i)^2 \right) \quad (56)$$

$$\hookrightarrow a_i = \frac{I_{2i} - I_{3i}}{(\theta_{2i} - \hat{\theta}_i)^2 - (\theta_{3i} - \hat{\theta}_i)^2}$$

$$IV = V : \Rightarrow \frac{I_{1i} - I_{2i}}{(\theta_{1i} - \hat{\theta}_i)^2 - (\theta_{2i} - \hat{\theta}_i)^2} \equiv \frac{I_{2i} - I_{3i}}{(\theta_{2i} - \hat{\theta}_i)^2 - (\theta_{3i} - \hat{\theta}_i)^2}$$

$$\hookrightarrow \hat{\theta}_i = \frac{1}{2} \cdot \frac{\theta_{1i}^2 - \theta_{2i}^2 + \frac{I_{1i} - I_{2i}}{I_{2i} - I_{3i}} \cdot (\theta_{3i}^2 - \theta_{2i}^2)}{\theta_{1i} - \theta_{2i} + \frac{I_{1i} - I_{2i}}{I_{2i} - I_{3i}} \cdot (\theta_{3i} - \theta_{2i})} \quad (57)$$

Die Lage der Messwinkel  $\theta_i$  zueinander ist nicht willkürlich, sondern vielmehr über die gewählte Schrittweite  $\Delta\theta$  zur vorherigen Minimumsposition  $\hat{\theta}_{i-1}$  beschrieben.

$$\theta_{2i} = \theta_{1i} - \Delta\theta = \hat{\theta}_{i-1} - \Delta\theta \quad (58)$$

$$\theta_{3i} = \theta_{1i} + \Delta\theta = \hat{\theta}_{i-1} + \Delta\theta \quad (59)$$

Einsetzen der beiden Ausdrücke für die Schrittweite (Gl.58 und 59) in den Näherungsausdruck für die Minimumsposition (Gl.57) liefert eine Gleichung, welche nur von der vorherigen Minimumsposition  $\hat{\theta}_{i-1}$ , der gewählten Schrittweite  $\Delta\theta$  und den mittels Detektorsignal gemessenen Intensitäten  $I_i$  abhängt (siehe Gl.60).

$$\begin{aligned}\hat{\theta}_i &= \frac{1}{2} \cdot \frac{\hat{\theta}_{i-1}^2 - (\hat{\theta}_{i-1} - \Delta\theta)^2 + \frac{I_{1i} - I_{2i}}{I_{2i} - I_{3i}} \cdot \left( (\hat{\theta}_{i-1} + \Delta\theta)^2 - (\hat{\theta}_{i-1} - \Delta\theta)^2 \right)}{\hat{\theta}_{i-1} - (\hat{\theta}_{i-1} - \Delta\theta) + \frac{I_{1i} - I_{2i}}{I_{2i} - I_{3i}} \cdot (\hat{\theta}_{i-1} + \Delta\theta - (\hat{\theta}_{i-1} - \Delta\theta))} \\ &= \hat{\theta}_{i-1} + \frac{\Delta\theta}{4 \cdot \frac{I_{2i} - I_{1i}}{I_{2i} - I_{3i}} + 2}\end{aligned}\quad (60)$$

Anhand von Gl.60 zeigt sich, dass die Minimumsposition  $\hat{\theta}_i$  als Ausgangsbasis die vorherige Minimumsposition  $\hat{\theta}_{i-1}$  benutzt. Abhängig davon wird die neue Position um den Quotienten aus Schrittweite  $\Delta\theta$  und dem Verhältnis der Intensitätsdifferenzen  $\Delta I_i$  verschoben. Da die Intensität  $I_{1i}$  im Minimum stets am geringsten ist, wird die Differenz aus  $I_{2i} - I_{1i}$  immer positive Werte annehmen. Dies bedeutet, dass die Verschieberichtung allein durch das Vorzeichen von  $I_{2i} - I_{3i}$  bestimmt wird. Falls  $I_{2i}$  größer als  $I_{3i}$  gemessen wird, dann muss die Parabel nach rechts verschoben sein, andernfalls nach links (siehe Abb.50)!

#### Bestimmung der Konstanten:

Bei der Konstanten  $a_i$  handelt es sich um den Öffnungskoeffizienten der Parabel, welcher ein Maß für die Steilheit der Flanken darstellt. Da die Parabel nach oben geöffnet sein muss, darf der Koeffizient nur positive Werte annehmen. Zur Berechnung ziehen wir als unabhängige Basis die Differenz aus Gl.52 und Gl.54 heran. Die neue Gleichung wird anschließend nach dem Koeffizienten  $a_i$  umgestellt und entsprechende Ausdrücke für die Winkel substituiert (siehe Gl.61).

$$\begin{aligned}I - III : I_{1i} - I_{3i} &= a_i \cdot (\theta_{1i}^2 - \theta_{3i}^2 + 2 \cdot (\theta_{3i} - \theta_{1i}) \cdot \hat{\theta}_i) \\ \hookrightarrow a_i &= \frac{I_{1i} - I_{3i}}{\theta_{1i}^2 - \theta_{3i}^2 + 2 \cdot (\theta_{3i} - \theta_{1i}) \cdot \hat{\theta}_i} \\ &= \frac{I_{1i} - I_{3i}}{\hat{\theta}_{i-1}^2 - (\hat{\theta}_{i-1} + \Delta\theta)^2 + 2 \cdot (\hat{\theta}_{i-1} - \hat{\theta}_{i-1} + \Delta\theta) \cdot \left( \hat{\theta}_{i-1} + \frac{\Delta\theta}{4 \cdot \frac{I_{2i} - I_{1i}}{I_{2i} - I_{3i}} + 2} \right)} \\ &= \frac{I_{3i} - I_{1i}}{\Delta\theta^2 \cdot \left( 2 - \frac{1}{2 \cdot \left| \frac{I_{2i} - I_{1i}}{I_{2i} - I_{3i}} \right| - 1} \right)}\end{aligned}\quad (61)$$

#### Anmerkung:

Je steiler der Parabelverlauf ist, desto präziser wird das Minimum ermittelt. Demnach steht der Wert der Konstanten  $a_i$  für eine Messgenauigkeit im entsprechenden Messpunkt  $i$ .

Bestimmung des Intensitätswertes im Minimum:

Der Intensitätswert im neuen Minimum  $\hat{I}_i$  repräsentiert die Reflexionseigenschaften im Messpunkt  $i$  und ist somit ein Maß für die Dissipation des Schichtsystems zum Zeitpunkt  $t_i$ . Als Dissipation wird der Ordnungszustand eines vorliegenden Systems verstanden. Zur Bestimmung des Intensitätsminimums kann man zunächst eine beliebige Ausgangsgleichung (Gl. 52-54) heranziehen.

$$\begin{aligned}
 I : \hat{I}_i &= I_{1i} - a_i \cdot (\theta_{1i} - \hat{\theta}_i)^2 \\
 &= I_{1i} - \frac{I_{3i} - I_{1i}}{\Delta\theta^2 \cdot \left(2 + \frac{1}{2 \cdot \frac{I_{2i} - I_{1i}}{I_{2i} - I_{3i}}}\right)} \cdot \left(\hat{\theta}_{i-1} - \left(\hat{\theta}_{i-1} + \frac{\Delta\theta}{4 \cdot \frac{I_{2i} - I_{1i}}{I_{2i} - I_{3i}} + 2}\right)\right)^2 \\
 &= I_{1i} \cdot \left(1 + \frac{1}{8} \cdot \frac{\frac{I_{3i}}{I_{1i}}}{\left(1 - \frac{I_{2i} - I_{1i}}{I_{2i} - I_{3i}}\right)^2}\right)
 \end{aligned}$$

Anmerkung:

Der Intensitätswert  $\hat{I}_i$  ist wie erwartet, unabhängig von der gewählten Schrittweite  $\Delta\theta$ . Als Ausgangsbasis wird der erste Messwert  $I_{1i}$  im vorherigen Minimum  $\theta_{1i} \equiv \hat{\theta}_{i-1}$  herangezogen, welcher dann mit einem intensitätsabhängigen Faktor multipliziert wird.

Bestimmung der Kalibrierkurve für die Schichtdicke:

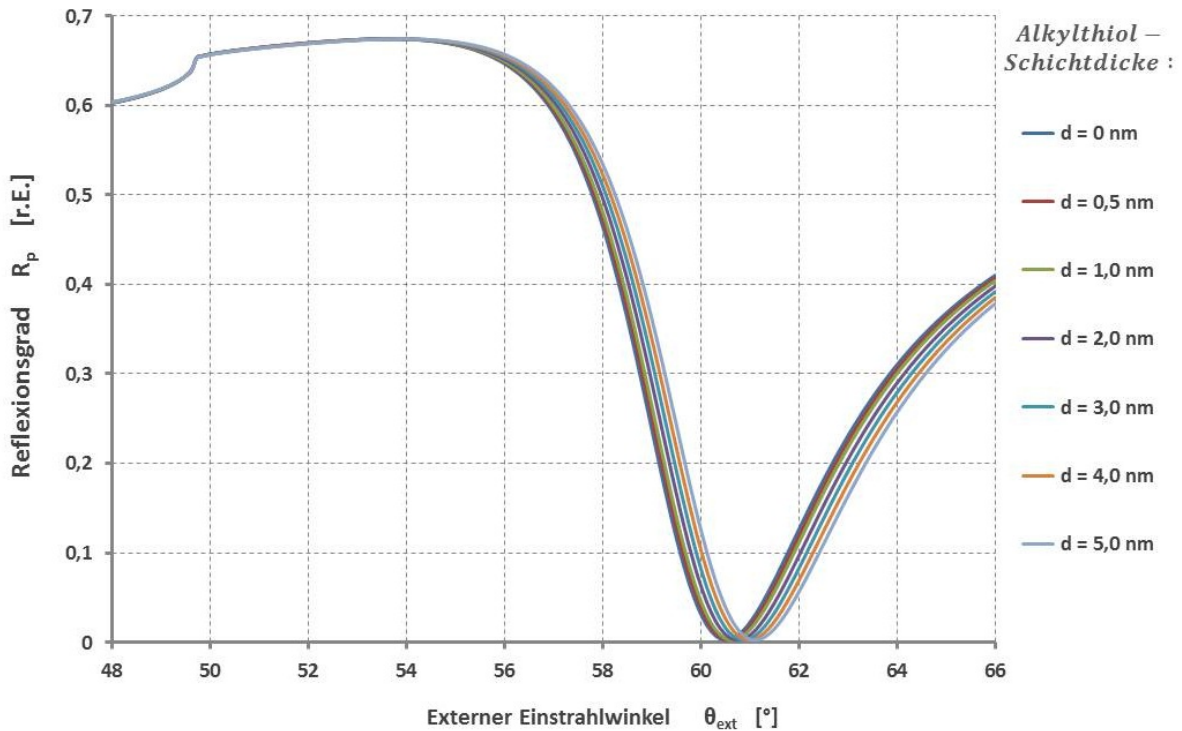
Bei geringen Verschiebungen des Plasmonenresonanzwinkels  $\Delta\theta_{SPR} \leq 1^\circ$ , kann man die Minimumsposition  $\theta_{SPR}$  als eine lineare Funktion der Schichtdicke  $d_{Thiol}$  darstellen. [26]

$$d_{Thiol} \propto \Delta\theta_{SPR}$$

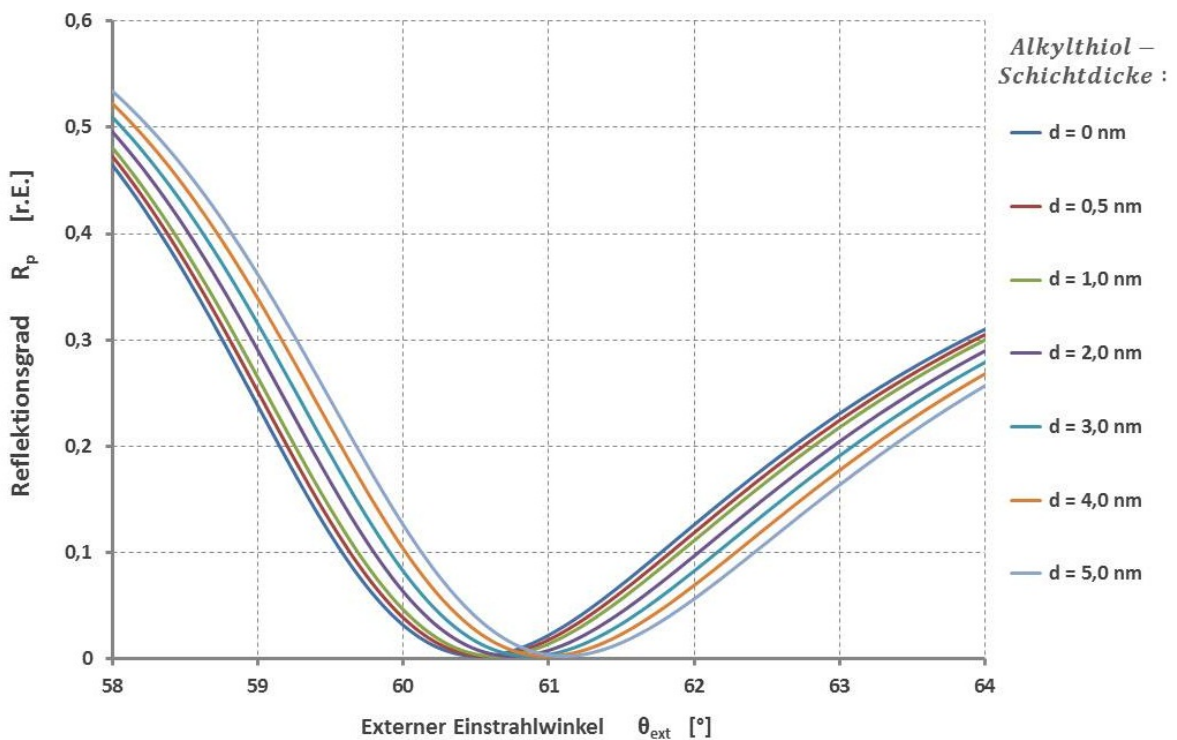
Diese lineare Abhängigkeit soll für Kinetikmessungen mittels Minimumsverfolgung (Tracking) ausgenutzt werden. Die Verschiebung des Minimumwinkels  $\theta_{SPR,i}$  wird somit direkt ins Verhältnis zur Schichtdicke  $d_{Thiol,i}$  im Messpunkt  $i$  zum Zeitpunkt  $t_i$  gesetzt. [26]

**Tab. 2:** Schichtparameter zur Simulation der notwendigen Reflexionskurven  $R_p(\theta_{ext})$  mittels „Transfermatrix-Algorithmus“. [26]

Schicht – Nr. :	Material	Schichtdicke $d$ [nm]	$\Re\{\epsilon_r\} = \epsilon'_r$	$\Im\{\epsilon_r\} = \epsilon''_r$
1	LaSFN9	0	3,404	0
2	Chrom	1,5	-6,3	18
3	Gold	47	-12,3	1,3
4	Thiol	0...5	2,250	0
5	Ethanol	0	1,853	0



(a) Übersichtsdarstellung der Oberflächenplasmonenresonanzkurven



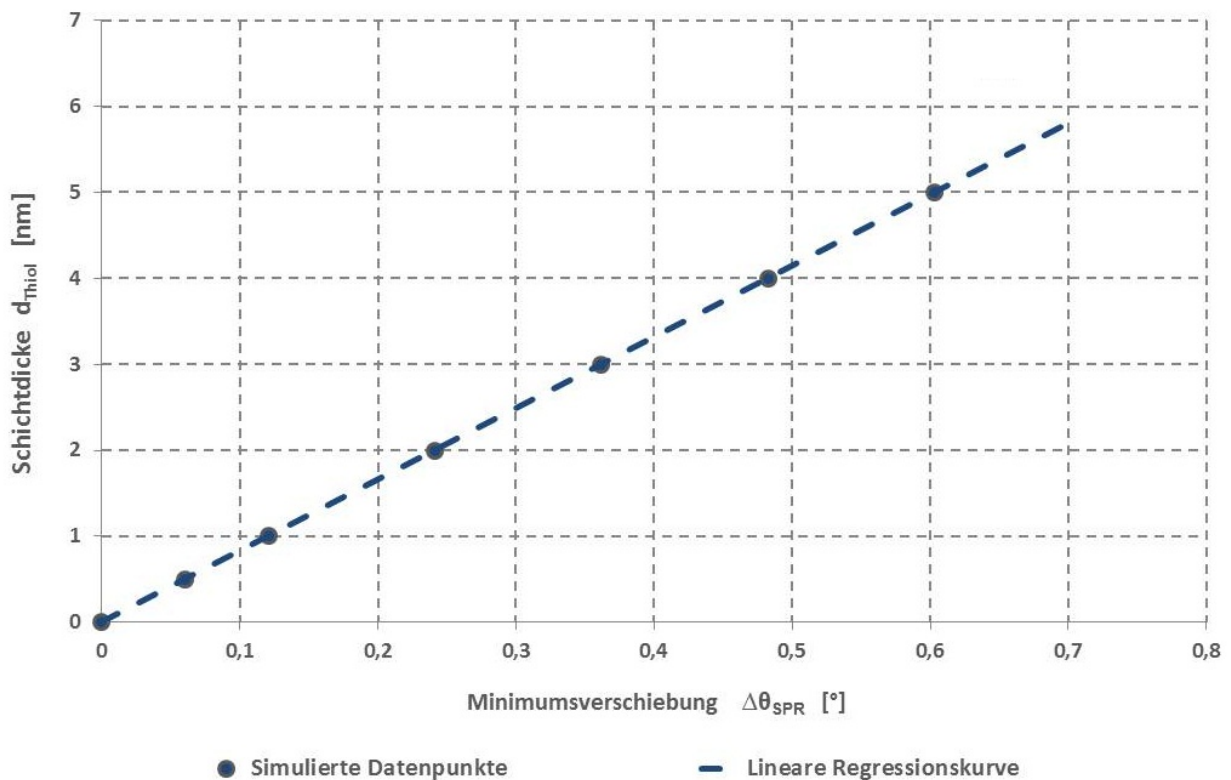
(b) Vergrößerte Darstellung im Bereich des Resonanzminimums  $\theta_{SPR}$

**Abb. 51:** Simulation von Reflexionskurven  $R_p(\theta_{ext})$  mittels Transfermatrix-Algorithmus (siehe Gl.14) für verschiedene Einstrahlwinkel  $\theta_{ext}$  unter Verwendung des Lösungsmittels „Ethanol“ als Subphase

Die Berechnungsgrundlage bilden Simulationskurven  $R_p(\theta_{ext})$  gegen das Lösungsmittel als Subphase (siehe Abb.51). Die verschiedenen Schichtparameter zur Simulation sind in Tab.2 aufgelistet. Nur den beiden metallischen Schichten wird ein imaginärer Anteil  $\Im\{\epsilon_r\}$  der komplexen,

dielektrischen Funktion zugeschrieben. Tatsächlich weisen auch alle anderen Schichten geringfügige dissipative Eigenschaften  $\kappa = f(\epsilon_r'')$  auf, die zunächst unberücksichtigt bleiben. Exportiert man nun die simulierten Daten für den Reflexionsgrad  $R_p(\theta_{ext})$  und betrachtet die Position für Oberflächenplasmonenresonanz  $\theta_{SPR}$ , so lässt sich für die Schichtdicke  $d_{Thiol}$  bei kleinen Winkelverschiebungen  $\Delta\theta_{SPR}$  ein linearer Verlauf interpolieren (siehe Abb.52). [26]

$$d_{Thiol}(\Delta\theta_{SPR}) \approx \frac{\Delta\theta_{SPR}}{0,115^\circ} \text{ nm} \quad (62)$$



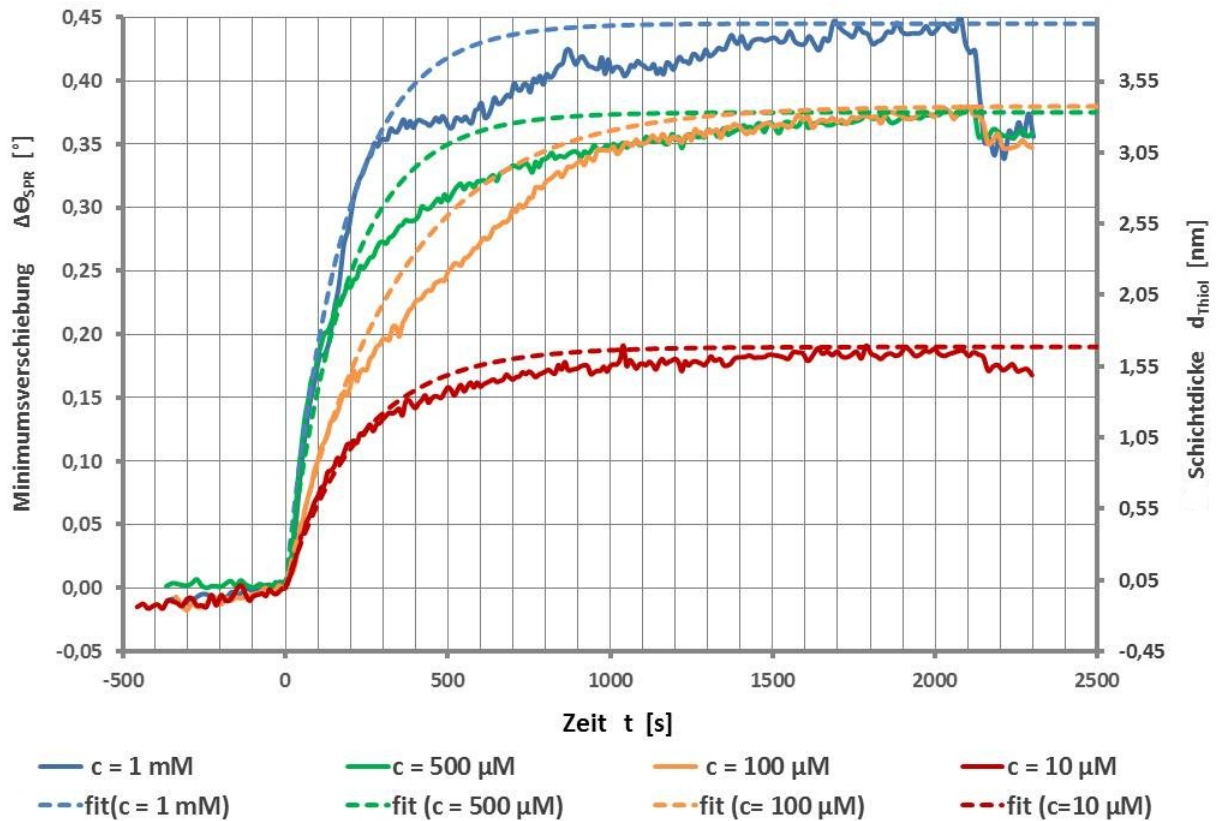
**Abb. 52:** Verschiebung des Resonanzwinkels  $\theta_{SPR}$  mit zunehmender Thiol-Schichtdicke  $d_{Thiol}$ . Das Bestimmtheitsmaß des linearen Regressionsverlaufes beträgt  $R^2 = 1$ .

### Auswertung der aufgezeichneten Adsorptionsverläufe:

**Tab. 3:** Auswertung der Messergebnisse aus der Kinetikmessung mittels Minimumtracking. Die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  und die Schichtdicke  $d_{Thiol}$  nach dem Spülvorgang sind den SPR-Kurvenverläufen (Abb.53) graphisch entnommen. Die Berechnung der ermittelten Reaktionskonstanten  $k(t_{1/2})$  erfolgt durch Anwendung von Gl.25 und die theoretische Reaktionskonstante  $k_{th}$  wird mittels Gl.65 berechnet. Die Messtemperatur beträgt  $T = 298 \pm 2 \text{ K}$ .

$c_{Thiol} [\mu M]$	$\Delta\theta_{SPR,max} [^\circ]$	$t_{1/2} [s]$	$d_{Thiol} [nm]$	$k(t_{1/2}) [\frac{1}{s}]$	$k_{th} [\frac{1}{s}]$	$\tilde{\Theta} [r.E.]$
10	0,185	150	1,55	$4,62 \cdot 10^{-3}$	$1,51 \cdot 10^{-3}$	0,50
100	0,380	270	3,15	$2,57 \cdot 10^{-3}$	$3,10 \cdot 10^{-3}$	1,02
500	0,375	170	3,05	$4,08 \cdot 10^{-3}$	$3,06 \cdot 10^{-3}$	1,01
1000	0,445	180	3,20	$3,85 \cdot 10^{-3}$	$3,63 \cdot 10^{-3}$	1,20





**Abb. 53:** Adsorptionsverläufe unterschiedlicher Thiol-Konzentrationen  $c_{Thiol}$  im Lösungsmittel „Ethanol“ ( $C_2H_6O$ ). Die zeitabhängige Schichtdicke  $d_{Thiol}(t)$  wird mittels Gl.62 berechnet und die Temperatur beträgt  $T = 298 \pm 2 K$ .

Adsorptionsverläufe von Alkylthiolen auf metallischen Oberflächen lassen sich hinreichend präzise durch „Langmuir’sche Adsorptionsisothermen“ beschreiben. Dabei nutzt man die Reaktionskonstante  $k(t_{1/2})$ , welche aus der graphisch ermittelten Halbwertszeit  $t_{1/2}$  berechnet wird und setzt diese in den Ausdruck für die Adsorptionsisotherme ein. Anstatt des differentiellen Bedeckungsgrades  $\Delta\Theta$  wird der Oberflächenplasmonenresonanzwinkel  $\Delta\theta_{SPR}$  verwendet, was durch die Proportionalität beider Messgrößen zulässig ist. Die Langmuir’sche Regressionskurve wird somit unter Verwendung von Gl.63 erhalten.

$$\Delta\theta_{SPR}(t) \approx \Delta\theta_{SPR,max} \cdot \left(1 - e^{-k(t_{1/2}) \cdot t}\right) \tag{63}$$

Zur Berechnung der theoretischen Adsorptionskonstanten  $k_{th}$  muss man die Differenz zwischen dem maximalen Bedeckungsgrad  $\Theta_{max}$  und dem Bedeckungsgrad der Oberfläche zu Messbeginn  $\Theta_0$  einer maximalen Winkelverschiebung  $\Delta\theta_{SPR,max}$  zuzuordnen. Aus Normierungsgründen soll sich diese Winkelverschiebung auf den Monoschichtwert  $\Delta\theta_{SPR,mono}$  beziehen, welcher eine vollständige Oberflächenbelegung repräsentiert (siehe Gl.64).

$$\tilde{\Theta} \approx \frac{\Delta\theta_{SPR,max}}{\Delta\theta_{SPR,mono}} = \frac{\Delta\theta_{SPR,max}}{0,115 \frac{\circ}{nm} \cdot d_{mono}} \stackrel{Gl.50}{\approx} \frac{\Delta\theta_{SPR,max}}{0,115 \frac{\circ}{nm} \cdot 3,27 nm} \approx \frac{\Delta\theta_{SPR,max}}{0,376 \circ} \tag{64}$$

Einsetzen von Gl.64 für den Quotienten  $\tilde{\Theta}$  in Gl.23 liefert eine Bestimmungsgleichung für die theoretische Reaktionskonstante  $k_{th}$ , welche zur Kontrolle der Messergebnisse herangezogen wird.

Dieser Wert bietet einen groben Anhaltspunkt für den Sollbereich der ermittelten Messwerte für die Reaktionskonstante  $k$ . Zunächst wird die Kenntnis des Haftkoeffizienten  $s_0$  vorausgesetzt, welcher zu  $s_0 \approx 10^{-3}$  für Thiole auf polykristallinen Goldoberflächen ermittelt wurde. [29] Die molare Masse der Thiol-Adsorbaten sei  $M_{mol}(Thiol) = 336,53 \frac{g}{mol}$  und die Aktivierungsenergie beträgt  $E_{akt} = + 28,8 \frac{kJ}{mol}$ . [38] Während des Belegungsvorganges kommt es zu keiner Dissoziation der Edukte, womit  $n = 1$  gesetzt wird. Alle Messungen wurden bei einer konstanten Temperatur  $T = 298 \pm 2 K$  durchgeführt.

$$\begin{aligned}
 k_{th} &\approx \frac{s_0 \cdot \sqrt{\frac{R \cdot T}{2\pi \cdot M_{mol}}} \cdot \left(\frac{\Delta\theta_{SPR,max}}{0,376^\circ}\right)^n \cdot e^{-\frac{E_{akt}}{R \cdot T}}}{n \cdot h_{Zelle}} \\
 &\approx \frac{10^{-3} \cdot \sqrt{\frac{8,314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 298 K}{2\pi \cdot 336,53 \cdot 10^{-3} \frac{kg}{mol}}} \cdot e^{-\frac{28,8 \cdot 10^3 \frac{J}{mol}}{8,314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 298 K}}}{0,376^\circ \cdot 10^{-4} m} \cdot \Delta\theta_{SPR,max} \\
 &\approx \frac{8,15 \cdot 10^{-3}}{^\circ s} \cdot \Delta\theta_{SPR,max}
 \end{aligned} \tag{65}$$

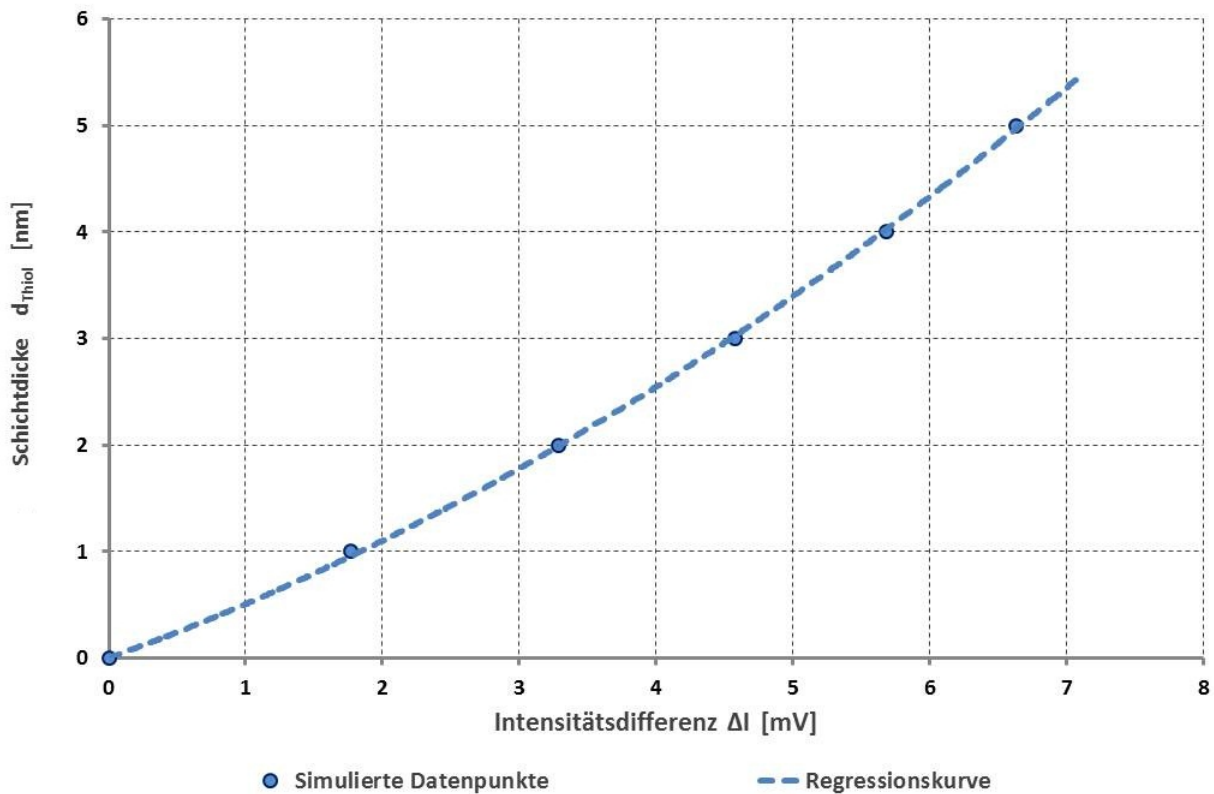
In einem abschließenden Schritt werden die maximalen Winkelverschiebungen  $\Delta\theta_{SPR,max}$  des Resonanzminimums für die verschiedenen Konzentrationen  $c_{Thiol}$  eingesetzt, um die theoretische Reaktionskonstante  $k_{th}$  zu verifizieren (siehe Tab.3).

## 2.) Kinetikmessung durch Aufzeichnung des zeitlichen Intensitätsverlaufes

Bei diesem Messverfahren wird bei konstantem äußeren Einstrahlwinkel  $\theta_{ext} = \theta_0$  die Intensität  $I(\theta_0, t)$  im zeitlichen Verlauf  $t$  detektiert. Dabei liefert der optische Detektor ein intensitätsabhängiges Spannungssignal  $U_{Signal}(t)$ , welches die relative Intensität repräsentiert und durch einen Lock-In-Verstärker eingelesen wird. Die Aufzeichnung der Messkurve sei durch die interne Software „Wasplas“ realisiert. Da lediglich Intensitätsdifferenzen  $\Delta I$  betrachtet werden, ist die Kenntnis eines absoluten Intensitätswertes  $I$  nicht notwendig. Den Zusammenhang zwischen Schichtdicke  $d_{Thiol}$  und gemessener Intensitätsdifferenz  $\Delta I$  kann man ebenfalls über simulierte Reflexionskurven  $R_p(\theta_0, d_{Thiol})$  herstellen. In einer ausführlichen Arbeit ist explizit die Proportionalität zwischen Reflexionsgrad  $R_p$  und der Intensität  $I$  erläutert. [43]

$$d_{Thiol} \propto I \propto R_p$$

Nun werden die Simulationskurven aus Abb.51 erneut herangezogen und bei einem festen Einstrahlwinkel  $\theta_0 = 60,50^\circ$  die Intensitätsdifferenz  $\Delta I(d_{Thiol}) = I(d_{Thiol}) - I_0$  in Abhängigkeit der Schichtdicke  $d_{Thiol}$  entwickelt. Dabei ist  $I_0$  der Intensitätswert ohne adsorbierte Thiole ( $d_{Thiol} = 0$ ). Der jeweilige Kurvenverlauf wird durch eine Polynomfunktion  $f(\Delta I)$  interpoliert und dieses Regressionspolynom zur Bestimmung der Schichtdicke  $d_{Thiol}(\Delta I)$  genutzt (siehe Abb.54).



**Abb. 54:** Simulierte Intensitätsänderung  $\Delta I$  bei festem externen Einstrahlwinkel  $\theta_{ext} = \theta_0 \approx 60,50^\circ$  aufgrund der zunehmenden Thiol-Bedeckung  $d_{Thiol}$ . Das Bestimmtheitsmaß des approximierten, parabolischen Kurvenverlaufs beträgt  $R^2 = 0,9981$ .

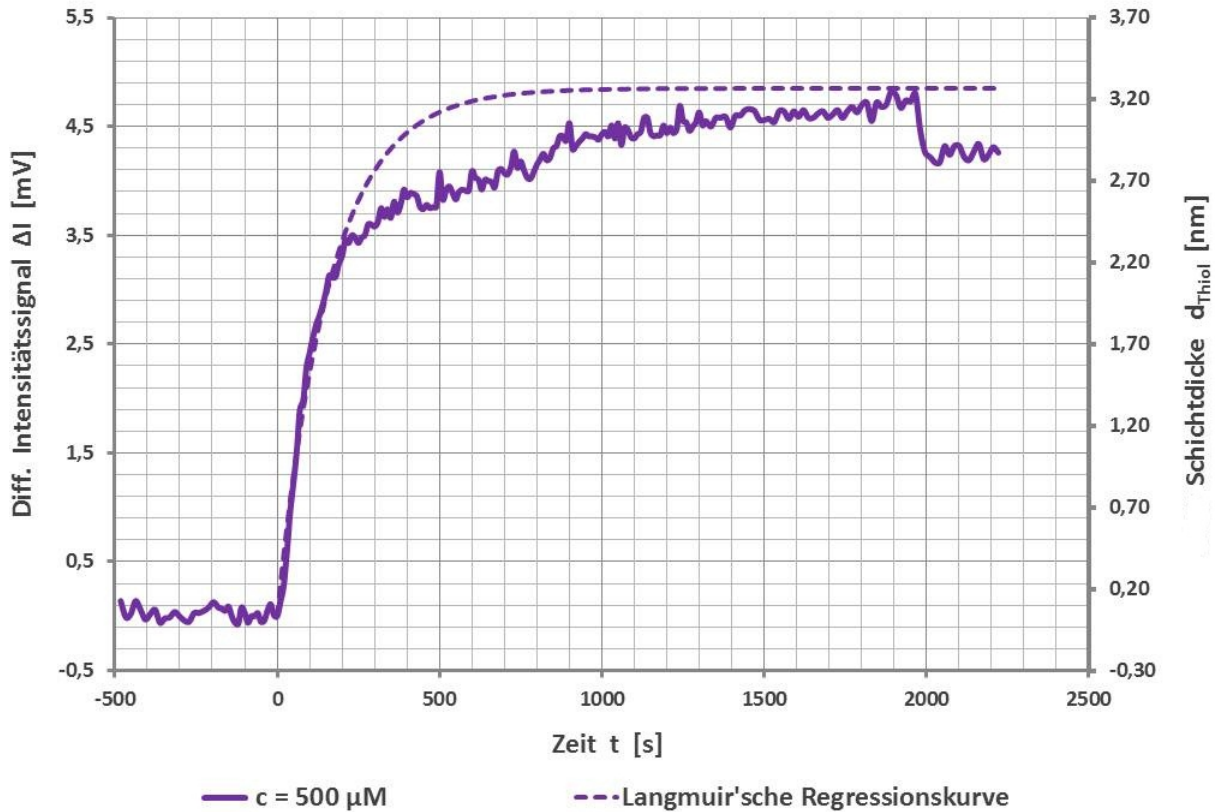
Die zeitabhängige Schichtdicke  $d_{Thiol}(t)$  soll durch den parabolischen Kurvenverlauf aus Abb.54 approximiert werden. Die Software *Microsoft Excel* 2010 liefert für die simulierten Messwerte eine entsprechende Regressionskurve (siehe Gl.66).

$$d_{Thiol}(\Delta I) \approx 0,043 \cdot \Delta I^2 + 0,465 \cdot \Delta I \quad (66)$$

Während beliebigen Zeitpunkten  $t$  des Adsorptionsvorganges besteht somit eine explizite Berechnungsmöglichkeit für die Schichtdicke  $d_{Thiol}$ , wenn die Intensitätsdifferenz  $\Delta I = f(d_{Thiol})$  im zeitlichen Verlauf aufgezeichnet wird.

**Tab. 4:** Auswertung der Messergebnisse aus der Kinetikmessung mittels Intensitätsaufzeichnung bei festem externen Einstrahlwinkel  $\theta_0 = 60,50^\circ$ . Die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  und die Schichtdicke  $d_{Thiol}$  nach dem Spülvorgang wird den Kurvenverläufen (Abb.55) graphisch entnommen, die Berechnung der Reaktionskonstanten  $k(t_{1/2})$  erfolgt durch Verwendung von Gl.25 und die theoretische Reaktionskonstante  $k_{th}$  ist mittels Gl.69 berechnet. Die Messtemperatur zur Aufzeichnung der Adsorptionskinetik beträgt  $T = 298 \pm 2 K$ .

$c_{Thiol}$ [ $\mu M$ ]	$\Delta I_{max}$ [mV]	$t_{1/2}$ [s]	$d_{Thiol}$ [nm]	$k(t_{1/2})$ [ $\frac{1}{s}$ ]	$k_{th}$ [ $\frac{1}{s}$ ]	$\tilde{\Theta}$ [r.E.]
500	5,0	130	2,90	$5,33 \cdot 10^{-3}$	$3,19 \cdot 10^{-3}$	1,04



**Abb. 55:** Aufzeichnung des Adsorptionsverlaufes mittels Intensitätsmessung  $\Delta I$  bei konstantem, externen Einstrahlwinkel  $\theta_0 = 60, 50^\circ$  für eine Thiolkonzentration  $c_{Thiol} = 500 \mu M$  gegen das Lösungsmittel „Ethanol“ ( $C_2H_6O$ ).

Der vorliegende Adsorptionsverlauf wird erneut durch „Langmuir’sche Adsorptionsisothermen“ beschrieben. Dabei nutzt man die Reaktionskonstante  $k(t_{1/2})$ , welche aus der graphisch ermittelten Halbwertszeit  $t_{1/2}$  bestimmt wird und setzt diese in den vorliegenden Ausdruck für die Isotherme ein. Statt des differentiellen Bedeckungsgrades  $\Delta\Theta(t)$  wird die Intensitätsdifferenz  $\Delta I(t)$  herangezogen, was durch die Proportionalität zwischen Intensität und Bedeckungsgrad zulässig ist. Die Langmuir’sche Regressionskurve erhält man somit unter Anwendung von Gl.67.

$$\Delta I(t) \approx \Delta I_{max} \cdot (1 - e^{-k(t_{1/2}) \cdot t}) \quad (67)$$

Zur Bestimmung der theoretischen Adsorptionskonstante  $k_{th}$  soll die Differenz zwischen dem maximalen Bedeckungsgrad  $\Theta_{max}$  und dem Bedeckungsgrad zu Messbeginn  $\Theta_0$  einer maximalen Intensitätsdifferenz  $\Delta I_{max}$  zugeordnet werden. Aus Normierungsgründen muss diese Intensitätsänderung auf einen entsprechenden Wert  $\Delta I_{mono}$  bezogen werden, welcher eine vollständige Oberflächenbelegung repräsentiert (siehe Gl.68).

$$\tilde{\Theta} \approx \frac{\Delta I_{max}}{\Delta I_{mono}} = \frac{\Delta I_{max}}{\Delta I(d_{mono})} \approx \frac{\Delta I_{max}}{-5,41 \text{ mV} + \sqrt{29,21 \text{ mV}^2 + 23,26 \frac{\text{mV}^2}{\text{nm}} \cdot d_{mono}}} \approx \frac{\Delta I_{max}}{4,80 \text{ mV}} \quad (68)$$

Dabei ist das Polynom für die Schichtdicke  $d_{Thiol}(\Delta I)$  aus Gl.66 unter Anwendung der quadratischen Ergänzung ( $p - q - Formel$ ) umgestellt. Einsetzen des Quotienten  $\tilde{\Theta}$  aus Gl.68 liefert

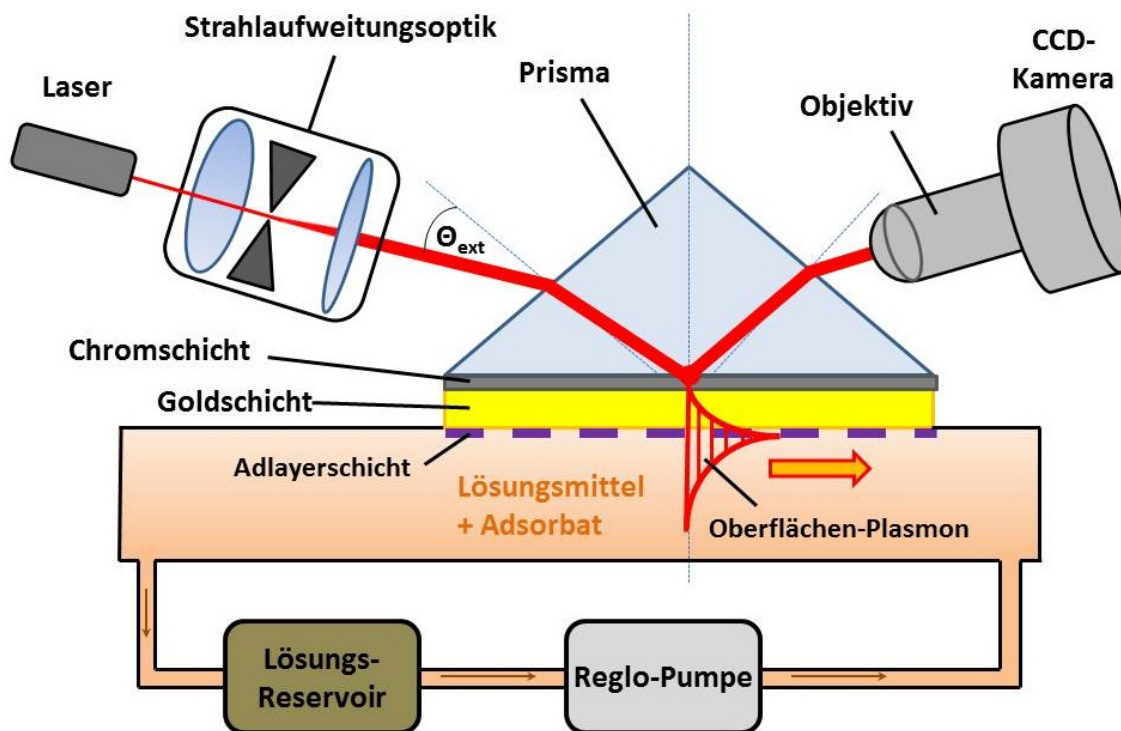
eine Bestimmungsgleichung für die theoretische Reaktionskonstante  $k_{th}$ , welche zur besseren Kontrolle der Messergebnisse herangezogen wird. Die Vorgehensweise erfolgt analog zum Minimumtracking (siehe Gl.65).

$$k_{th} \approx \frac{0,638 \cdot 10^{-3}}{mV \cdot s} \cdot \Delta I_{max} \quad (69)$$

Somit können die maximalen Intensitätsdifferenzen  $\Delta I_{max}$  bei verschiedenen Konzentrationen  $c_{Thiol}$  eingesetzt werden, woraus die gesuchten Aussagen über die Schichtdicke  $d_{Thiol}$  und den Bedeckungsgrad  $\tilde{\Theta}$  resultieren (siehe Tab.4).

### 3.) Kinetikmessung mittels Oberflächenplasmonenmikroskopie

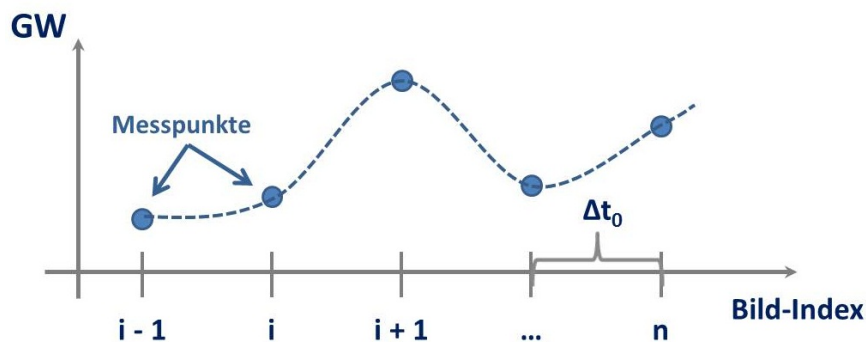
Das bereits vorhandene Setup zur Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie (*SPRS*) kann durch geringfügige Veränderungen auch für die -Mikroskopie (*SPRM*) genutzt werden. Die Einfügung einer geeigneten Strahlaufweitungsoptik im Anregungsstrahlengang sorgt für eine homogene Ausleuchtung der Probenoberfläche. Zur Aufzeichnung der entstandenen optischen Abbildungen, sei der optische Detektor durch ein Objektiv (*Edmund Optics VZM 1000i – Zoom*) und eine digitale CCD-Kamera (*Lumenera Infinity 3.1 Mono*) ersetzt. Alle weiteren Komponenten des Spektroskopie-Setups bleiben unverändert.



**Abb. 56:** Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur ortsaufgelösten Kinetikmessung mittels Oberflächenplasmonenresonanz-Mikroskopie (*SPRM*).

In der Oberflächenplasmonenresonanz-Mikroskopie (*SPRM*) werden Bereiche unterschiedlicher Oberflächenbelegung  $d_{Schicht}$  durch einen optischen Kontrast  $K$  abgebildet. Der Anregungswinkel  $\theta_{SPR}$  für resonante Elektronenoszillationen an der Oberfläche hängt von der dielektrischen

Funktion  $\epsilon_d(\omega)$  des Deckmediums ab. Demnach kommt es zu einer Verschiebung des Resonanzwinkels  $\Delta\theta_{SPR}$ , wenn sich das Deckmedium ändert. Bei unterschiedlicher Oberflächenbelegung  $d_{opt} = n_{Schicht} \cdot d_{Schicht}$  zeigen die aufgezeichneten Bildpunkte  $[Px, Py]$  verschiedene Grauwertstufen  $GW(Px, Py)$  aufgrund veränderlicher Belichtungs Dosen  $D(Px, Py) = I(Px, Py) \cdot t_B$ . Dabei seien  $Px$  und  $Py$  die Pixelzahlen in x- bzw. y-Richtung und  $t_B$  repräsentiert die Belichtungszeit, die mit der Kamerasoftware „Infinity-Analyse“ eingestellt wird. Die aufgezeichneten Bilder der zu untersuchenden Oberfläche, sollen eine Auflösung von  $R_{Kamera} = 1392 \text{ Pixel} \times 1040 \text{ Pixel}$  aufweisen, was einer Pixelzahl  $N_{Pixel} \approx 1,4 \text{ Mio}$  entspricht. Diese Bildmatrizen erfordern eine spezielle Software (*Matlab – Simulink 2012a*), welche die Datenauswertung übernimmt (Siehe Unterkapitel 9.4.3). Nun kann man einen Zusammenhang zwischen der adsorbierten Schichtdicke  $d_{Schicht}$  und dem pixelabhängigen Kontrast  $K$  herstellen. [43] Dazu wird zunächst eine minimale Grauwertstufe  $GW_0(i = 0, j, k)$  für jedes Pixel gesucht, welche den Offset der unbelegten Oberfläche wiedergibt. Die sowohl pixel- als auch zeitabhängigen Grauwertstufen  $GW(i, j, k)$  während dem Belegungsvorgang, ermöglichen die Bildung einer Grauwertstufendifferenz  $\Delta GW(i, j, k) = GW(i, j, k) - GW_0(i = 0, j, k)$ . Die Indexvariable  $i$  wird in einer Schleifenbedingung iterativ bis zur maximalen Bilderzahl  $N_{Bilder}$  variiert und die weiteren Indizes  $j, k$  definieren den Bildpunkt  $P = [Px, Py]$ , an welchem der Adsorptionsverlauf dargestellt ist. Die aufgezeichneten Bilder sind chronologisch geordnet und können durch den Zeitabstand  $\Delta t$  zwischen der Aufzeichnung aufeinander folgender Bilder ( $i \mapsto i + 1$ ), einem Zeitwert  $t_i$  zugeordnet werden. Wählt man einen konstanten Zeitabstand  $\Delta t_0$  während der Bildaufzeichnung, dann ergibt sich der diskrete Zeitwert  $t_i = i \cdot \Delta t_0$  (siehe Abb.57).



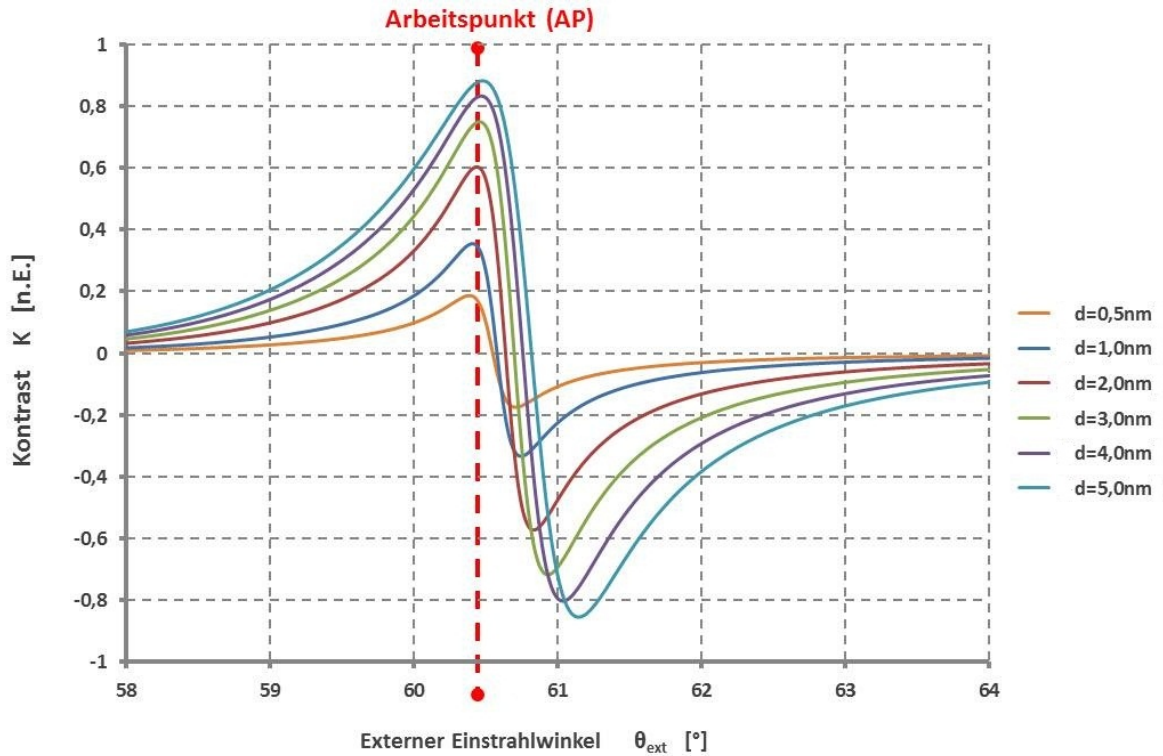
**Abb. 57:** Schematische Darstellung des bildabhängigen Grauwertes  $GW(i)$  für verschiedene Bild-Indizes  $i$ .

Dabei repräsentiert die Laufvariable  $i$  eine jeweilige Bildnummer, welche dann im zeitabhängigen Kurvenplot  $d_{Thiol}(t_i)$  in eine Zeitdauer  $t_i$  überführt wird. Die Berechnung der notwendigen Bildpunkte kann unter Verwendung des Michelson-Kontrastes  $K = K(i, j, k)$  in Matrixschreibweise angegeben werden (siehe Gl.70). Weiterhin ist zu beachten, dass die Bildung der Matrix-Potenzen elementweise erfolgen muss.

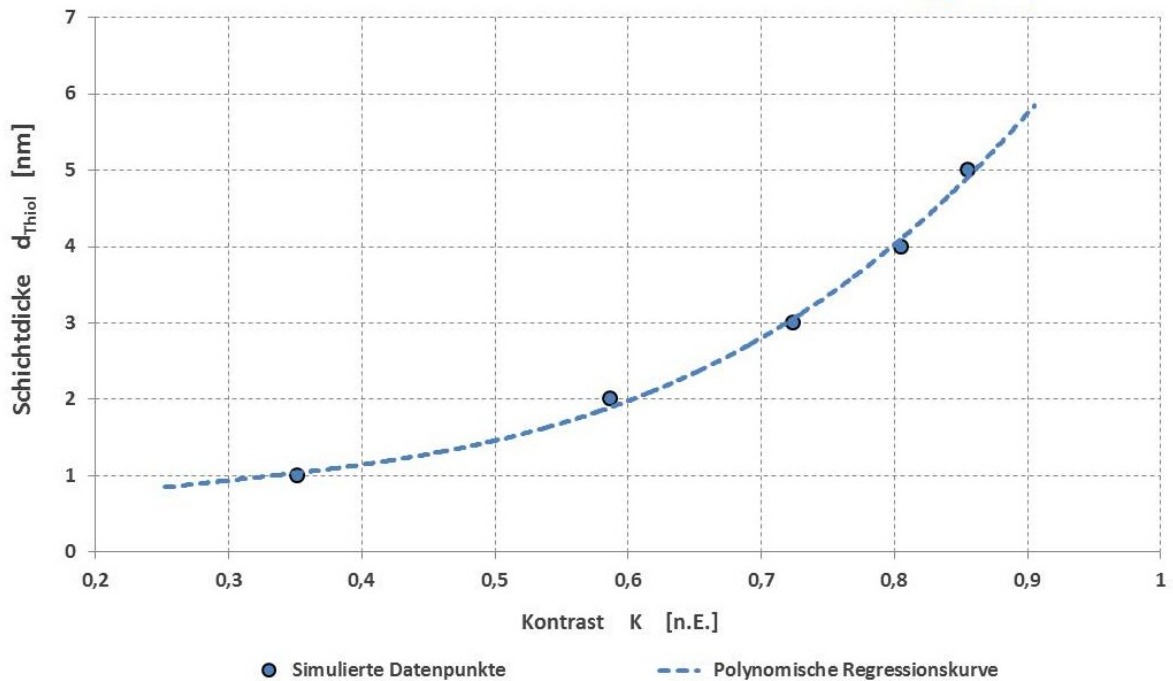
$$d_{Thiol}(i, j, k) \propto K(GW(i, j, k)) \quad (70)$$

Zur Bestimmung dieses Proportionalitätsfaktors, sollen Kontrastkurven  $K(d_{Thiol})$  herangezogen werden, welche sich aus simulierten Reflexionskurven  $R_p(\theta_{ext}, d_{Thiol})$  bei verschiedenen externen Einstrahlwinkeln  $\theta_{ext}$  und unterschiedlichen Schichtdicken  $d_{Thiol}$  ergeben. [43]

$$K(\theta_{ext}, d_{Thiol}) = \frac{R_{p,1} - R_{p,2}}{R_{p,1} + R_{p,2}} = \frac{GW_1 - GW_2}{GW_1 + GW_2} \quad (71)$$



**Abb. 58:** Darstellung der Kontrastkurven  $K(\theta_{ext}, d_{Thiol})$  für verschiedene externe Einstrahlwinkel  $\theta_{ext}$  und Schichtdicken  $d_{Thiol}$ . Die Berechnung erfolgt mittels Gl.71, wobei die notwendigen Daten aus den Simulationskurven  $R_p(\theta_{ext}, d_{Thiol})$  aus Abb.51 exportiert sind. Die Wahl eines geschickten Arbeitspunktes  $\theta_{AP}$  fällt auf den Einstrahlwinkel  $\theta_{ext}$  mit den höchsten positiven Kontrastwerten  $K(\theta_{AP}, d_{Thiol})$  für die entsprechenden Schichtdicken  $d_{Thiol}$ .



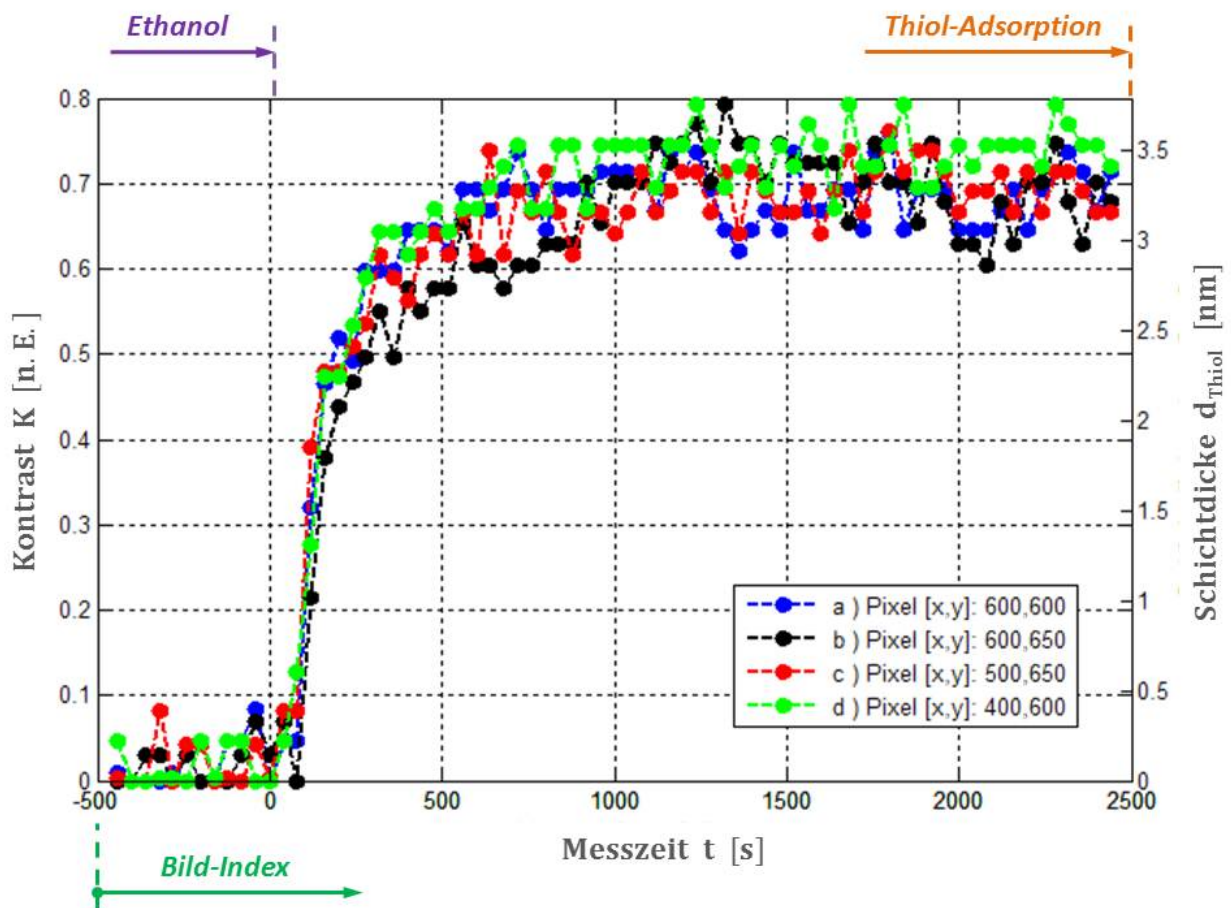
**Abb. 59:** Funktionelle Abhängigkeit der Schichtdicke  $d_{Thiol}(K)$  vom vorliegenden Kontrastwert  $K$  bei einem externen Einstrahlwinkel  $\theta_{AP} \approx 60,50^\circ$ . Das Bestimmungsmaß für den Regressionsverlauf  $d_{Thiol}(K)$  ist mit  $R^2 = 0,9963$  angegeben.

Entsprechend der Regressionskurve  $d_{Thiol}(K(i, j, k))$  aus Abb.59, kann man die pixelabhängige Schichtdicke  $d_{Thiol}(GW(i, j, k))$  während dem Adsorptionsvorgang mit Gl.72 bestimmen.

$$d_{Thiol}(i, j, k) \approx \left( 16,17 \cdot K(i, j, k)^3 - 13,98 \cdot K(i, j, k)^2 + 5,87 \cdot K(i, j, k) \right) \text{ nm} \quad (72)$$

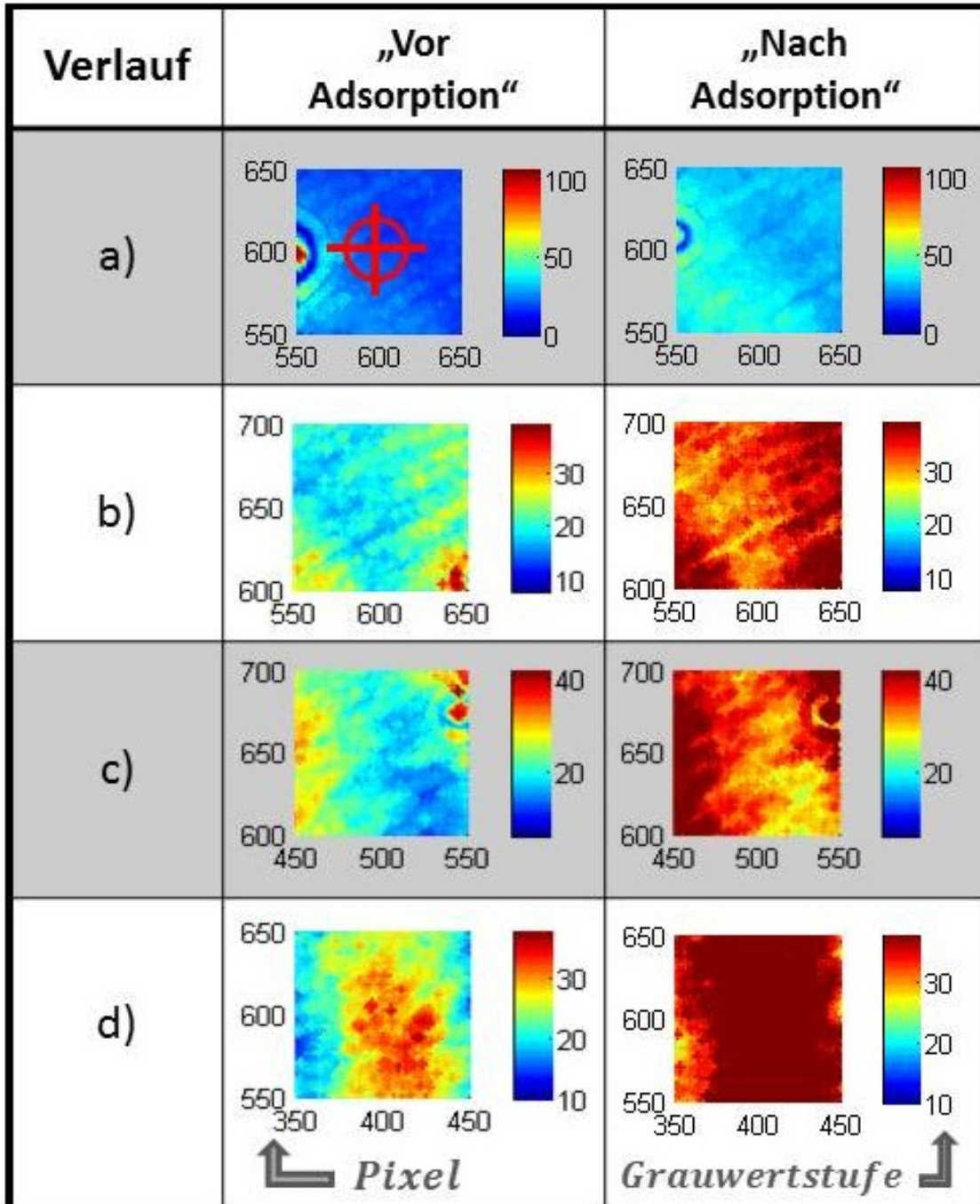
$$\text{mit: } K(i, j, k) \approx \frac{GW(i, j, k) - GW_0(i = 0, j, k)}{GW(i, j, k) + GW_0(i = 0, j, k)}$$

Der pixelabhängige Michelson-Kontrast  $K(i, j, k)$  ist normiert und wird dementsprechend stets Werte  $|K| \leq 1$  annehmen. Zur Schichtdickenbestimmung dient die genannte „Matlab-Software“ (Unterkapitel 9.4.3). Die notwendigen Informationen belaufen sich dabei auf das gewählte Zeitintervall  $\Delta t_0$  und der Bildpunkt  $[Px, Py]$ , an welchem der Adsorptionsverlauf dargestellt wird. Zusätzlich sind auch Adsorptionskinetiken über einen interpolierten Pixelbereich  $[\Delta Px, \Delta Py]$  möglich. Zur visuellen Darstellung sind die jeweils erste- und letzte Abbildung einer Bildserie angezeigt und nachfolgend sind die entsprechenden Adsorptionsverläufe eingetragen (Abb.60a und 61).



(a) Pixelabhängige Adsorptionsverläufe  $d_{Thiol}(t)$  an verschiedenen Stellen der Goldoberfläche  $Au$  (siehe Abb.60b). Der Offset repräsentiert die Messung gegen das Lösungsmittel (Ethanol) als Subphase. Die Kurvenverläufe sind jeweils über 10 Pixel in  $\{x - y\}$ -Richtung interpoliert. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  beginnt der eigentliche Adsorptionsvorgang durch Oberflächenbelegung mit dem Alkylthiol. Der Bild-Index  $i$  beschreibt die stetige Aufzeichnung weiterer Abbildungen der Oberfläche mit zunehmender Zeitdauer  $t_i$ . Die Berechnung des Kontrastes  $K$  und der Schichtdicke  $d_{Thiol}$  erfolgt mittels Gl.72 und dem „Matlab-Quellcode“ (siehe Unterkapitel 9.4.3).





(b) Zweidimensionale Oberflächendarstellung der untersuchten Bildpunkte  $(P_x, P_y)$  für die Adsorptionsverläufe a – d aus Abb.60a. Die Grauwertstufen  $GW(P_x, P_y)$  der aufgezeichneten Abbildungen sind auf einer Farbskala einzusehen und verdeutlichen die zunehmende Bedeckung des Gold-Adsorbens durch die Thiol-Adsorbaten. Das rote Fadenkreuz zeigt den betroffenen Bildpunkten  $(P_x, P_y)$ , an welchem die Kurvenverläufe aus Abb.60a entwickelt seien (weitere Verläufe analog dazu).

**Abb. 60:** Darstellung von orts- und zeitaufgelösten Adsorptionsvorgängen  $d_{Thiol}(x, y, t)$  bei festem externen Einstrahlwinkel  $\theta_{AP} \approx 60, 50^\circ$  mittels Oberflächenplasmonenresonanz-Mikroskopie (SPRM).

#### Auswertung der aufgezeichneten Messkurven:

Die maximale Bedeckungsgraddifferenz  $\tilde{\Theta} = \Theta_{max} - \Theta_0$  kann man einem maximalen optischen Kontrastwert  $K_{max}$  zuordnen. Aus Normierungsgründen muss sich dieser Kontrastwert auf den

Wert  $K_{mono}$  beziehen, welcher die vollständige Oberflächenbelegung repräsentiert (siehe Gl.73).

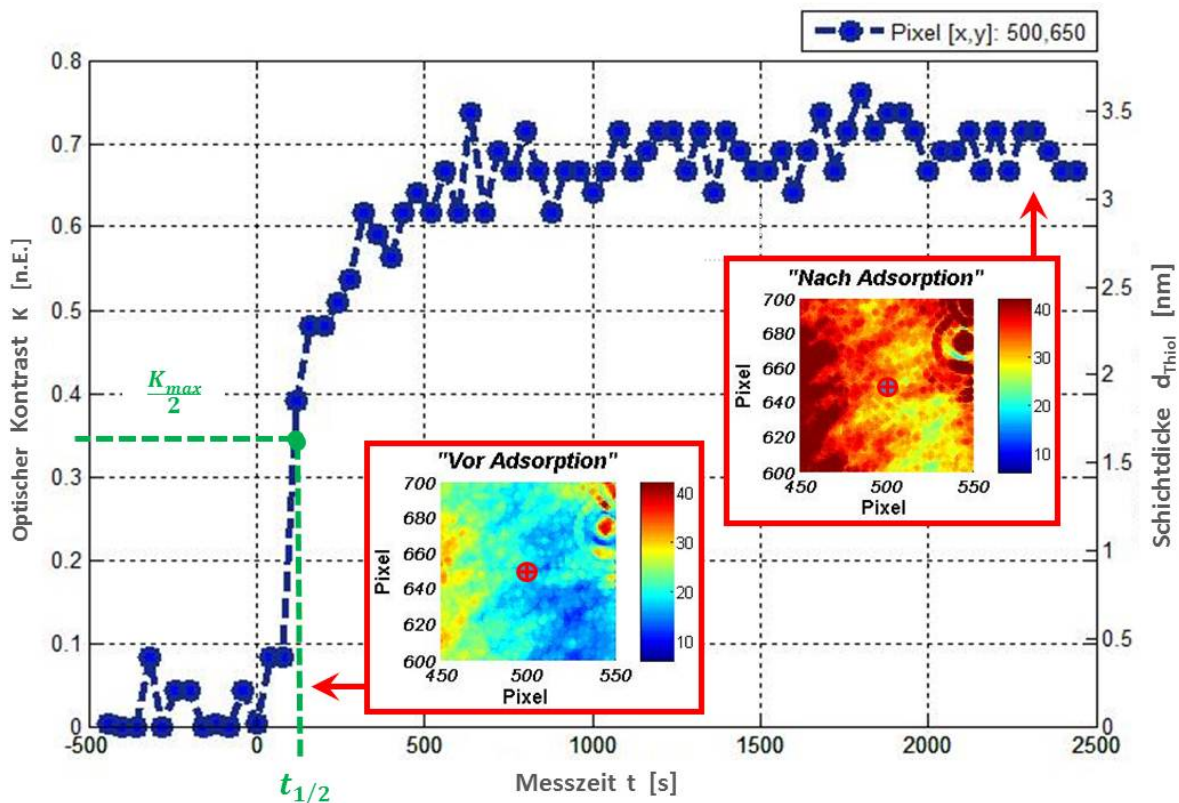
$$\tilde{\Theta} = \frac{K_{max}}{K_{mono}} \approx \frac{K_{max}}{K(d_{mono})} \stackrel{TI}{\approx} \frac{K_{max}}{0,749} \quad (73)$$

Um die theoretische Reaktionskonstante  $k_{th}$  zu bestimmen, wird das Schichtdickenpolynom  $d_{Thiol}$  aus Gl.72 herangezogen und numerisch (*Rechner : TI – Voyage 200*) nach dem Kontrastwert  $K(d_{mono})$  aufgelöst. Die weitere Vorgehensweise erfolgt analog zum Minimumtracking.

$$k_{th} \approx 4,09 \cdot 10^{-3} \frac{1}{s} \cdot K_{max} \quad (74)$$

**Tab. 5:** Auswertung der Messergebnisse aus der Kinetikmessung mittels ortsaufgelöster Plasmonenmikroskopie bei festem externen Einstrahlwinkel  $\theta_{AP} = 60,50^\circ$ . Die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  und die Schichtdicke  $d_{Thiol}$  ist dem Kurvenverlauf aus Abb.61 graphisch entnommen, die Berechnung der Reaktionskonstanten  $k(t_{1/2})$  erfolgt durch Verwendung von Gl.25 und die theoretische Reaktionskonstanten  $k_{th}$  wurde mittels Gl.74 berechnet.

$c_{Thiol} [\mu M]$	$K_{max} [r.E.]$	$t_{1/2} [s]$	$d_{Thiol} [nm]$	$k(t_{1/2}) [\frac{1}{s}]$	$k_{th} [\frac{1}{s}]$	$\tilde{\Theta} [r.E.]$
500	0,755	170	3,25	$4,01 \cdot 10^{-3}$	$3,09 \cdot 10^{-3}$	1,01



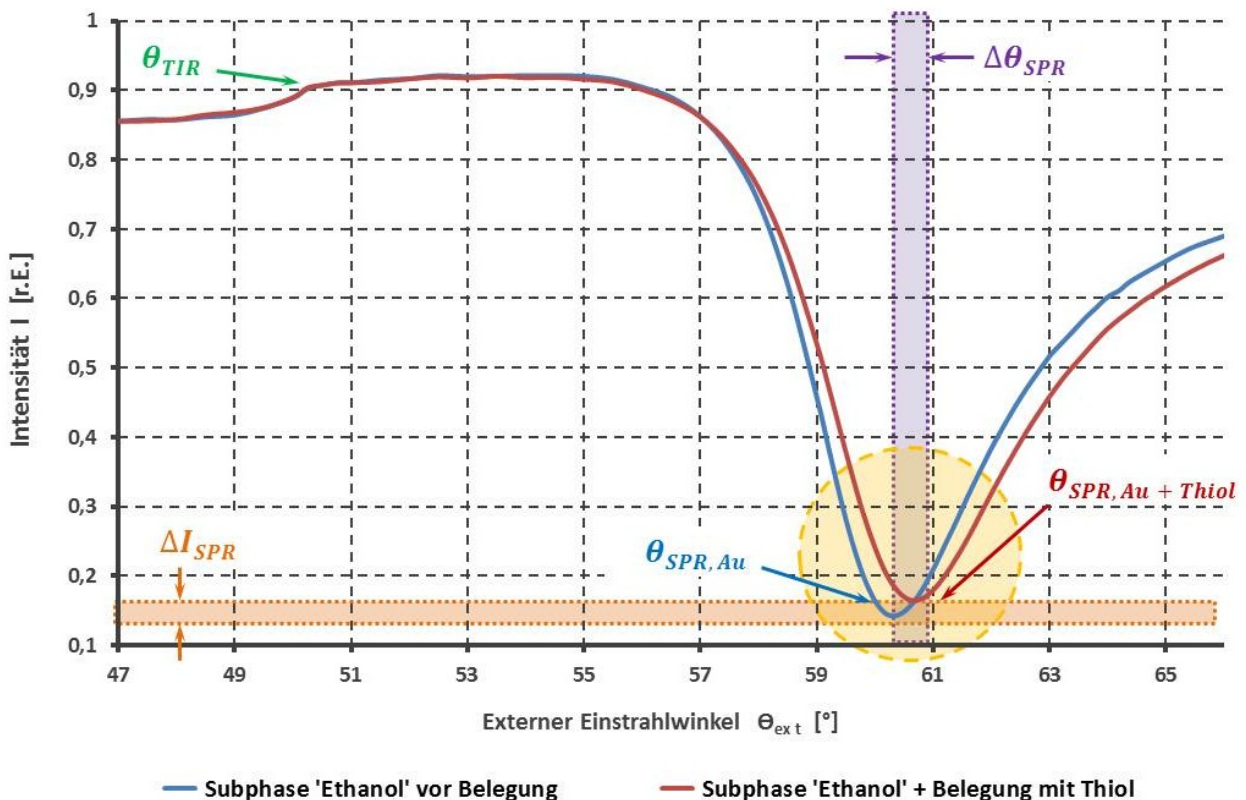
**Abb. 61:** Darstellung des Adsorptionsverlaufes mittels Oberflächenplasmonenresonanz-Mikroskopie (*Imaging*). Die unbelegte Goldoberfläche  $Au$  wird für Zeitwerte  $t < 0$  durch den Offset gegen das Lösungsmittel „Ethanol“ repräsentiert. Die aufgezeichnete Oberfläche ist vor dem Adsorptionsbeginn im Bereich des ausgewählten Pixels in Farbstufen dargestellt. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  beginnt die Anlagerung des gelösten Alkylthiols mit einer Konzentration  $c_{Thiol} \approx 500 \mu M$ . Es zeigt sich eine Phase schneller Bedeckungsänderung entsprechend einer „Langmuir’schen Kinetik“. Mit zunehmender Zeitdauer  $t \gg 0$  kommt es zu einem kurzzeitig abfallenden Verlauf, was durch Umlagerungsvorgänge der Thiol-Adsorbaten auf dem Adsorbens begründet wird. Schließlich strebt der Kurvenverlauf für sehr große Zeitspannen  $t \rightarrow \infty$  gegen seinen Endwert, der die maximale Bedeckung der Oberfläche angibt. In den „Inset-Grafiken“ sind deutliche Farbdifferenzen erkennbar.

#### 4.5.2 Berechnung des komplexen Brechungsindex

Die optischen Eigenschaften der adsorbierten Alkylthiolschicht können bei bekannter Schichtdicke  $d_{Thiol}$  mittels SPR-Messung hinreichend präzise ermittelt werden. Dazu benötigt man Scanmessungen jeweils vor- und nach der Schichtabscheidung (siehe Abb.62). Ausgehend von bekannten Schichtdicken  $d_{Thiol,1}$  und  $d_{Thiol,2}$  vor und nach dem Adsorptionsvorgang, kann eine beliebige Schichtdicke  $d_{Thiol}(I)$  approximiert werden (siehe Gl.75). Die notwendigen Intensitätswerte  $I_1$  und  $I_2$  gehen aus Scanmessungen bei festem externen Einstrahlwinkel  $\theta_0$  hervor. [26]

$$d(I) \approx d(I_1) + \frac{I - I_1}{I_2 - I_1} \cdot d(I_2) \quad (75)$$

Diese Aussage ist zutreffend, solange sich die optischen Eigenschaften  $\tilde{\epsilon}_r$  der Monoschicht nicht ändern und somit die Intensitätsänderung  $\Delta I$  einer Schichtdickenänderung  $\Delta d_{Thiol}$  zugeschrieben wird. Natürlich gilt dies nur in gewissen Grenzen gegeben und soll deshalb im nachfolgenden Abschnitt diskutiert werden.



**Abb. 62:** Scanmessungen gegen die Subphase Ethanol vor und nach der Belegung mit einer Monoschicht des Alkylthiols. Der gelbe Kreis markiert den Existenzbereich für Oberflächenplasmonenresonanz  $\theta_{SPR}$ . Eine Intensitätsveränderung  $\Delta I_{SPR}$  aufgrund der Schichtbildung ist deutlich zu erkennen.

Die Datenauswertung basiert auf der Berechnung des Reflektionsgrades  $R_p(\theta_{ext})$  für die Grenzflächen eines Vielschichtsystems bei verschiedenen externen Einstrahlwinkeln  $\theta_{ext}$  anhand der Transfermatrix-Methode (siehe Gl.14). Hierzu sind die relevanten Schichtparameter in einer Datentabelle aufgelistet. Für jede Schicht wird die Dicke  $d_{Schicht,i}$  und die komplexe, dielektrische Funktion  $\tilde{\epsilon} = \epsilon' \pm j \cdot \epsilon''$  numerisch ermittelt. Zur Bestimmung dieser unbekannt Parameter aus den aufgezeichneten  $I(\theta_{ext})$  - Kurven, müssen mindestens drei Verfahrensschritte herangezogen

werden. Als erstes wird der externe Einstrahlwinkel  $\theta_{ext}$  in einen internen Einstrahlwinkel  $\theta_{int}$  umgerechnet, was über das Brechungsgesetz erfolgen kann (siehe Abb.44). Zweitens führen Reflexionsverluste an den Prismengrenzflächen zur Verringerung der reflektierten Intensität  $I$ . Demnach wird eine Intensität  $I_0$  zur Skalierung der experimentell ermittelten Messkurven  $I(\theta_{ext})$  durch Verdrehung der beiden Polarisatoren festgelegt. Die kompletten Parameter des Schichtsystems sind zunächst in Tab.2 aufgeführt. Anstatt den Reflexionsgrad  $R_p$  aus den bekannten Schichtparametern zu berechnen, sollen nun in umgekehrter Reihenfolge die unbekannt Parameter aus dem optischen Signal  $I(\theta_{ext})$  durch numerische Regression (*fitting*) evaluiert werden. [26] Alle notwendigen Schritte sind in Tab.6 chronologisch aufgelistet. Vereinbarungsgemäß seien die beiden Deckmedien als unendlich dick angesehen ( $d_{Prisma} = d_{Luft} = \infty$ ). Weiterhin wird vorausgesetzt, dass die Subphase Luft als Deckmedium die Werte  $\epsilon'_r(Luft) = 1$  und  $\epsilon''_r(Luft) = 0$  annimmt und das Glasprisma wird als nicht absorbierend betrachtet, weshalb  $\epsilon''_r(Prisma) = 0$  gelten muss. Zur Berechnung der gesuchten Schichtparameter dient die Annahme homogener und isotroper Schichteigenschaften. Dieses Simulationsprinzip liefert präzise Messwerte, da die Differenzen zu den wahren  $\tilde{\epsilon}_r$ -Werten jenseits der experimentellen Genauigkeit liegen. Durch Anwendung des „Snellius’schen Brechungsgesetzes“ ist der externe Einstrahlwinkel für Totalreflexion  $\theta_{TIR}$  bei Kenntnis von  $\tilde{\epsilon}_r(Luft)$  und  $\tilde{\epsilon}_r(Prisma)$  bekannt. [20]

$$\tilde{n}_{Luft} \cdot \sin(\theta_{TIR}) = \tilde{n}_{Prisma} \cdot \underbrace{\sin(90^\circ)}_1 \quad (76)$$

$$\sqrt{\epsilon'_r(Luft) + j \cdot \underbrace{\epsilon''_r(Luft)}_0} \cdot \sin(\theta_{TIR}) = \sqrt{\epsilon'_r(Prisma) + j \cdot \underbrace{\epsilon''_r(Prisma)}_0} \quad (77)$$

Umstellung von Gl.77 liefert somit eine Berechnungsformel für die Totalreflexionskante  $\theta_{TIR}$ . [26]

$$\theta_{TIR} = \arcsin \left( \sqrt{\frac{\epsilon'_r(Prisma)}{\epsilon'_r(Luft)}} \right) \quad (78) \quad \text{analog :} \quad \theta_{TIR} = \arcsin \left( \sqrt{\frac{\epsilon'_r(Prisma)}{\epsilon'_r(Ethanol)}} \right) \quad (79)$$

Dazu wird eine Scanmessung  $I(\theta_{ext})$  gegen das Deckmedium Luft durchgeführt, wobei der Brechungsindex  $n_{Prisma} = \sqrt{\epsilon'_r}$  direkt aus der Winkelposition für interne Totalreflexion  $\theta_{TIR}$  mittels Gl.78 evaluiert wird. Diese Vorgehensweise sollte man für verschiedene Prismen individuell beibehalten. Bestehen Zweifel an der Rechtwinkligkeit des Prismas, so muss dieses gedreht und die Rückreflexionen betrachtet werden. [26] In einem weiteren Schritt folgen die optischen Eigenschaften  $\tilde{\epsilon}_r(Ethanol)$  der Subphase Ethanol unter Anwendung von Gl.79. Eine Verschiebung von  $\theta_{TIR}$  wird für jede Veränderung der Subphase detektiert. [26] Vor der eigentlichen Schichtabscheidung wird eine Referenzmessung  $I(\theta_{ext})$  aufgezeichnet. Sei auf dem Substrat nur eine Goldschicht aufgedampft, so liefert die numerische Regression unmittelbare Näherungswerte für die Goldschichtdicke  $d_{Au}$  und die dielektrischen Eigenschaften  $\tilde{\epsilon}_r$ . Falls eine Adhesionsschicht wie z.B. Chrom ( $Cr$ ) zwischen Glassubstrat und Goldschicht ( $Au$ ) verwendet wird, muss man geeignete Startwerte für beide Schichten auswählen und eingeben (siehe Tab.2). Anschließend werden die Parameter iterativ variiert, bis eine zutreffende Übereinstimmung mit dem Scankurvenverlauf  $R_p(\theta_{ext})$  vorliegt. Man erhält somit die Parametersätze  $(d_{Cr}, \epsilon'_r(Cr), \epsilon''_r(Cr))$  für die Chromschicht und  $(d_{Au}, \epsilon'_r(Au), \epsilon''_r(Au))$  für die aufgedampfte Goldschicht. Die angegebenen Startparameter aus Tab.2 erweisen sich für aufgedampfte Schichten als geeignet, für andere Schichtbildungsverfahren sei auf die weiterführende Literatur [44] verwiesen. In der praktischen Anwendung findet

eine Beeinträchtigung des effektiven optischen Signals der dünnen Goldschicht durch die Subphase statt. Dies erfordert die Aufzeichnung einer Referenzkurve gegen selbige Subphase und nach vorhandener Adsorption. Nun kann die Charakterisierung der adsorbierten Monoschicht erfolgen. Für dünne Schichten existiert immer eine Kombination aus  $d_{Thiol}$  und  $\tilde{\epsilon}_r(Thiol)$ , die zu einer optischen Intensität  $I(\theta_{ext})$  führt. Hierzu müsste einer der beiden Parameter unabhängig von dem anderen Parameter determiniert werden. Häufig wird die dielektrische Konstante  $\epsilon'_r(Schicht)$  des Materials aus der Literatur herangezogen, um die Schichtdicke  $d_{Schicht}$  durch numerische Regression zu bestimmen. Die aus der Referenzmessung erhaltenen Parameterwerte für die Chrom- bzw. Goldschicht dürfen zur Bestimmung der Schichtparameter nicht mehr geändert werden, da man sonst fehlerbehaftete Daten für die Schichtdicke  $d_{Schicht}$  erhält. Zu jeder Messung sollte man stets ein komplettes Datenset mit den Schichtparametern angelegen und anschließend mit den erhaltenen Näherungswerten ausfüllen (siehe Tab.6). [26]

**Tab. 6:** Darstellung zur sukzessiven Ermittlung der unbekanntenen Schichtparameter. Für jeden Berechnungsschritt sind die bereits bekannten Parameter in Schwarz dargestellt und die erhaltenen Werte sind blau gekennzeichnet. Zur Aufzeichnung der Scankurven wurde eine Laserwellenlänge von  $\lambda_L = 632,8 \text{ nm}$  verwendet, was einer Kreisfrequenz  $\omega_L \approx 3,0 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$  entspricht.

a)

<i>Schicht</i>	<i>Material</i>	<i>d [nm]</i>	$\epsilon'_r$	$\epsilon''_r$
<b>1</b>	<b>LaSFN9</b>	$\infty$	<b>3,404</b>	<b>0</b>
2	<i>Chrom</i>	(1,5)	(-6,300)	(18)
<b>3</b>	<b>Gold</b>	<b>48,43</b>	<b>-12,757</b>	<b>1,4851</b>
4	<i>Luft</i>	$\infty$	1,000	0

b)

<i>Schicht</i>	<i>Material</i>	<i>d [nm]</i>	$\epsilon'_r$	$\epsilon''_r$
1	<i>LaSFN9</i>	$\infty$	3,404	0
2	<i>Chrom</i>	(1,5)	(-6,300)	(18)
3	<i>Gold</i>	48,43	-12,757	1,4851
<b>4</b>	<b>Ethanol</b>	$\infty$	<b>1,838</b>	<b>0</b>

c)

<i>Schicht</i>	<i>Material</i>	<i>d [nm]</i>	$\epsilon'_r$	$\epsilon''_r$
1	<i>LaSFN9</i>	$\infty$	3,404	0
2	<i>Chrom</i>	(1,5)	(-6,300)	(18)
3	<i>Gold</i>	48,43	-12,757	1,4851
<b>4</b>	<b>Thiol</b>	<b>3,20</b>	<b>2,116</b>	<b>0,083</b>
5	<i>Ethanol</i>	$\infty$	1,838	0

Aus der Datentabelle für die Schichtparameter (Tab.6) wird ersichtlich, dass die Monoschicht einen imaginären Anteil  $\epsilon_r''$  der dielektrischen Funktion  $\tilde{\epsilon}_r$  aufweist. Diese Tatsache geht zusätzlich aus den Scankurven-Verläufen (siehe Abb.62) hervor, da unterschiedliche Intensitäten  $I(\theta_{SPR})$  im Resonanzminimum  $\theta_{SPR}$  aufgezeichnet sind. Maßgebend ist die Änderung im Absorptionsverhalten des Schichtsystems, bei dem lediglich die Monoschicht hinzugefügt wird. Deshalb soll im nächsten Schritt der komplexe Brechungsindex  $\tilde{n}_{Thiol}$  der Alkylthiol-Monolage bestimmt werden. Hierfür verwendet man die Definitionen des reellen Anteils  $\epsilon_r'$  und des komplexen Anteils  $\epsilon_r''$  der dielektrischen Funktion  $\tilde{\epsilon}_r$  ausgehend vom „Drude-Modell“ (siehe Gl.1 und Gl.2). [20]

$$\epsilon_r'(\omega) = n^2(\omega) - \kappa^2(\omega)$$

$$\epsilon_r''(\omega) = -2 \cdot n(\omega) \cdot \kappa(\omega)$$

In den beiden Gleichungen bezeichnet  $n$  den refraktiven Brechungsindex und  $\kappa$  beinhaltet das Absorptionsverhalten des Mediums. Umstellen der ersten Gleichung nach  $\kappa^2(\omega)$  und Einsetzen der nach  $n(\omega)$  aufgelösten zweiten Gleichung liefert den nachfolgenden Ausdruck, welcher keine Abhängigkeit vom refraktiven Brechungsindex  $n(\omega)$  mehr aufweist. Hierbei handelt es sich um eine Gleichung, die durch geeignete Substitution  $K(\omega)$  in eine quadratische Gleichung überführbar ist. Diese wird dann durch quadratische Ergänzung nach der substituierten Variablen  $K(\omega)$  aufgelöst.

$$\kappa^2(\omega) = \frac{\epsilon_r''^2(\omega)}{4 \cdot \kappa^2(\omega)} - \epsilon_r'(\omega)$$

$$\kappa^4(\omega) + \epsilon_r'(\omega) \cdot \kappa^2(\omega) - \frac{1}{4} \cdot \epsilon_r''^2(\omega) = 0 \quad \parallel \quad \text{Substitution : } K(\omega) = \kappa^2(\omega)$$

$$K^2(\omega) + \epsilon_r'(\omega) \cdot K(\omega) - \frac{1}{4} \cdot \epsilon_r''^2(\omega) = 0 \quad (80)$$

$$K_{1/2}(\omega) = \frac{-\epsilon_r'(\omega) \pm \sqrt{\epsilon_r'^2(\omega) + \epsilon_r''^2(\omega)}}{2}$$

Dies sind die beiden Lösungen  $K_{1/2}$  der substituierten Gleichung (siehe Gl.80). Man erhält die eigentlichen Lösungsausdrücke durch Rücksubstitution nach  $\kappa(\omega)$ .

$$\kappa_{(1-4)}(\omega) = \pm \sqrt{K_{1/2}(\omega)} = \pm \sqrt{\frac{-\epsilon_r'(\omega) \pm \sqrt{\epsilon_r'^2(\omega) + \epsilon_r''^2(\omega)}}{2}}$$

Diese vier mathematischen Lösungen  $\kappa_{(1-4)}(\omega)$  erweisen sich allerdings nicht alle als physikalisch sinnvoll. Wir erwarten einen reellen Wert für  $\kappa(\omega)$ , was zur Eliminierung des negativen Vorzeichens in der Wurzel führt. Des weiteren würde ein negativer Wert für  $\kappa(\omega)$  im exponentiellen Anteil die Energieerhaltung der elektromagnetischen Welle verletzen. Für unterschiedliche Ausbreitungsrichtungen einer Lichtwelle, bleiben als physikalische Lösungen nur die beiden nachfolgenden Ausdrücke für die absorbierenden Eigenschaften des Mediums übrig!

$$\hookrightarrow \kappa(\omega) = \pm \sqrt{\frac{-\epsilon'_r(\omega) + \sqrt{\epsilon_r'^2(\omega) + \epsilon_r''^2(\omega)}}{2}}$$

Umstellung von Gl.1 und Einsetzen des Ausdruckes für  $\kappa(\omega)$  ergibt den optischen Brechungsindex  $n(\omega)$  des Mediums bei einer Anregungskreisfrequenz  $\omega$  der einfallenden Lichtwelle.

$$n(\omega) = \sqrt{\epsilon'_r(\omega) + \kappa^2(\omega)} = \sqrt{\frac{1}{2} \cdot \sqrt{\epsilon_r'^2(\omega) + \epsilon_r''^2(\omega)}}$$

Die Datentabelle (Tab.6) liefert nun die folgenden Näherungswerte für die Monoschicht:

$$\tilde{n}_{Thiol}^2 = \epsilon'_r(Thiol) \pm j \cdot \epsilon_r''(Thiol) \approx 2,116 \pm j \cdot 0,083$$

Der optische Brechungsindex  $n(\omega)$  gibt an, wie die Ausbreitungsrichtung einer Lichtwelle der Kreisfrequenz  $\omega$  im Medium beeinflusst wird und die Absorption  $\kappa(\omega)$  beschreibt das Dämpfungsverhalten der elektromagnetischen Lichtwelle beim Mediendurchtritt.

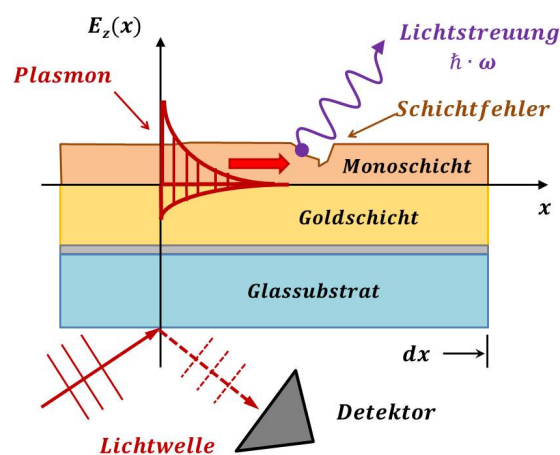
$$\kappa_{Thiol} \approx \pm \sqrt{\frac{-2,116 + \sqrt{2,116^2 + 0,083^2}}{2}} \approx \pm 0,0285$$

$$n_{Thiol} \approx \sqrt{2,116 + 0,083^2} \approx 1,4570$$

$$\tilde{n}_{Thiol} \approx 1,4570 \pm j \cdot 0,0285$$

**Bemerkung:**

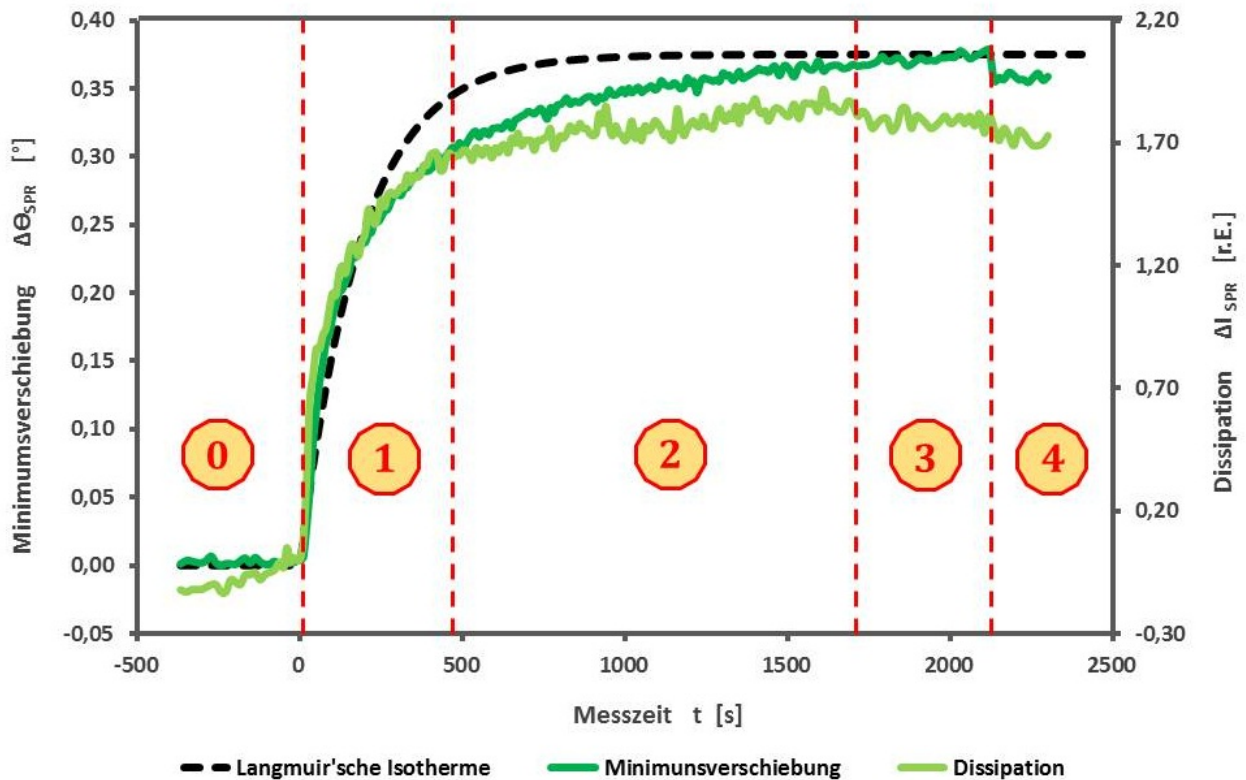
Die Ausbildung eines imaginären Anteils  $\epsilon_r''$  für die dielektrische Funktion  $\tilde{\epsilon}_r$  repräsentiert Inhomogenitäten in der Monoschicht. An solchen Stellen können keine Oberflächenplasmonenresonanzen (SPR) existieren, weil die Einkoppelbedingung (*Impulsanpassung*) nicht erfüllt ist. Dies führt zu einem breiteren Resonanzminimum und einer Verringerung der Koppeffizienz (siehe Abb.62). Es wird deutlich, dass die Annahme idealisierter Schichtbildungen an dieser Stelle verworfen wird.



**Abb. 63:** Schematische Darstellung der Lichtstreuung an Schichtinhomogenitäten.

### 4.6 Diskussion der aufgezeichneten Adsorptionskinetiken

Bei dem Messverfahren des Minimumtracking erhält man den Winkel  $\Delta\theta_{SPR}$  für Oberflächenplasmonenresonanz, welcher sich auf eine Schichtdicke  $d_{Thiol}$  beziehen lässt. Gleichzeitig wird der Intensitätsverlauf  $I(\theta_{SPR})$  im Minimum aufgezeichnet, was als Dissipation der adsorbierten Schicht aufgefasst werden darf. Diese beschreibt den Ordnungszustand eines Systems und lässt somit auf Fehlerstellen oder Inhomogenitäten innerhalb der Monoschicht schließen.



**Abb. 64:** Aufgezeichnete Adsorptionskurven bei einer Alkylthiol-Konzentration  $c_{Thiol} = 500 \mu M$  mittels Minimumtracking. Einerseits repräsentiert die Minimumverschiebung  $\Delta\theta_{SPR}(t)$  den Schichtdickenverlauf  $d_{Thiol}(t)$  und weiterhin zeigt die Dissipation  $\Delta I_{SPR}$  unterschiedliche Schichtmorphologien an. (siehe Abb.63) [26] Die markierten Bereiche (0) – (4) sind durch gestrichelte Linien getrennt und zeigen die verschiedenen Schichtbildungsphasen auf. (siehe Abb.35) [37]

**Tab. 7:** Übersichtsdarstellung der verschiedenen Adsorptionsphasen und deren Übereinstimmung mit dem Langmuir'schen Adsorptionsmodell (siehe Abb.65).

<i>Bereich</i>	<i>Adsorptionsphase</i>	<i>Übereinstimmung zum Adsorptionsmodell</i>
0	<i>Offset</i>	<i>gut</i>
1	<i>Lying – down</i>	<i>sehr gut</i>
2	<i>Koexistenz</i>	<i>schlecht</i>
3	<i>Kristallisation</i>	<i>gut</i>
4	<i>Spülvorgang</i>	<i>mittel</i>

Man erkennt deutliche Übereinstimmungen beider Kurvenverläufe in manchen Abschnitten des Adsorptionsvorganges aus Abb.64 aber auch größere Abweichungen, welche im nachfolgenden diskutiert werden.



Schichtbildungsphasen:

- **Reflektivität von Sensor und Subphase (0)**

Die „Offset-Messung“ gegen die reine Subphase aus Ethanol zeigt unterschiedliche Kurvenverläufe, weil sich aufgrund des Spülvorganges die Koppel-effizienz gegen das Lösungsmittel verändert. Mit zunehmender Messzeit erhält man eine positive Intensitätsänderung  $\Delta I_{SPR}$  im Resonanzminimum  $\theta_{SPR}$ , was als Dissipation bezeichnet ist.

- **Lying-Down-Phase (1)**

In dieser sogenannten „lying-down-Phase“ stimmen beide Kurvenverläufe perfekt überein und repräsentieren die „Langmuir’sche-Adsorptionsisotherme“. Alkylthiol-Adsorbaten können sich nahezu ungehindert auf der Oberfläche niederlegen und wechselwirken kaum miteinander. Die Dissipation beschreibt deshalb in diesem Abschnitt eine positive Intensitätsänderung  $\Delta I_{SPR}$  aufgrund einer fortlaufenden Oberflächenanlagerung mit Adsorbaten.

- **Koexistenz-Sektion (2)**

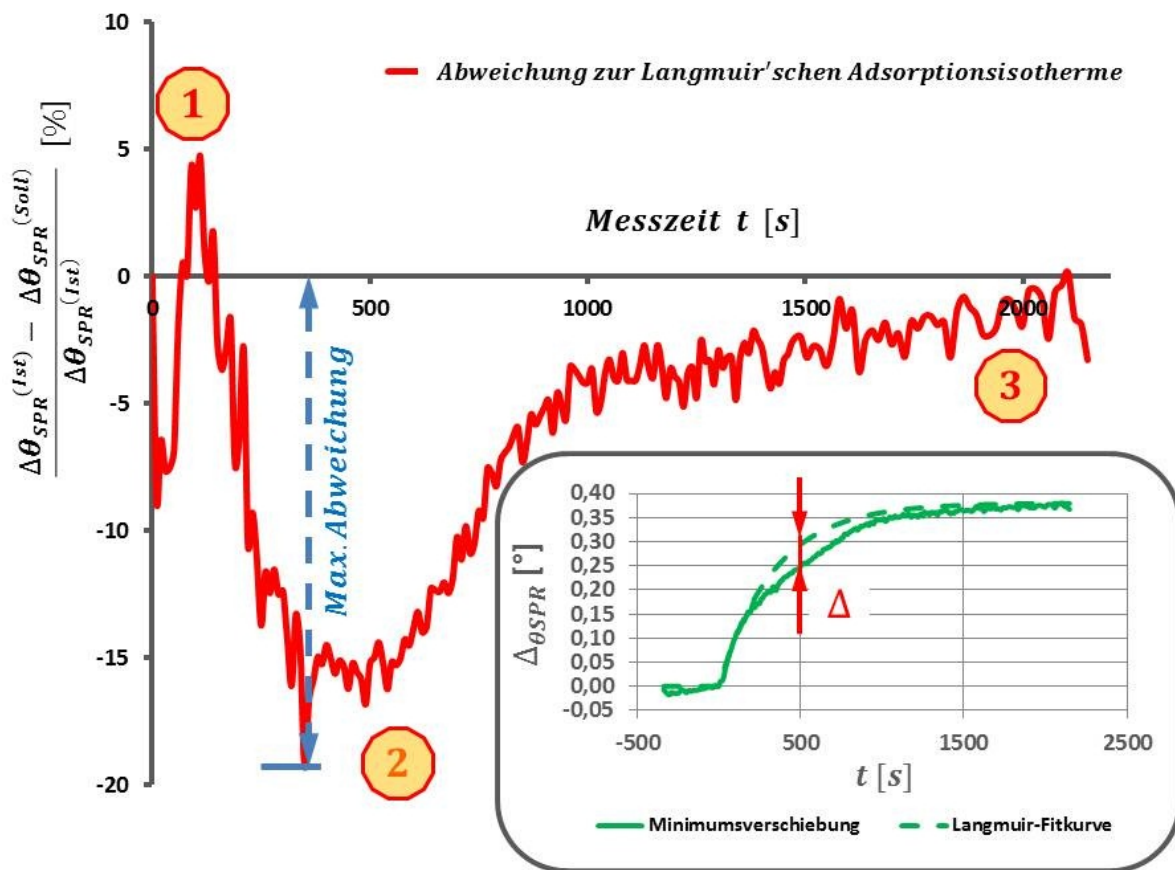
Mit zunehmender Belegung der Oberfläche durch die Adsorbaten (*Thiole*) kommt es zu Umlagerungserscheinungen einzelner Agglomerate, um eine höhere Oberflächenbedeckung und eine niedrigere freie Energie anzustreben. Dieser Koexistenzbereich, in dem sowohl liegende Bereiche als auch kristallisierte, aufgerichtete Abschnitte vorkommen zeigt ähnliche Kurvenverläufe für die Resonanzwinkelverschiebung  $\Delta\theta_{SPR}$  und die Dissipation  $\Delta I_{SPR}$ . [37] Die größeren Abweichungen vom angenommenen „Langmuir’schen Adsorptionsmodell“ entstehen durch die einzelnen Agglomerationsphasen.

- **Kristallisationsvorgang (3)**

Die Oberfläche ist nun fast vollständig belegt und die überwiegende Anzahl aller adsorbierten Teilchen hat sich gegenseitig ausgerichtet. Es dominieren „Van-der-Waals-Kräfte“ zwischen den Kohlenwasserstoffketten der Alkylthiole. Fehlstellen in der Schichtmorphologie heilen mit zunehmender Zeitdauer größtenteils selbstständig aus. [37] Die Dissipation bleibt nahezu konstant, aber die detektierte Oberflächenbelegung nimmt noch geringfügig zu und strebt letztendlich gegen einen Sättigungswert, welcher die vollständige Monolage angibt. Diese Adsorptionsphase wird als Kristallisationsvorgang bezeichnet.

- **Desorption von physisorbierten und kondensierten Molekülen (4)**

Das Ende des Adsorptionsverlaufes wird durch einen Spülvorgang mit dem reinen Lösungsmittel eingeleitet, um physisorbierte Adsorbaten oder zusätzlich kondensierte Moleküle in zweiter Lage von der Oberfläche zu entfernen. Man erkennt eine Verringerung der mittleren Schichtdicke, wobei auch die Dissipation abnimmt.



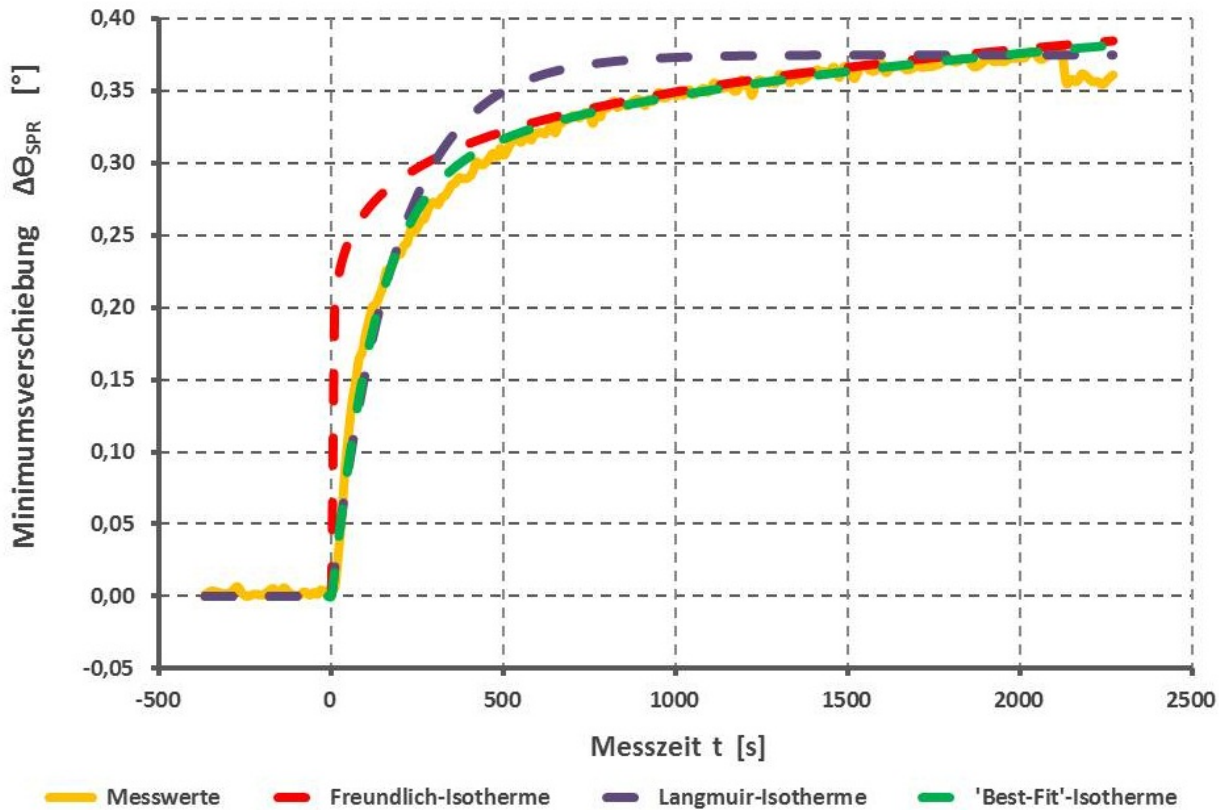
**Abb. 65:** Auftragung der relativen Abweichung zwischen der gemessenen Adsorptionskurve und der Langmuir'schen Regressionskurve bei einer Thiol-Konzentration  $c_{Thiol} \approx 100 \mu M$ . Man erkennt maximale Abweichungen zum Langmuir-Verhalten im zweiten Abschnitt, wohingegen die anderen Bereiche relativ gut übereinstimmen.

Die große Abweichung im zweiten Bereich liegt darin begründet, dass die Adsorptionsenthalpie  $\Delta H_{ads} = f(\Theta)$  nicht unabhängig von der Belegung ist, sondern logarithmisch mit zunehmendem Bedeckungsgrad  $\Theta$  abnimmt. Eine solche „Freundlich-Adsorptionsisotherme“ kann durch zwei unabhängige Parameter  $a$  und  $b$  beschrieben werden (siehe Abb.66). [30]

$$\Theta(t) \propto \Delta\theta_{SPR}(t) = a \cdot t^{\frac{1}{b}}$$

Die Freundlich-Isotherme zeigt sehr gute Übereinstimmung im zweiten Bereich, hat jedoch große Diskrepanz im ersten Abschnitt. Besonders bei der Physisorption beobachtet man zudem eine mehrmolekulare Adsorption, was sich dadurch bemerkbar macht, dass die Adsorptionsisotherme zunächst gegen einen Grenzwert zu streben scheint, dann jedoch weiter ansteigt. [30] Eine solche Isotherme wurde erstmals durch Brunauer, Emmett und Teller gefunden und wird deshalb als „BET-Isotherme“ bezeichnet. Aufgrund des hohen Grades an Komplexität ist deren Anwendungsbereich allerdings begrenzt. Die besten Regressionsergebnisse der aufgezeichneten Messkurven stellt ein Produktansatz aus zwei verschiedenen Termen dar (Gl.81), wobei der Einflussbereich des Langmuir-Verhaltens ( $\Delta\theta_{SPR} \propto 1 - e^{-k \cdot t}$ ) durch die Reaktionskonstante  $k$  begrenzt ist. Für Zeitwerte  $t \gg t_{1/2}$  gewinnt die Wurzelabhängigkeit ( $\Delta\theta_{SPR} \propto t^{1/b}$ ) der „Freundlich-Isotherme“ zunehmend an Bedeutung (siehe Abb.66).

$$\Delta\theta_{SPR}(t) = \Delta\theta_{SPR,max} \cdot t^{\frac{1}{b}} \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \quad \text{mit :} \quad k \approx \frac{\ln(2)}{t_{1/2}} \quad (81)$$

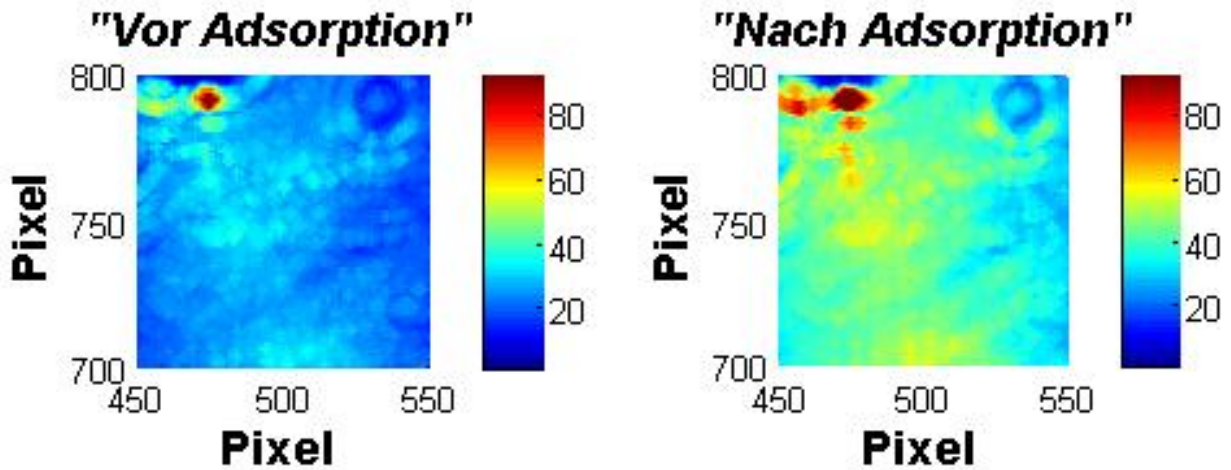


**Abb. 66:** Verschiedene Adsorptionsisothermen als Regressionskurven für die aufgezeichnete Messkurve. Die Adsorbatenkonzentration beträgt  $c_{Thiol} \approx 500 \mu M$  und die Temperatur des Fluids ist auf  $T = 298 \pm 2 K$  eingeregelt.

Im Folgenden soll nun ein Vergleich der verschiedenen Messverfahren angestellt werden. Bei Betrachtung von Abb.68 fällt die zunehmende Abweichung zwischen dem Kurvenverlauf für Minimumtracking  $\Delta\theta_{SPR}(t)$  und der Aufzeichnung des Intensitätssignals  $I(\theta_0, t)$  bei konstantem Einstrahlwinkel  $\theta_0$  auf. Die Erklärung liegt in der Dissipation  $\Delta I_{SPR}(t)$  begründet, denn bei höheren Oberflächenbedeckungen kommt es zu einem geringeren Intensitätsanstieg  $\Delta I^*(\theta_0, t)$  als es dem Schichtwachstums  $\Delta d_{Thiol}(t)$  entsprechen müsste. Da nur die Intensität  $I^*(\theta_0, t)$  im zeitlichen Verlauf aufgezeichnet wird, kann man nicht zwischen beiden Phänomenen unterscheiden, was in diesem Fall zur scheinbar geringeren Schichtdicke  $d_{Thiol}$  führt (siehe Gl.82).

$$\underbrace{\Delta I^*(\theta_0, t)}_{\text{Gesamtänderung}} = \underbrace{\Delta I_{SPR}(\theta_{SPR}, t)}_{\text{Schichtmorphologieänderung}} + \underbrace{\Delta I_0(\theta_0, t)}_{\text{Schichtdickenänderung}} \quad (82)$$

Die Oberflächenplasmonenmikroskopie (*SPRM*) zeichnet ebenfalls ein zeitabhängiges Intensitätssignal  $I(\theta_{AP}, t)$  in einem festen Arbeitspunkt  $\theta_{AP}$  auf, kann aber zusätzlich orts aufgelöste Adsorptionsverläufe an diversen Punkten  $x, y$  der Oberfläche darstellen. Eine Veränderung im zeitabhängigen Bedeckungsgrad  $\Theta(t)$  wird durch einen veränderlichen Kontrastwert  $K(x, y, t)$  dargestellt. Veränderungen des pixelabhängigen Kontrastes während des Adsorptionsvorganges sind einer veränderlichen Farbskala zugeordnet (siehe Abb.67). Man erkennt, dass sich einzelne Bildpixel  $[Px, Py]$  mit zunehmender Belegung unterschiedlich stark verändern, was auf die Bildung von Agglomeraten schließen lässt. Zudem zeigt die *SPRM*- Adsorptionskurve in Abb.68 einen durchgängigen Langmuir'schen-Verlauf, denn es ergeben sich keine Umlagerungserscheinungen analog zu den Adsorptionsisothermen der Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie (*SPRS*). Man registriert einen exponentiellen Anstieg bis zu dem Sättigungswert  $d_{mono}(Thiol)$ .



**Abb. 67:** Aufzeichnung der Goldoberfläche (*Adsorbens*) vor- und nach der Belegung mit einer Monoschicht des Alkylthiols (*Adsorbat*) mittels *SPRM*. Die beiden Bilder zeigen die entsprechenden Pixel  $[Px, Py]$ , welche einem Ort  $x, y$  auf der Oberfläche zugerechnet werden können. Die Farbskala ist in Grauwertstufen  $GW(Px, Py)$  aufgetragen und repräsentiert die Intensität  $I(Px, Py)$  an selbiger Stelle. Die Adsorbatenkonzentration beträgt  $c_{Thiol} \approx 500 \mu M$  und die Temperatur sei  $T = 298 \pm 2 K$ .

Die Aufzeichnung von Scankurven  $I(\theta_{ext})$  während dem Belegungsvorgang ermöglicht sowohl die Bestimmung der Schichtdicke  $d_{Thiol}$  als auch die Aussage über dielektrischen Eigenschaften  $\tilde{\epsilon}_r(Thiol)$ . Nachteilig ist jedoch die lange Aufzeichnungszeit ( $t_A \approx 1 \dots 3 \text{ Minuten}$ ) für eine Scanmessung, weshalb schnelle Adsorptionsverläufe nur mangelhaft detektierbar sind. Das Verfahren eignet sich jedoch ausgezeichnet zur Kontrolle der Messwerte aus den übrigen Messmodi.

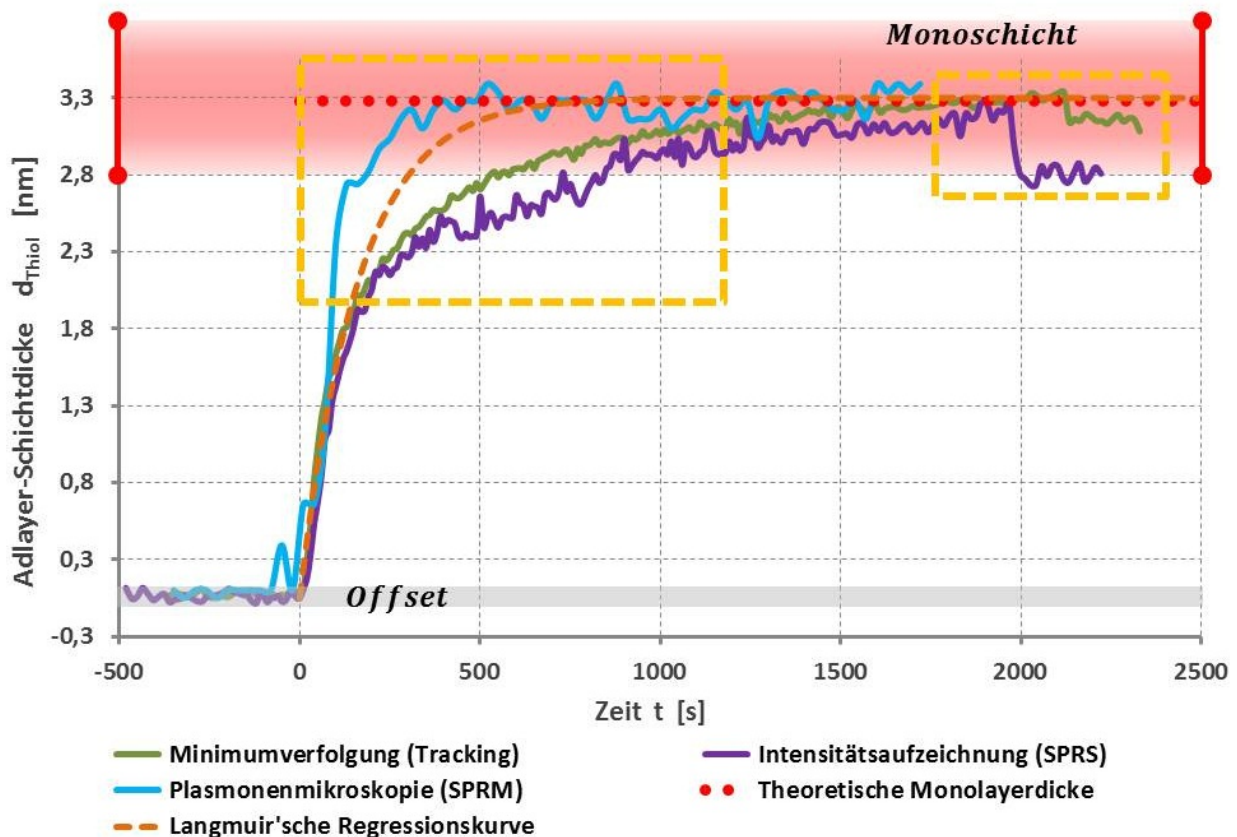
**Tab. 8:** Charakterisierung der verschiedenen Messmodi basierend auf dem Effekt der Oberflächenplasmonenresonanz (*SPR*). Dazu sind die charakteristischen Messgrößen jedes Verfahrens und die aus der Messung erhaltenen Schichtinformationen aufgetragen.

<i>Verfahren</i>	<i>Messgrößen</i>	<i>Schichtdicke</i>	<i>Dissipation</i>	<i>Ortsauflösung</i>
<i>Minimumtracking</i>	$\theta_{SPR}, I(\theta_{SPR})$	<i>ja</i>	<i>ja</i>	<i>nein</i>
<i>Intensitätsaufzeichnung</i>	$I(\theta_0)$	<i>ja</i>	<i>nein</i>	<i>nein</i>
<i>Plasmonenmikroskopie</i>	$I(\theta_{AP})$	<i>ja</i>	<i>nein</i>	<i>ja</i>
<i>Scanmessungen</i>	$I(\theta_{ext})$	<i>ja/nein</i>	<i>ja</i>	<i>nein</i>

Als letztes Kriterium wird der theoretische Schichtdickenwert  $d_{mono}$  herangezogen. Dieser geht aus den refraktiven Eigenschaften der Monoschicht  $n_{Thiol}$  unter Berücksichtigung der zugehörigen Massenbelegungsdichte  $\Gamma$  hervor und sei mit einer relativen Unsicherheit  $RF$  behaftet, was zunächst durch ein „Totales Differenzial“  $\Delta d_{mono}$  ausgedrückt wird (siehe Gl.83).

$$\Delta d_{mono} \approx \sqrt{\left(\frac{\partial d_{mono}}{\partial \tilde{n}_{mono}} \cdot \Delta \tilde{n}_{mono}\right)^2 + \left(\frac{\partial d_{mono}}{\partial M_{mol}} \cdot \Delta M_{mol}\right)^2 + \left(\frac{\partial d_{mono}}{\partial \frac{dn}{dc}} \cdot \Delta \frac{dn}{dc}\right)^2 + \left(\frac{\partial d_{mono}}{\partial n_{Thiol}} \cdot \Delta n_{Thiol}\right)^2 + \left(\frac{\partial d_{mono}}{\partial n_c} \cdot \Delta n_c\right)^2} \tag{83}$$

Das „Totale Differenzial“ liefert  $\Delta d_{mono} \approx 0,49 \text{ nm}$ , wodurch man für den relativen Messfehler  $RF = \Delta d_{mono}/d_{mono} \approx 15 \%$  erhält. Der theoretische Schichtdickenwert  $d_{mono}(Thiol)$  eignet sich demnach zur groben Abschätzung der adsorbierten Monoschicht (siehe Abb.68). Die monomolekulare Stoffmengenkonzentration  $c_{mono}(Thiol) \approx 80 \mu\text{M}$  wird durch die aufgezeichneten Adsorptionsverläufe mittels „Minimumtracking“ (siehe Abb.53) bestätigt. Geringere Konzentrationen ( $c_{Thiol} < c_{mono}(Thiol)$ ) bilden keine geschlossene Monolage und bei großem Teilchenüberschuss ( $c_{Thiol} \gg c_{mono}(Thiol)$ ) kommt es zur mehrmolekularen Belegung des Adsorbens. Die kondensierten Adsorbaten höherer Lagen werden jedoch mit dem abschließenden Spülvorgang des Lösungsmittels wieder von der Oberfläche entfernt.



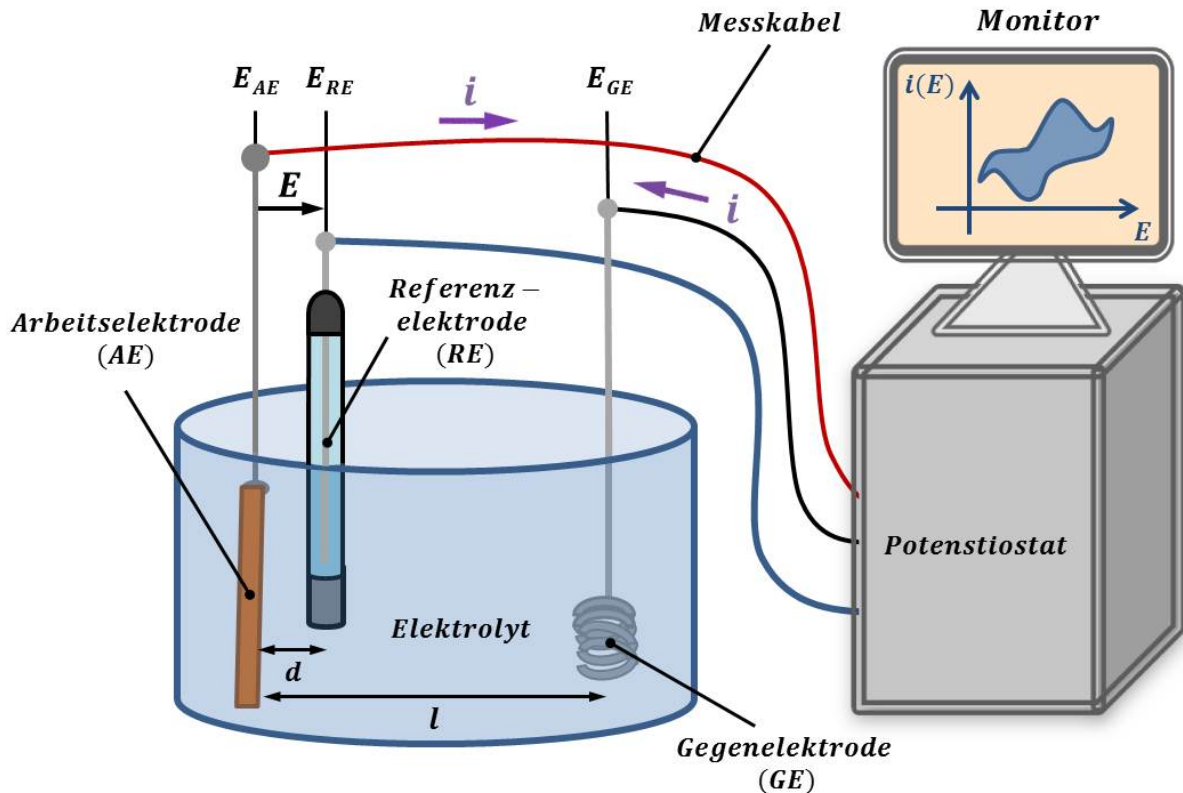
**Abb. 68:** Gegenüberstellung der einzelnen Messverfahren zur Aufzeichnung von Adsorptionskinetiken. Die spezifischen Adsorptionsverläufe für „Minimumtracking“ (grüne Kurve), Intensitätsaufzeichnung (violette Kurve) und „Imaging-Methode“ (blaue Kurve) repräsentieren eine Alkylthiolkonzentration  $c_{Thiol} = 500 \mu\text{M}$  und eine Temperatur  $T = 298 \text{ K}$ . Die rot – gestrichene Linie zeigt die theoretische Schichtdicke des Monolayers  $d_{mono} \approx 3,27 \text{ nm}$ . Die gelb-umrandeten-Bereiche markieren die auffälligen Abweichungen im Bereich zunehmender Bedeckung ( $\theta(t) \gg 0$ ) der Goldoberfläche. In dieser Phase der Kinetikmessung kommt es zu größeren Differenzen von der „Langmuir’schen Adsorptionsisotherme“ (braune Kurve). Die Anwesenheit des relativen Fehler’s ( $RF \approx 15\%$ ) für die theoretische Monoschichtdicke ist durch den roten Fehlerbalken gekennzeichnet.

## 5 Elektrochemie

### 5.1 Zyklische Voltammetrie

#### 5.1.1 Experimenteller Versuchsaufbau

Als experimenteller Versuchsaufbau dient zunächst ein Becherglas, welches mit einer Elektrolytlösung (*wässrige Lösung*) befüllt ist. Weiterhin seien die Messelektroden in die Lösung eingetaucht und durch eine sogenannte „Drei-Elektroden-Konfiguration“ an einen Potentiostaten (*Autolab PGSTAT 302*) angeschlossen. Die Arbeitselektrode (*AE*) besteht aus einem Glassubstrat, welches mit einer dünnen, polykristallinen Goldschicht versehen ist. Als unpolarisierbare Gegenelektrode (*GE*) kommt ein Platindraht (*Pt*) zum Einsatz, der durch mehrere Windungen eine möglichst große wirksame Oberfläche  $A_{GE}$  aufweisen soll, um die Stromdichte  $i_{GE}$  an der Oberfläche der Gegenelektrode zu verringern. Als Referenzelektrode (*RE*) dient eine Silber-Silberchlorid-Elektrode (*ALS RE – 1B*), welche mit einer 3 molaren Natriumchlorid-Lösung gefüllt ist, die als interner Elektrolyt verwendet wird und durch eine ionendurchlässige Membran (*Fritte*) von der eigentlichen Elektrolytlösung getrennt ist. Durch eine variable Stromquelle wird ein Stromfluss durch die Arbeits- und die Gegenelektrode geleitet und die Veränderungen des Potentials der Arbeitselektrode  $E_{AE}$  gegen die Referenzelektrode gemessen. Solche Referenzelektroden führen praktisch keinen Strom und weisen ein äußerst stabiles Potential  $E_{RE}$  auf. An der Gegenelektrode stellt sich aufgrund des Ladungstransportes ein definierter, aber unbekannter Potenzialwert  $E_{GE}$  ein und das gemessene Potential der Referenzelektrode  $\Delta E_{RE}$  kann man direkt auf die Potenzialänderung der Arbeitselektrode  $\Delta E_{AE}$  beziehen. Die aufgezeichneten Messkurven sind „in-situ“ auf einem Monitor dargestellt und können nach erfolgter Messung simultan ausgewertet werden.



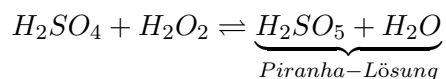
**Abb. 69:** Schematische Darstellung des experimentellen Versuchsaufbaus zur zyklischen Voltammetrie. Die drei verschiedenen Messelektroden sind in die Elektrolytlösung eingetaucht und über Laborkabel mit einem Potentiostaten verbunden. Die aufgezeichneten Messkurven werden auf einem Monitor dargestellt.

### 5.1.2 Reinigungsprozess und Probenvorbereitung

Die zyklische Voltammetrie detektiert oxidative- und reduktive Vorgänge an den Elektrodenoberflächen. Demnach können im Elektrolyt gelöste Schmutzpartikel Elektrodenreaktionen hervorrufen, welche die gewünschten Effekte einer Redoxreaktion überlagern. Folglich müssen alle elektrochemischen Komponenten einen hohen Reinheitsgrad aufweisen, um aussagekräftige Messergebnisse zu erhalten.

#### Herstellung einer geeigneten Reinigungslösung:

Glaswerkstoffe ( $SiO_4$ ) und Teflon-Komponenten ( $PTFE$ ) lassen sich besonders gut reinigen, da beide äußerst inert gegen stark oxidative Reinigungslösungen sind. Als Reinigungssubstanz soll Peroxomonoschwefelsäure ( $H_2SO_5$ ) dienen, welche aus konzentrierter Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ) und 35% – *igem* Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) im Mischungsverhältnis 5 : 1 zusammensetzt ist.



Peroxomonoschwefelsäure ist als wässrige Lösung schon bei Normalbedingungen instabil, weshalb sie vor jeder Verwendung stets neu hergestellt wird. Die Mischungsreaktion ist stark exotherm und es kommt zur großen Hitzeentwicklung! Deshalb sollte das Mischungsgefäß immer im Eiswasserbad gekühlt und der Temperaturverlauf mit einem Thermometer kontrolliert werden. Zusätzlich ist es wichtig, zuerst die notwendige Menge an Wasserstoffperoxid ins Gefäß zu füllen und dann vorsichtig die Schwefelsäure zuzugeben. Aufgrund von Explosionsgefahr darf man unter keinen Umständen organische Lösungsmittel wie z.B. Aceton ( $C_3H_6O$ ) zusetzen.

#### Reinigung der elektrochemischen Messeinrichtung:

Nach dem Ansetzen einer frischen „Piranha-Lösung“<sup>2</sup> müssen alle zu reinigenden Komponenten befüllt oder in eines der gefüllten Gefäße getauscht werden und so für einen halben Tag verweilen. Danach kann man die oxidative Lösung in ein geeignetes Abfallgefäß entsorgen und anschließend alle Komponenten gründlich unter Milli-Q-Wasser ( $R = 18,6 \text{ M}\Omega$ ) abspülen. Um unerwünschte Piranha-Rückstände restlos zu entfernen, werden alle Gefäße erneut mit Milli-Q-Wasser gefüllt und auf einer Heizplatte platziert. Bei einer Temperatur  $T = 45^\circ\text{C}$  erreicht man den Zersetzungspunkt von Peroxomonoschwefelsäure ( $H_2SO_5$ ). Kommt es zusätzlich zu keiner weiteren Blasenentwicklung beim Siedepunkt des Wassers, so sind keine Siedekeime (*Schmutzpartikel*) mehr vorhanden und folglich ist die geforderte Reinheit erreicht. Vorsicht vor überhitztem Wasser! Dichtungen oder andere Materialien, die man nicht mit Piranha-Lösung reinigen darf, müssen gründlich unter Milli-Q-Wasser gesäubert und anschließend mit Stickstoff ( $N_2$ ) trockengeblasen werden. Die Arbeitselektrode ( $AE$ ) sollte man vor der Benutzung in einer Butanflamme bei einer Temperatur  $T \approx 550^\circ\text{C}$  kurzzeitig tempern, um Oberflächenfehlstellen auszuheilen. Der helle Platindraht ( $Pt$ ), der als Gegenelektrode ( $GE$ ) dient, ist ebenfalls in der Butanflamme zu Glühen, um Kontaminationen zu entfernen. Die Silber-Silberchlorid Referenzelektrode ( $RE$ ) ist gewöhnlich in eine molare Lösung aus Chlorid-Ionen ( $Cl^-(aq)$ ) eingetaucht, weshalb der äußere Teil kurzzeitig unter Milli-Q-Wasser gespült wird, bevor die Elektrode in den Elektrolyt eingetaucht wird.

<sup>2</sup> Sie wird gelegentlich auch als „Caro’sche Säure“ bezeichnet!

Herstellung der Elektrolytlösungen zur zyklischen Voltammetrie:

- **0,1 M  $H_2SO_4(aq)$  (verdünnte Schwefelsäure)**

Bei diesem wässrigen Elektrolyten sorgen gelöste Ionen für eine elektrische Leitfähigkeit. Das Lösungsvolumen soll  $V_{Lösung} = 50 \text{ ml}$  betragen und die Herstellung aus konzentrierter Schwefelsäure erfolgen. Reine Schwefelsäure hat eine Dichte  $\rho_{H_2SO_4} = 1,84 \frac{\text{kg}}{\text{l}}$  und eine molare Masse  $M_{H_2SO_4} = 98,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ . [25] Ein Erlenmeyerkolben ( $V_{Kolben} = 50 \text{ ml}$ ) wird bis zur Hälfte mit Milli-Q-Wasser befüllt und ein Volumen  $V_{H_2SO_4} = 275 \mu\text{l}$  (siehe Gl.84) an konzentrierter Schwefelsäure (97%) mittels Eppendorf-Pipette hinzugegeben. Der Kolben wird bis zur Markierung mit Milli-Q aufgefüllt und mehrfach geschwenkt.

$$V_{H_2SO_4} \approx \frac{c_{H_2SO_4} \cdot V_{Lösung} \cdot M_{H_2SO_4}}{\rho_{H_2SO_4} \cdot \%} = \frac{0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 50 \text{ ml} \cdot 98,08 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1840 \frac{\text{g}}{\text{l}} \cdot 0,97} \approx 275 \mu\text{l} \quad (84)$$

- **5 mM  $K_4[Fe(CN)_6](aq)$  + 1 M  $KCl(aq)$**

Diese wässrige Elektrolytlösung beinhaltet die gelöste Redoxspezies  $[Fe(CN)_6]^{4-}(aq)$  und das Leitsalz  $KCl(aq)$ . Das gelbe Blutlaugensalz ( $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ ) hat eine molare Masse  $M_{BLS} \approx 422,39 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$  und das Kaliumchlorid ( $KCl$ ) hat die Molmasse  $M_{KCl} \approx 74,55 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ . [25] In einem Erlenmeyerkolben sollen  $V_{Lösung} = 50 \text{ ml}$  Elektrolytlösung ange-setzt werden. Die notwendige Einwaage  $m_{BLS}$  an kristallinem Blutlaugensalz beträgt:

$$m_{BLS} = M_{BLS} \cdot c_{BLS} \cdot V_{Lösung} = 422,39 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 50 \cdot 10^{-3} \text{ l} \approx 105,6 \text{ mg}$$

Ebenso bestimmt sich die Einwaage  $m_{KCl}$  an kristallinem Kaliumchlorid:

$$m_{KCl} = M_{KCl} \cdot c_{KCl} \cdot V_{Lösung} = 74,55 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 50 \cdot 10^{-3} \text{ l} \approx 3,728 \text{ g}$$

Die eingewogenen Chemikalien werden mittels Trichter in den Erlenmeyerkolben gegeben und in etwas Milli-Q-Wasser gelöst. Mehrfaches schwenken des Kolbens und ein anschließendes Ultraschallbad löst die kristallinen Stoffe vollständig. Abschließend ist der Messkolben unter erneutem Schwenken bis zur Eichmarkierung mit „Milli-Q“ zu befüllen.

Entfernung des gelösten Sauerstoff aus der Elektrolytlösung:

Die Elektrolytlösungen sind unter Atmosphärenbedingung hergestellt und beinhalten demnach gelösten Sauerstoff ( $O_2$ ), welcher bei einer anschließenden zyklischen Voltammetrie oxidiert wird. Zur Vermeidung muss man den Elektrolyt unter Schutzgasatmosphäre mit Stickstoff ( $N_2$ ) oder Argon ( $Ar$ ) entgasen. Der spezielle Entgasungsaufbau ist in Abb.70 dargestellt und trägt die Bezeichnung („Bubbler“). Dazu wird ein „Silikon-Schlauch“ an einem Druckminderer angeschlossen und über eine Spritze mit entsprechender Kanüle in den Elektrolyten eingetaucht. Die Schutzatmosphäre kann durch ein „Septum“ oder mittels „Parafilm“ hergestellt werden.

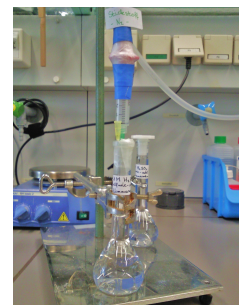


Abb. 70: „Bubbler“



### 5.1.3 Elektrisches Potenzial der Messelektroden

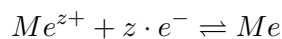
Die verschiedenen Elektroden der physikalischen Elektrochemie lassen sich nach Art der Potenzialentstehung in verschiedene Gruppierungen unterteilen. Die wichtigsten Fälle sind im nachfolgenden aufgeführt.

- *Elektroden 1. Art:*

Es sind Elektroden deren Potenzial direkt von der Elektrolytkonzentration einer Redoxspezies abhängt. Dazu gehören überwiegend Metalle, die in eine Elektrolytlösung eintauchen wobei eine Phasengrenze zwischen dem festen Metall und der flüssigen Lösung entsteht.

- *Metallionenelektroden:*

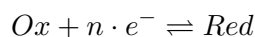
In Abhängigkeit der Rahmenbedingungen stellt sich ein dynamischer Gleichgewichtszustand zwischen dem elektrochemischen Potenzial des Metalls  $\mu^*(Me)$  und der Elektrolytlösung  $\mu^*(Me^{z+})$  ein, wobei entweder das Metall der festen Elektrode in Lösung geht oder Metallionen aus der Lösung als festes Metall abgeschieden werden. [25] [31]



Dies führt zur Bildung einer elektrolytischen Doppelschicht an der Grenzfläche und der damit gekoppelten Galvani-Spannung  $\Delta\varphi$ . Das Gleichgewicht wird entscheidend durch die Stellung des Metalles ( $Me$ ) in der elektrochemischen Spannungsreihe und der Konzentration  $Me^{z+}$  der Elektrolytlösung beeinflusst.

- *Redoxelektroden:*

Auch zwischen einer inerten Elektrode (z.B. *Platindraht*) und der Elektrolytlösung bildet sich eine Galvani-Spannung  $\Delta\varphi$  aus, wenn in der Lösung Redoxpaare *Ox/Red* durch Elektronenabgabe oder -aufnahme ( $n \cdot e^-$ ) ineinander übergehen können.



Während des Eintauchens der Elektrode in die Elektrolytlösung setzt eine Ausgleichsreaktion unter Elektronentransfer ein, welche zur Aufladung der Elektrode und somit zur Ausbildung einer elektrolytischen Doppelschicht führt. [31]

- *Elektroden 2. Art:*

Bei solchen Elektroden hängt das Potenzial nur indirekt von der Elektrolytkonzentration einer Redoxspezies ab und sie unterscheiden sich nur durch eine konstante Spannungsdifferenz von Elektroden erster Art. Aus diesem Grund werden sie oftmals als Bezugselektroden eingesetzt. Die Konzentrationsunabhängigkeit wird durch eine besondere Zusammensetzung der Elektrolytlösung und einem speziellen Aufbau erreicht. Eine solche Elektrolytlösung besteht zumeist aus einer gesättigten Lösung eines schwerlöslichen Salzes, welches aus den gleichen Kationen wie das Metall der Phasengrenze besteht, sowie einem gut löslichen Alkalisalz mit wohldefinierter Konzentration, welches das gleiche Anion wie das schwerlösliche Salz enthält.

Potenzial der Arbeitselektrode:

Als Arbeitselektrode dient eine dünne Goldschicht auf einem Objektträger. In der Elektrolytlösung sollen sich keine z-fach geladenen Goldionen  $Au^{z+}$  befinden, weshalb sich die Goldelektrode als eine Redoxelektrode klassifizieren lässt. Als Redoxreaktion dient der allgemeine Fall mehrerer Redoxpaare in Lösung.



Die auf der linken Seite oxidierten Substanzen  $S_{Ox}$  können unter Abgabe von n-Elektronen ( $n \cdot e^-$ ) in die reduzierten Substanzen  $S_{Red}$  auf der rechten Seite überführt werden. Die Aufladung der Elektrode nach dem Eintauchen in die Elektrolytlösung und die Entstehung einer elektrolytischen Doppelschicht (vgl. Abb.71) wird über das dynamische Gleichgewicht der elektrochemischen Potentiale  $\mu_{e^-}^*$  unter Elektronentransfer  $e^-$  erklärt (siehe Gl.86). [31]

$$\begin{aligned} 0 &= \mu_{e^-,L}^* - \mu_{e^-,Au}^* \\ &= \mu_{e^-,L}^0 + R \cdot T \cdot \ln(a_{e^-,L}) + n \cdot F \cdot \varphi_L - \left( \mu_{e^-,Au}^0 + R \cdot T \cdot \ln(a_{e^-,Au}) + n \cdot F \cdot \varphi_{Au} \right) \end{aligned} \quad (86)$$

Das freie „Elektronengas“ im Inneren der Goldschicht wird als reine Phase betrachtet, weshalb die Aktivität der Elektronen im Goldmetall  $a_{e^-,Au} = 1$  gesetzt ist. Man erhält somit die Gleichgewichts-Galvanispannung  $\Delta\varphi_0$  zwischen Goldelektrode (Au) und Lösung (L) aus der Differenz der beiden Galvanipotenziale  $\varphi_{Au}$  und  $\varphi_L$ . [31] Darin ist  $R = 8,314 \frac{J}{mol \cdot K}$  die universelle Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $F = 96485 \frac{As}{mol}$  und  $\varphi$  seien die Galvanipotenziale im Goldmetall und innerhalb der Elektrolytlösung.

$$\Delta\varphi_{Au} = \varphi_{Au} - \varphi_L = \frac{\mu_{e^-,Au}^0 - \mu_{e^-,L}^0}{n \cdot F} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln(a_{e^-,L}) \quad (87)$$

Die Aktivität der Elektronen  $a_{e^-,L}$  innerhalb der Elektrolytlösung folgt aus dem chemischen Gleichgewicht der Redoxreaktion aus Gl.85 unter Anwendung des „Massenwirkungsgesetzes“. [31]

$$\frac{\prod a_{Ox}^{\nu_{Ox}} \cdot (a_{e^-,L})^n}{\prod a_{Red}^{\nu_{Red}}} = K_A \quad \Rightarrow \quad a_{e^-,L} = \left( K_A \cdot \frac{\prod a_{Red}^{\nu_{Red}}}{\prod a_{Ox}^{\nu_{Ox}}} \right)^{\frac{1}{n}}$$

Einsetzen der Aktivitätskonstante  $K_A$  in Gl.87 liefert die Gleichgewichts-Galvanispannung  $\Delta\varphi_{Au}$  der Goldelektrode.

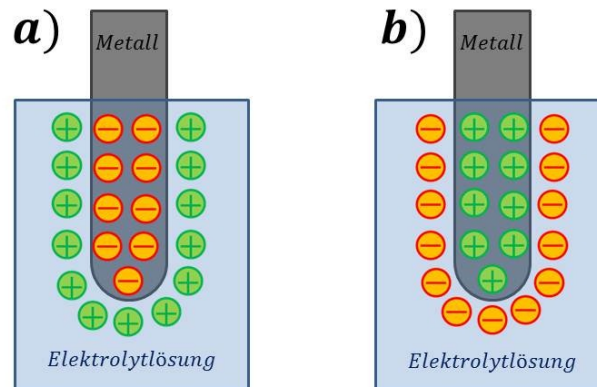
$$\Delta\varphi_{Au} = \Delta\varphi_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{\prod a_{Ox}^{\nu_{Ox}}}{\prod a_{Red}^{\nu_{Red}}} \right) \quad \text{mit:} \quad \Delta\varphi_0 = \frac{\mu_{e^-,Au}^0 - \mu_{e^-,L}^0}{n \cdot F} \cdot \ln(K_A)$$

Hierin ist  $\Delta\varphi_0$  die Standard-Galvanispannung, welche sich aus den chemischen Potenzialen  $\mu_{e^-,Au}^0$  und  $\mu_{e^-,L}^0$  der Elektronen innerhalb der Goldschicht und in der Elektrolytlösung, sowie der Aktivitätskonstanten  $K_A$  zusammensetzt. Die Änderung der Galvani-Spannung  $\Delta\varphi_0$  einer Redoxelektrode kann experimentell durch Veränderung des Quotienten  $\prod a_{Ox} / \prod a_{Red}$  aus den Lösungsaktivitäten der oxidierten und reduzierten Substanzen realisiert werden. Das reversible Potenzial

$E_{Au}$  der Arbeitselektrode ist als Differenz der Galvani-Spannungen  $\Delta\varphi_{Au} - \Delta\varphi_{NHE}$  für Gold- und Normalwasserstoff-Elektrode definiert. Vereinbarungsgemäß ist die Galvanispannung für die Wasserstoffelektrode  $\Delta\varphi_{NHE} = 0$  gesetzt.

$$E_{Au} = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{\prod a_{Ox}^{\nu_{Ox}}}{\prod a_{Red}^{\nu_{Red}}} \right) \quad \text{mit :} \quad E_0 = \frac{\mu_{e^-,Au}^0 - \mu_{e^-,L}^0}{n \cdot F} \cdot \ln(K_A) \quad (88)$$

Ausgehend vom Standardreduktionspotenzial  $E_0$  aus der Summe aller gelösten Redoxspezies beeinflussen die Aktivitäten und die stöchiometrischen Faktoren der oxidierten- und reduzierten Substanzen  $a_{Ox/Red}^{\nu_{Ox/Red}}$  der Elektrolytlösung das reversible Potenzial  $E_{Au}$  der Goldelektrode.



**Abb. 71:** Polarisation einer metallischen Elektrode beim Eintauchen in einen Elektrolyten mit gelöster Redoxspezies. Fall: a) Negative Aufladung der festen Metallelektrode durch Elektronentransfer in die Phasengrenze zum Elektrolyten. Fall: b) Umgekehrter Ablauf mit positiver Aufladung der Elektrode. [25] [31]

### Potenzial der Gegenelektrode:

Als Gegenelektrode dient ein heller Platindraht, welcher über den messbaren Potenzialbereich inert gegen die eingesetzten Elektrolytlösungen ist, womit die Gegenelektrode ebenfalls eine Redoxelektrode darstellt. Die Platinelektrode  $E_{Pt}$  wird analog zur vorherigen Goldelektrode behandelt.

$$E_{Pt} = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{\prod a_{Ox}^{\nu_{Ox}}}{\prod a_{Red}^{\nu_{Red}}} \right) \quad \text{mit :} \quad E_0 = \frac{\mu_{e^-,Pt}^0 - \mu_{e^-,L}^0}{n \cdot F} \cdot \ln(K_A)$$

### Einstellung der Zellspannung:

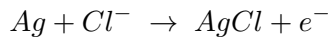
Der Potentiostat regelt das Potenzial der Arbeitselektrode auf  $E_{Au}$ , sodass sich ein bestimmte elektrische Stromdichte  $i_{AE}$  an der Elektrodenoberfläche einstellt. Diese ist repräsentativ für die ablaufenden Elektrodenreaktionen. Die Zellspannung  $U_{Zelle}$  ergibt sich aus der Potentialdifferenz.

$$U_{Zelle} = E_{Au} - E_{Pt} \neq \text{konst.}$$

Dabei sind die jeweiligen Potenzialwerte von Arbeitselektrode  $E_{Au}$  und Gegenelektrode  $E_{Pt}$  nicht konstant, sondern ändern sich entsprechend Gl.88 ff. durch mehrere Einflussfaktoren. Deshalb wird das eingeregelt Potenzial der Goldelektrode  $E_{Au}$  gegen eine Referenzelektrode mit stabilem Potenzialwert  $E_{RE} \approx \text{konst.}$  ermittelt.

Potenzial der Referenzelektrode:

Der potenzialbestimmende Schritt ist die Oxidation des metallischen Silbers ( $Ag$ ) unter Bildung von festem Silberchlorid ( $AgCl$ ) und Freisetzung eines negativen Ladungsträgers  $e^-$ . Die Reduktionshalbzellenreaktion für diesen Vorgang lautet [25]:



Die Aktivitätsabhängigkeit  $a$  des Elektrodenpotenzials  $E$  erhält man durch Berücksichtigung der Nernst'schen Gleichung (siehe Gl.89).

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \left( a \left( Ag^+ \right) \right) \quad (89)$$

Hierin bezeichnet  $E^0$  das Standard-Reduktionspotenzial für die Redoxreaktion,  $F \approx 96485 \frac{As}{mol}$  sei die Faradaykonstante,  $R = 8,314 \frac{J}{mol \cdot K}$  die universelle Gaskonstante und  $T$  die absolute Temperatur. Da Silberchlorid in wässrigen Lösungen nur schwer löslich ist, wird die Aktivität  $a(Ag^+)$  der Silber-Ionen über das Löslichkeitsprodukt  $K_L$  und die Aktivität  $a(Cl^-)$  der Chlorid-Ionen bestimmt.

$$K_L = \frac{a(Ag^+) \cdot a(Cl^-)}{\underbrace{a(AgCl)}_1} \approx a(Ag^+) \cdot a(Cl^-) \equiv konst. \quad (90)$$

Nach dem Löslichkeitsprodukt  $K_L$  kommt es zur Bildung von festem Silberchlorid, falls die Silberionenaktivität  $a(Ag^+)$  größer als die Sättigungsaktivität ausfällt und umgekehrt. Durch diese Abhängigkeit der beiden Ionenarten, lässt sich ein konstantes Potenzial einstellen, welches lediglich von der Aktivität  $a(Cl^-)$  der Chlorid-Ionen abhängt.

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \left( \frac{K_L}{a(Cl^-)} \right) = E^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln(K_L) - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln(a(Cl^-)) \quad (91)$$

Dabei nimmt der Term mit dem Löslichkeitsprodukt  $K_L$  konstante Werte an und kann mit  $E^0$  zu einer weiteren Konstanten  $E^{0*}$  zusammengefasst werden. [31]

$$E = E^{0*} - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln(a(Cl^-)) \quad \text{mit:} \quad E^{0*} = E^0 + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln(K_L) \quad (92)$$

Eine Veränderung des Potenzials  $E$  wird demnach nur durch eine Aktivitätsänderung  $a(Cl^-)$  der Chlorid-Ionen hervorgerufen. Die Aktivität  $a(Cl^-)$  ist stoffspezifisch und kann mittels Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  über die Konzentration  $c(Cl^-)$  ausgedrückt werden. [31]

$$a(Cl^-) = \gamma \cdot c(Cl^-) \approx c(Cl^-) \quad (93)$$

Für das Löslichkeitsprodukt  $K_L$  verwendet man tabellierte Werte bei festgelegter Temperatur  $T$ . Für die Standardtemperatur  $T = 298,15 \text{ K}$  erhält man  $K_L \approx 1,6 \cdot 10^{-10} \frac{mol^2}{l^2}$ . [25] Das Standardreduktionspotenzial  $E^0 = 0,800 \text{ V}$  entnimmt man dem tabellierten Wert zur Reduktion der Silber-Ionen ( $Ag^+$ ) zu metallischem Silber ( $Ag$ ). [25]



Somit erhält man für das zusammengesetzte Reduktionspotenzial  $E^{0*} \approx 0,222 \text{ V}$  unter Stanardbedingungen. Das nachfolgende Potenzial  $E_{Ag/AgCl}$  ergibt sich nun anhand Gl.95 und ist stets auf das Potenzial  $E_{SHE}$  der „Standard-Wasserstoff-Elektrode“ bezogen, deren Wert vereinbarungsgemäß auf Null festgelegt wurde. Da man im Experiment die exakten Standardbedingungen nicht präzise nachstellen kann, wird sich oftmals auf das Potenzial  $E_{NHE}$  der „Normal-Wasserstoff-Elektrode“ bezogen, welches kaum vom Potenzial  $E_{SHE}$  abweicht.

$$E_{Ag/AgCl} = E^{0*} - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln(c(Cl^-)) \approx 222 \text{ mV} - 25,69 \text{ mV} \cdot \ln(c(Cl^-)) \quad (95)$$

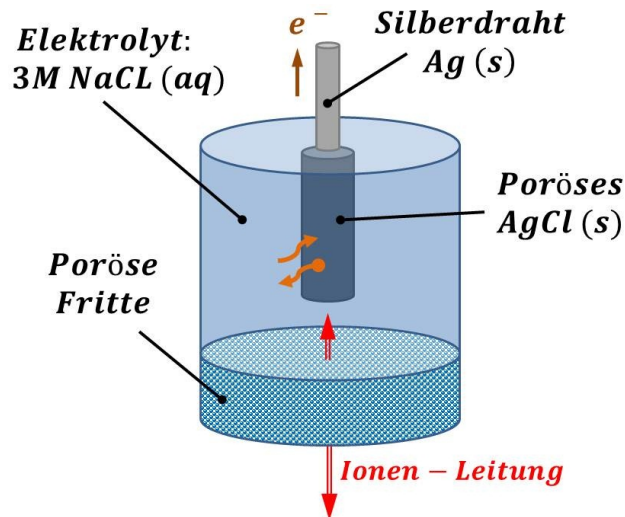


Abb. 72: Aufbauprinzip einer Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode [45]

Die benutzte Silber/Silberschlorid-Referenzelektrode hat eine Chlorid-Ionen-Konzentration  $c(Cl^-) = 3 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$  und man erhält als Umrechnungswert die nachfolgende Differenz zur  $NHE - Elektrode$ .

$$E_{Ag/AgCl} \approx E_{NHE} - 194 \text{ mV} \quad (96)$$

Man erkennt, dass die ermittelten Potenziale  $E$  immer von der verwendeten Referenzelektrode abhängig sind und demnach die Bezugelektrode bekannt sein muss.

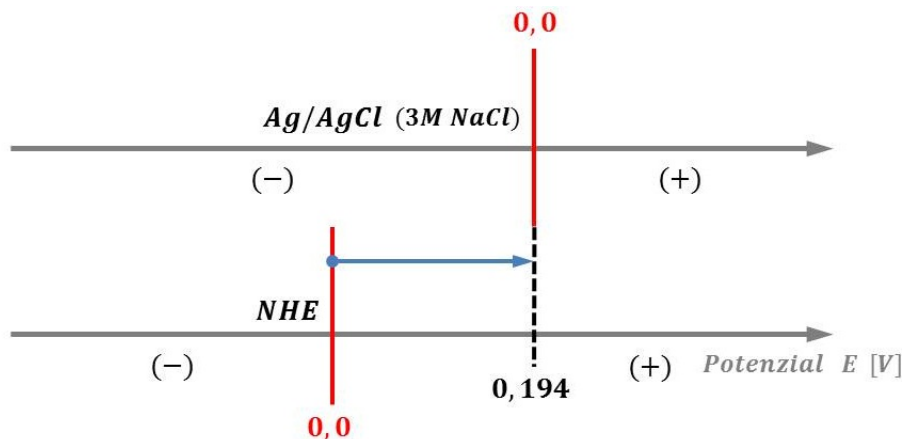
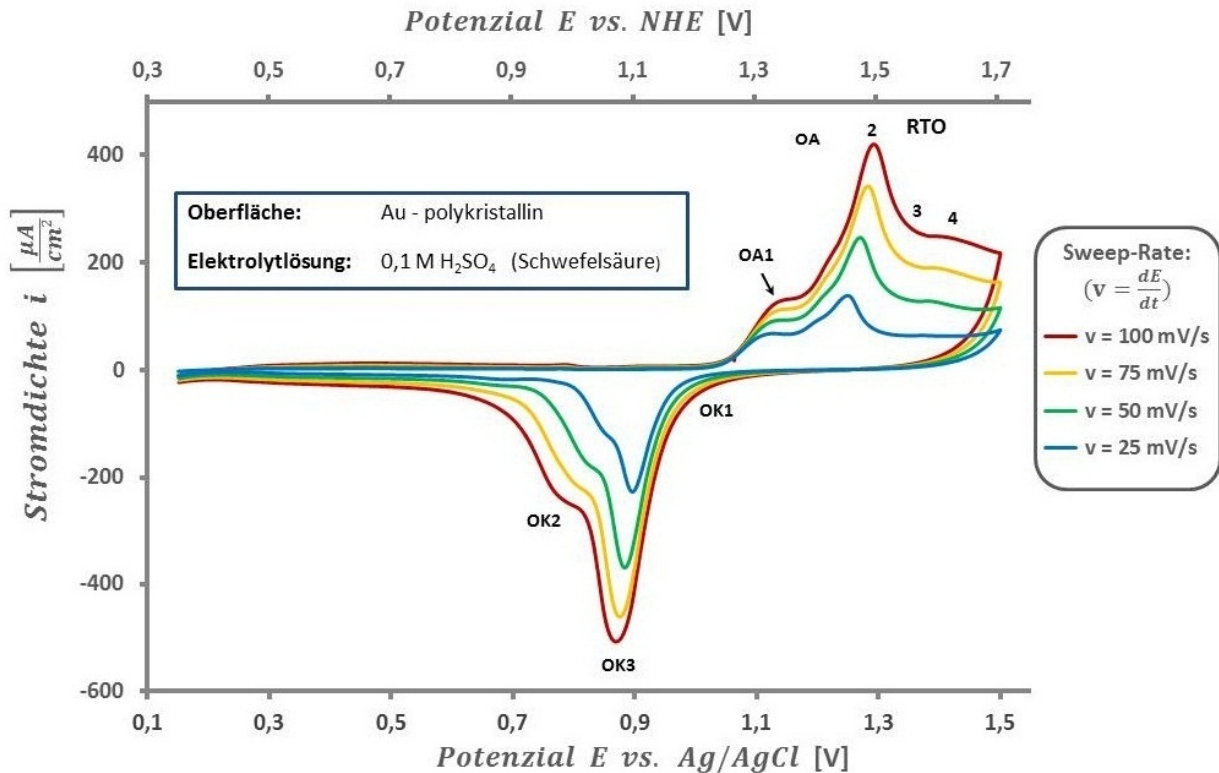


Abb. 73: Umrechnungsskala für die gemessene Potenziale gegen eine Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode ( $Ag/AgCl/NaCl (3 \frac{\text{mol}}{\text{l}})$ ) bezogen auf die Potenzialwerte einer Normalwasserstoffelektrode ( $NHE$ ).

### 5.1.4 Zyklisches Voltammogramm einer polykristallinen Goldelektrode



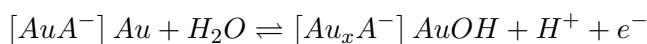
**Abb. 74:** Zyklische Voltammogramme ( $CV_s$ ) einer polykristallinen Goldelektrode  $\text{Au}$  bei verschiedenen Potenzialänderungsgeschwindigkeiten  $v = \frac{dE}{dt}$ . Als Elektrolyt wurde 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Schwefelsäure) in Milli-Q-Wasser ( $R = 18,6 \text{ M}\Omega$ ) bei einer Temperatur  $T = 298 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$  verwendet. Das Potenzial  $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  wurde gegen eine „Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode“ gemessen und die Umrechnung auf das Potenzial der „Normal-Wasserstoff-Elektrode“  $E_{\text{NHE}}$  erfolgte mittels Gl.96.

Auf polykristallinen Elektrodenoberflächen können Oxidfilme mittels Potentiometrie gebildet oder entfernt werden, wenn ein zeitveränderliches Potenzial  $E(t)$  angelegt ist. Durch beibehalten eines gewissen Potenzialwertes  $E = \text{konst.}$  ist auch ein definierter Bedeckungsgrad  $\Theta$  der oxidischen Schicht einregelbar. Dieses Verhalten wird überwiegend bei Edelmetallen wie z.B. Gold beobachtet und ist eine charakteristische Eigenschaft komplexer, irreversibler Reaktionen. Bei der elektrochemischen Spektroskopie solcher Prozesse, wird deshalb zunehmend auf die zyklische Voltammetrie zurückgegriffen. Somit wird ein Einblick in die verschieden, simultan ablaufenden Elektrodenprozesse mit überaus komplexen elektrochemischen Reaktionen erhalten. Das zeitveränderliche Potenzial  $E(t)$  ist dabei stets mit dem Potenzialvorschub  $v$  (*Sweep - Rate*) gekoppelt. Dies kann zur Eliminierung langsam ablaufender Prozesse und deren unerwünschter Produkte führen, wenn eine geeignete Sweep-Rate gewählt wird. [3] Zur Auflösung spezieller Teilprozesse und zur Diagnose von Oberflächenreaktionen wird dabei die Abhängigkeit zwischen Stromdichte  $i$  und Potenzial  $E$  bei vorhandener Sweep-Rate  $v$  herangezogen. Die so erhaltenen Informationen  $i(E)$  sind entsprechend der gewählten Sweep-Rate  $v$  proportional zum zeitlichen Verlauf  $t$ . Bei Oberflächenanlagerungen einer Spezies sind entsprechende Isothermen repräsentativ für verschiedene Adsorptions- und Desorptionsenergien  $\Delta G$  und sorgen für individuelle Stromdichte-Peaks  $i_P$  in den  $i - E$ -Messkurven. Für reversible Vorgänge bedeuten unterschiedliche Peakpotenziale  $\Delta E_P$  verschiedene freie Reaktionsenthalpien entsprechend  $\Delta E = - \frac{\Delta(\Delta G)}{n \cdot F}$  für die erhaltenen Teilpro-

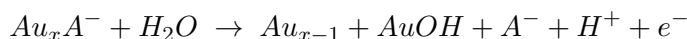
zesse. [3] Für die Abscheidung gleicher Spezies aus der elektrolytischen Lösung werden solche Differenzen durch die unterschiedlichen Energiewerte der Oberflächenplätze hervorgerufen. Die Tatsache wird auf verschiedene Anordnungssymmetrien der Adatome auf der Oberfläche und einer Formation von Überstrukturen der Spezies mit bereits adsorbierten Oberflächenteilchen zurückgeführt. [4] Bei irreversiblen Vorgängen werden kinetische Informationen aus den verschobenen Peakpotenzialen  $E_P(v)$  bei verschiedenen Sweep-Raten  $v$  gewonnen. [3] Weiterhin kann die Fläche unterhalb der Stromdichtekurven  $i(E)$  repräsentativ für die Ladung  $q$  sein, welche durch den Ablauf einer Oberflächenreaktion übertragen wurde. Wechselwirkungen zwischen diversen Spezies im Bereich der Elektrode sind durch eine charakteristische Form der Peaks und deren Halbwertsbreite  $\Delta E_P \left( \frac{i_P}{2} \right)$  erkennbar. Letztendlich ist auch die mit einer Oberflächenreaktion verbundene „Pseudokapazität“  $C_\Phi$ , oder im einfachsten Fall der Aufladung einer Doppelschicht mit der Kapazität  $C_{DS}$ , aus dem Verhältnis  $\frac{i}{v}$  ermittelbar. Ist die Valenz  $n$  der reagierenden Spezies bekannt und findet vollständiger Ladungstransfer statt, so kann die Menge der betroffenen Moleküle und die Anzahl belegter Oberflächenplätze einfach aus den entsprechenden Ladungsmengen  $q$  unterhalb der verantwortlichen Peaks  $i$  bestimmt werden. Für den Fall von unvollständigem Ladungstransfer  $\Psi \cdot e$  ist die Situation komplizierter und das stöchiometrische Verhältnis  $\Psi$  muss aus anderen Messungen bekannt sein. Die Schwierigkeit in der Interpretation von Oberflächenreaktionen aus den  $i - E$ -Kurven liegt in den überlappenden Peaks, welche das Resultat geringer Energiedifferenzen einzelner Oberflächenplätze darstellt.

#### Auswertung der aufgezeichneten Kurvenverläufe:

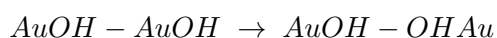
Vom Startpotenzial  $E_{Start} \approx 350 \text{ mV vs NHE}$  ausgehend ist der Richtungssinn des Potenzialvorschubes  $v$  positiv, was im sogenannten anodischen Sweep zu oxidativen Prozessen an der Arbeitselektrode  $AE$  führt. Im Falle des polykristallinen Goldes ( $Au$ ) korrespondiert der erste Peak  $OA1$  mit der Formation eines ersten untergeordneten Gitters (*Subgitter*) aus  $OH^-$ -Ionen zwischen bereits adsorbierten Anionen  $A^-$  der verdünnten Schwefelsäure. [3] Das erste Proton  $H^+$  der Schwefelsäure  $H_2SO_4$  dissoziiert spontan, aber die zweite Dissoziation ist abhängig vom pH-Wert der Lösung. Aus diesem Grund kann man nicht unmittelbar zwischen  $HSO_4^-$  und  $SO_4^{2-}$  Anionen unterscheiden.



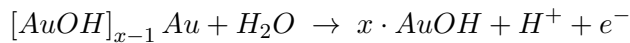
Es handelt sich um eine reversible Region, welche auf der Schulter des nachfolgenden Peaks  $OA2$  sitzt. Dieser scharfe, zweite Peak tritt bei einem Potenzial  $E_{NHE} \approx 1,45 \text{ V}$  auf und repräsentiert die Einlagerung von  $OH^-$  unter Desorption der Anionen  $A^-$ .



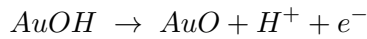
Solche Ablagerungen beschreiben die Ausbildung des ersten- und zweiten Subgitters mit  $OH^-$ -Ionen in eine untergeordnete Monoschicht und werden durch eine Rekonstruktion begleitet, welche als „Turnover“ bezeichnet ist.



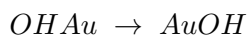
Die Verdrängung der Anionen von der Goldoberfläche scheint simultan in einem einzelnen Schritt abzulaufen, welcher mit „RTO“ bezeichnet ist. Beim dritten anodischen Peak  $OA3$  findet die Einlagerung von  $OH^-$  in das dritte Subgitter statt, wodurch die Monoschicht vervollständigt ist. [3]



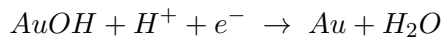
Der Übergang des zweiten Elektrons  $e^-$  erfolgt anschließend bei Peak OA4, welcher für polykristallines Gold immer breit erscheint.



Dieser Abschnitt der Oxidation wird hauptsächlich durch die Bildung des Goldoxides  $AuO$  beschrieben, aber der zweite Elektronenübergang kann auch die Hydroxidbildung  $Au(OH)_2$  beinhalten. Wird nun am Umkehrpotenzial der Richtungssinn des Vorschubes  $v$  geändert, so erhält man den kathodischen Sweep, welcher von Reduktionsprozessen geprägt wird. Der einzige reversible Peak für reduziertes Material ist OK1, der Gegenpart von OA1. Dieser entsteht durch Reduktion von  $OH^-$  zwischen desorbierten Anionen  $A^-$ . Der nachfolgende Peak OK3 wird durch die Reduktion des „Turnover“-Materials hervorgerufen, was schematisch durch die Schreibweise  $OHAu$  ausgedrückt wird. Dieser Vorgang findet in zwei Schritten statt, wobei der erste Schritt den reinen Umkehrprozess des „Turnover“ darstellt und auf Goldoberflächen bei geringen Sweep-Raten  $v$  schnell stattfindet.



Der zweite Schritt beschreibt die eigentliche elektrochemische Reduktion und wird durch die nachfolgende Reaktion beschrieben.

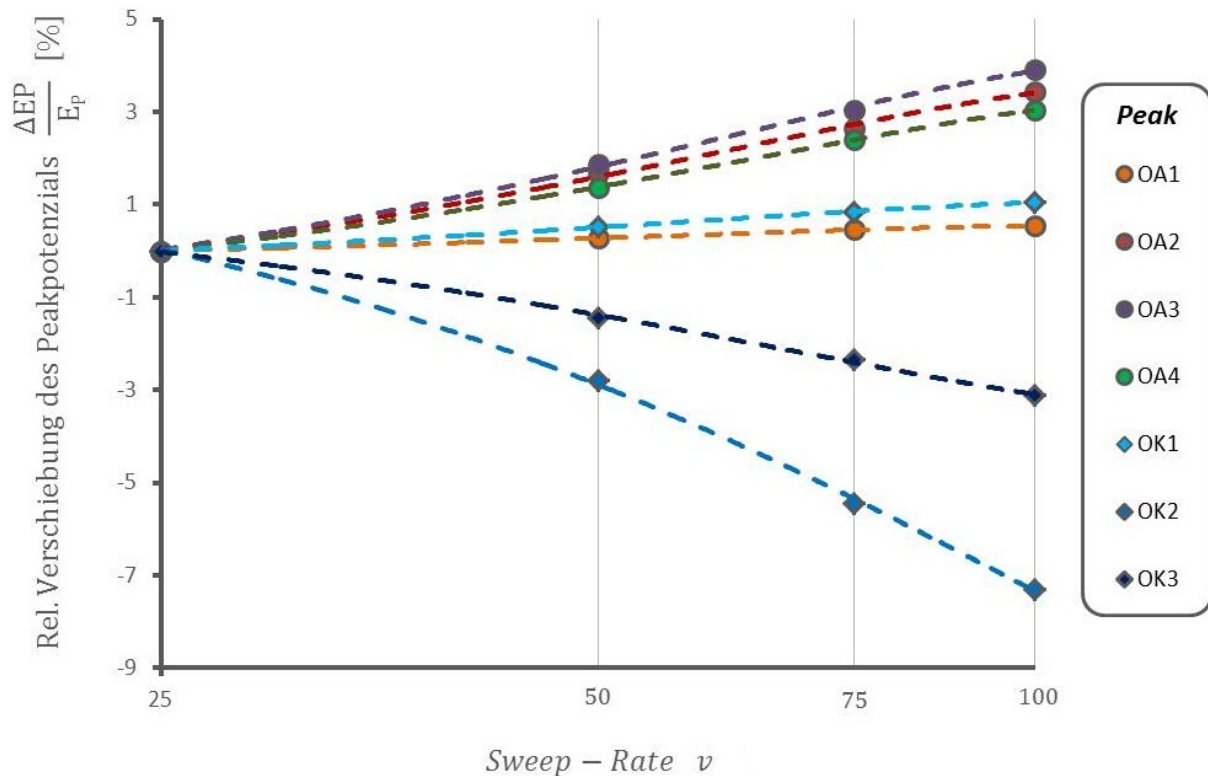


Der OK2 - Peak ist gewöhnlich zweigeteilt und kann den reduzierten Subgittern aus  $OH^-$  auf den von Anionen  $A^-$  befreiten Gitterplätzen der Oberfläche zugeordnet werden. Das zyklische Voltammogramm ist mit Erreichen des Stoppotenzials  $E_{Stop} \approx -350 \text{ mV}$  vollständig, wenn zudem die angegebene Anzahl an Überquerungen (*engl. : crossings*) erreicht ist. In vielen Anwendungen sind die eingestellten Start- und Stopwerte identisch zu wählen. Die nachfolgende Tabelle 9 bietet eine übersichtliche Darstellung der ablaufenden Elektrodenprozesse.

**Tab. 9:** Beschreibung der physikalisch/chemischen Zusammenhänge der zyklischen Voltammogramme aus Abb.74 Die Angabe der Potenziale  $E_{NHE}$  bezieht sich auf eine Potenzialänderungsgeschwindigkeit  $v = 50 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$ . Das Kriterium der Reversibilität kann durch Abb.75 begründet werden. [3] [4]

<i>Peak</i>	<i>Potenzial vs. NHE [V]</i>	<i>Physikal. Bedeutung</i>	<i>Reversibilität</i>	<i>Sweep</i>
OA1	1,33	1. Subgitter – Oxidation	ja	anodisch
OA2	1,45	2. Subgitter – Oxidation	nein	anodisch
OA3	1,55	3. Subgitter – Oxidation	nein	anodisch
OA4	1,60	Freisetzung Elektron	nein	anodisch
RTO	1,40 – 1,70	Turnover – Prozess	nein	anodisch
OK1	1,25	Material – Reduktion	ja	kathodisch
OK2	1,05	RTO – Reduktion	nein	kathodisch
OK3	1,10	Subgitter – Reduktion	nein	kathodisch





**Abb. 75:** Darstellung der relativen Verschiebung der Peakpotenziale  $\frac{\Delta E_P}{E_P}$  mit zunehmender Sweep-Rate  $v$  für die ablaufenden oxidativen- und reduktiven Vorgänge. Die Messwerte wurden der Datentabelle zu Abb.74 entnommen und die interpolierten Verläufe sind mittels gestrichelter Linien dargestellt. Für reversible Vorgänge sind keine Steigungen zu erwarten, wohingegen deutliche Anstiege für die irreversiblen Prozesse abzusehen sind. Die Prozesse der beiden Stromdichte-Peaks *OA1* und der Gegenpart *OK1* können durch die äußerst geringe Steigung als reversible Vorgänge bestätigt werden (siehe Tab.9).

### Bereich der Doppelschichtkapazität:

Die vergrößerte Darstellung der  $i - E$  - Kurven in Abb. 76 zeigt den sogenannten Doppelschicht-Potenzialbereich, welcher hauptsächlich die Differenzen im Adsorptions- und Desorptionsverhalten von Anionen  $A^-$  aufzeigt. Die Kurvenprofile variieren durch charakteristische Peakformen und in den übertragenen Ladungsmengen  $q$ . Es muss zwischen der elektrostatischen Aufladung der Doppelschicht  $q_{DS}$  und die durch Anionen übertragene Ladungsmenge  $q_{\Phi}$  unterschieden werden. Die Fläche unter der Kurve  $i(t)$  repräsentiert somit die Ladung  $q$ , welche stets eine Superposition aus den beiden genannten Phänomenen darstellt.

$$q = q_{DS} + q_{\Phi}$$

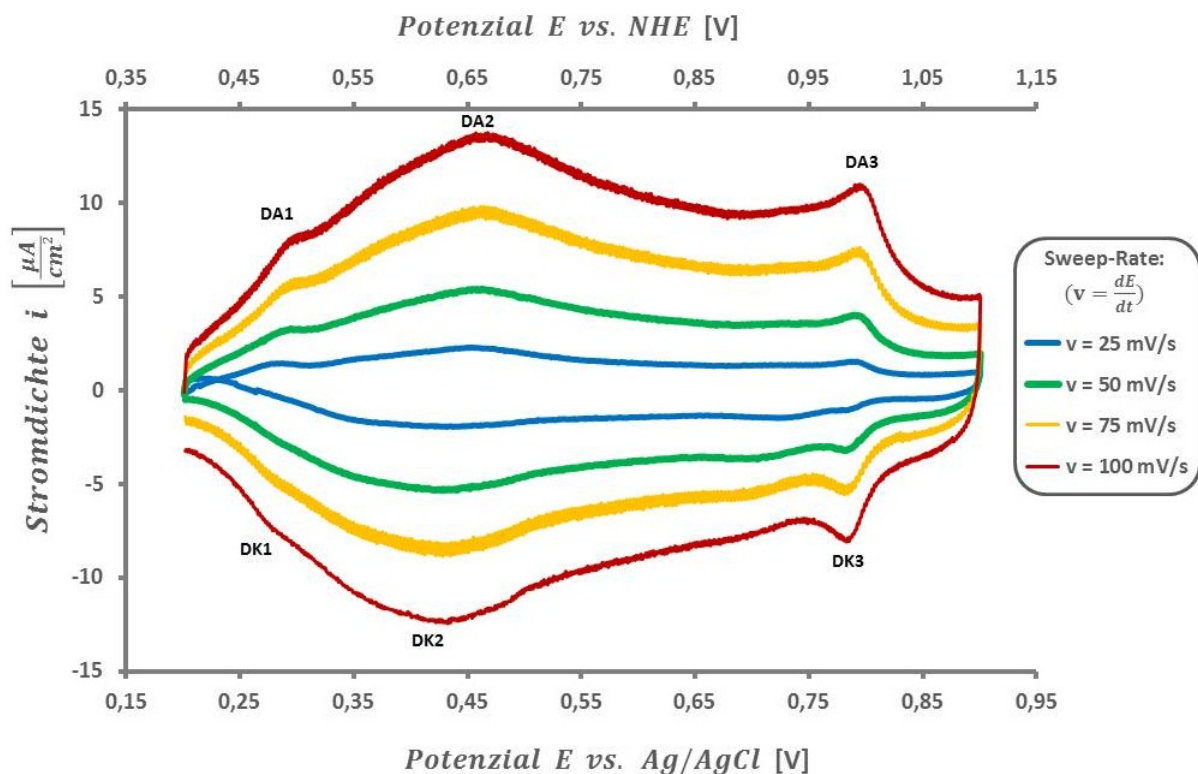
Sind die Ströme elektrostatischer Natur und werden nicht durch elektrochemische Reaktionen hervorgerufen, so spricht man von kapazitiven Strömen. Diese entstehen durch Reorganisation der Ionen im Elektrolyt nahe der Elektrodengrenzfläche. [33] Die übertragenen Ladungsmengen  $q$  sind mit den zeitabhängigen Stromdichten  $i(t)$  und dem zeitlichen Verlauf  $t$  gekoppelt.

$$q = \int_{t_1}^{t_2} i(t) dt$$

Für einen linearen Potenzialverlauf  $E(t) = E_{Start} + v \cdot t$  und konstanter flächenbezogener Grenzschichtkapazität  $C \left[ \frac{F}{cm^2} \right]$  kann man für einen Elektrolytflächenwiderstand  $R_S \left[ \Omega \cdot cm^2 \right]$  die kapazitive Stromdichte  $i_C(t)$  bestimmen. [34]

$$i_C(E) = v \cdot C \cdot \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \approx \pm |v| \cdot C \cdot \left( 1 - e^{-\frac{E-E_{Start}}{v \cdot C \cdot R_S}} \right)$$

Die Zeitkonstante für den Ladevorgang kann durch  $\tau \approx C \cdot R_S$  ausgedrückt werden. Es wird ersichtlich, dass die kapazitive Stromdichte  $i_C$  mit zunehmender Sweep-Rate  $v$  ansteigt und der Richtungssinn des Potenzialverlaufes über das Vorzeichen des zweiten Summanden entscheidet.



**Abb. 76:** Darstellung des Doppelschicht-Bereiches der polykristallinen Goldelektrode  $Au$ . Als Elektrolytlösung wurde  $0,1 M H_2SO_4$  (Schwefelsäure) in Milli-Q-Wasser ( $R = 18,6 M\Omega$ ) bei einer Temperatur  $T = 298 K \pm 2 K$  verwendet. Die Potenzialmessung  $E_{Ag/AgCl}$  erfolgte gegen eine „Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode“ und die Umrechnung auf das Potenzial der „Normal-Wasserstoff-Elektrode“  $E_{NHE}$  ist mittels Gl.96 realisiert. Die anodischen Stromdichtepicks  $DA1 \dots DA3$  und die kathodischen Peaks  $DK1 \dots DK3$  zeigen Aufladungseffekte der Doppelschicht und repräsentieren die Entladung der Gegenionen. [3] [4]

Zur Bestimmung der Gesamtkapazität  $C$  des Doppelschichtbereiches muss zunächst ein Zusammenhang zwischen der potenzialabhängigen Stromdichte  $i_C(E)$  und der transferierten, spezifischen Ladungsmenge  $q$  bei eingestellter Sweep-Rate  $v$  gefunden werden.

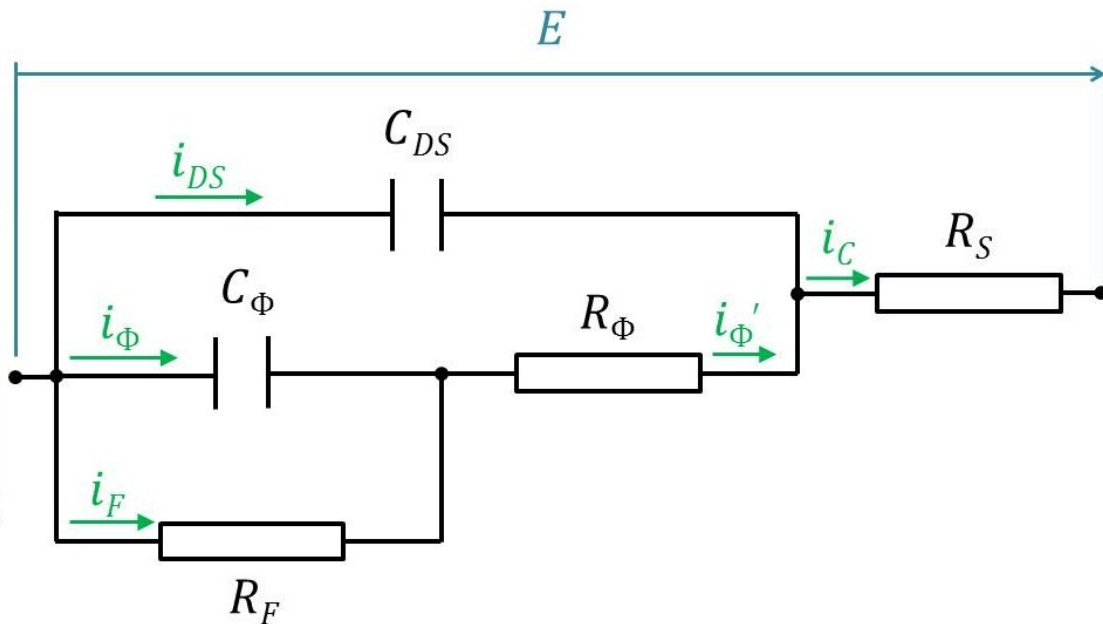
$$q = \frac{1}{v} \cdot \int_{E_1^*}^{E_2^*} i_C(E) dE$$

Hieraus ergibt sich die Gesamtkapazität  $C$  als transferierte, elektrische Ladungsmenge  $dq$  nach

dem vorherrschenden Elektrodenpotenzial  $dE$ .

$$C(E) = \frac{dq}{dE} = \frac{i_C(E)}{v} = \frac{i_{DS}(E) + i_{\Phi}'(E)}{v} \quad (97)$$

Die verschiedenen Einflussgrößen für die elektrochemischen Vorgänge an der Phasengrenze von Elektrode und Elektrolyt sind mit einem äquivalenten Ersatzschaltbild (siehe Abb.77) beschrieben.



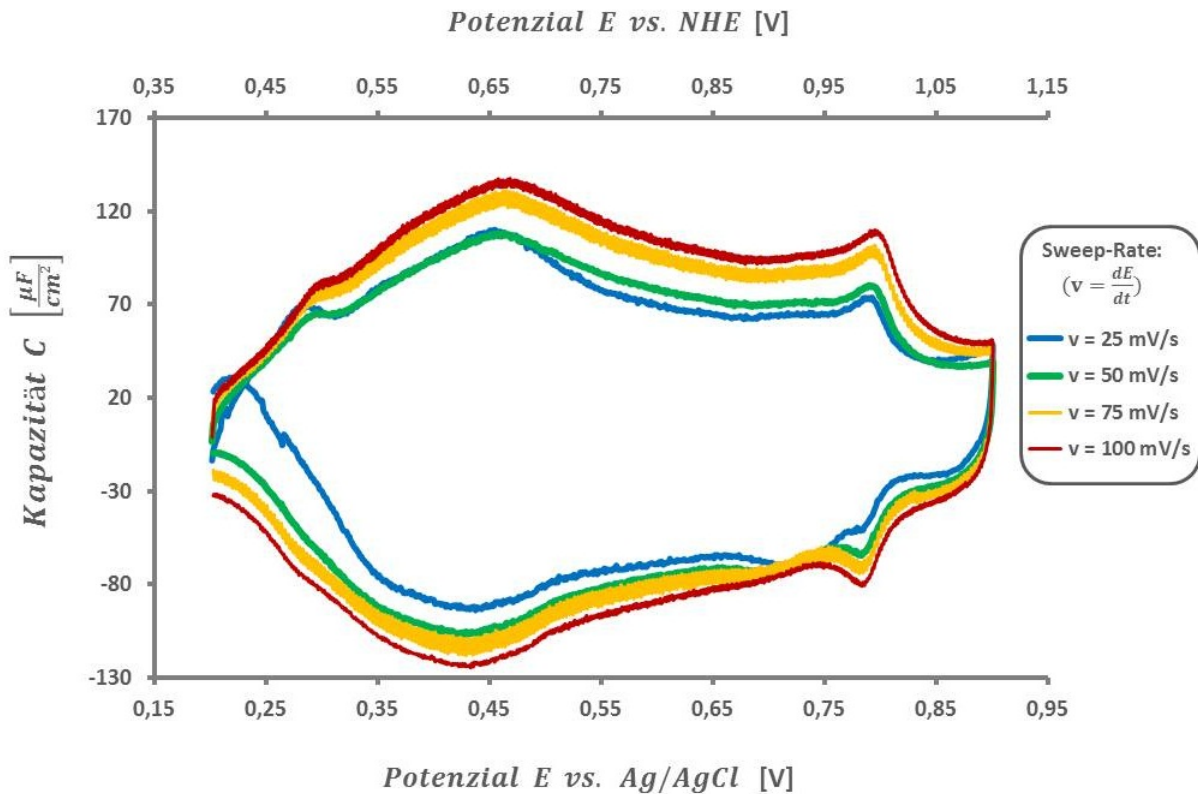
**Abb. 77:** Ersatzschaltbild für die Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht  $C_{DS}$  und die „Pseudokapazität“  $C_{\Phi}$  durch Adsorption solvatisierter Anionen  $A^-$  des Elektrolyten. Zusätzlich sind noch die einzelnen ohmschen Widerstände  $R$  und die jeweiligen Stromdichten  $i$  eingetragen, welche zu einem Potenzial  $E$  führen. [34]

Die Pseudokapazität  $C_{\Phi}$  tritt immer zusammen mit einer Doppelschichtkapazität  $C_{DS}$  auf und die beiden Kapazitätswerte sind durch eine Parallelschaltung (siehe Abb.77) zur Gesamtkapazität  $C$  zusammensetzt.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{DS}} + \frac{1}{C_{\Phi}}$$

Bei pseudokapazitiven Redoxreaktionen erfolgt eine physikalische Adsorption (*Physisorption*) geladener Anionen auf der Elektrodenoberfläche. Es handelt sich um Gleichgewichtsreaktionen, bei denen die Adsorbate zunächst ihre Solvathülle abstreifen müssen, um die trennende Wirkung der elektrochemischen Doppelschicht zu überwinden. Diese sogenannten „Outer-Sphere-Redoxreaktionen“<sup>3</sup> beinhalten eine „Ein-Elektronenaustauschreaktion“ an der Elektrode, bei der keine chemischen Bindungen gebildet oder gebrochen werden. Ein Elektronentransfer ist dabei stets mit einer entsprechenden „Faraday’schen Stromdichte“  $i_F$  gekoppelt. Zur Vermeidung des Einflusses einer Pseudokapazität  $C_{\Phi}$  an der Gesamtkapazität  $C$  sind typische Sweep-Raten von  $v \leq 30 \frac{mV}{s}$  auszuwählen. [31] [34]

<sup>3</sup> Elektrochemische Reaktionen an der äußeren Helmholtzfläche



**Abb. 78:** Darstellung der Kapazität  $C$  des Doppelschicht-Bereiches der polykristallinen Goldelektrode  $Au$ . Als Elektrolytlösung wurde  $0,1\text{ M H}_2\text{SO}_4$  (Schwefelsäure) in Milli-Q-Wasser ( $R = 18,6\text{ M}\Omega$ ) bei einer Temperatur  $T = 298\text{ K} \pm 2\text{ K}$  verwendet. Die Potentialmessung  $E_{Ag/AgCl}$  erfolgte gegen eine „Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode“ und die Umrechnung auf das Potential der „Normal-Wasserstoff-Elektrode“  $E_{NHE}$  ist mittels Gl.96 realisiert. Die Kapazitätsberechnung  $C(E)$  wurde durch Gl.97 realisiert.

#### Bemerkung:

Der blaue Kurvenverlauf in Abb.78 wurde bei einer Sweep-Rate  $v = 25\frac{\text{mV}}{\text{s}}$  aufgezeichnet und repräsentiert größtenteils die Doppelschichtkapazität  $C_{DS}$ . Für alle höheren Sweeps  $v$  kommt zunehmend der Einfluss der Pseudokapazität  $C_{\Phi}$ , durch Mobilisierung der Anionen  $A^-$  des Elektrolyten, hinzu. Legt man das „Helmholtz-Modell“ zugrunde, so kann eine Abschätzung über die Ausdehnung der elektrolytischen Doppelschicht  $d_{\text{ä.H.}}$  erfolgen. [46]

$$d_{\text{ä.H.}} \approx \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r(\omega)}{C_{DS}} \quad (\text{Zyklische Voltammetrie : } \omega \approx 0)$$

Die relative Permeabilität  $\epsilon_r$  des Elektrolyten beschreibt eine statistische Verteilung von solvatisierten Ionen im Grenzflächenbereich zur Elektrode. Eine entsprechende Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Funktion  $\epsilon_r(\omega)$  kann durch die „Kramers-Kronig-Beziehungen“ ausgedrückt werden. In der Grenzschicht zur Metallelektrode variiert die Permeabilität zwischen ( $2 \leq \epsilon_r \leq 15$ ), weshalb die elektrolytische Doppelschichtdicke  $d_{\text{ä.H.}}$  nur als grober Schätzwert dienen kann. Die Gültigkeit des „Helmholtz-Modells“ unterstützt zudem lediglich Messungen in hinreichender Entfernung vom sogenannten „Zero-Charge-Potential“<sup>4</sup>  $E_Z$ , welches aus dem „Stern-Modell“ hervorgeht. [34] [46]

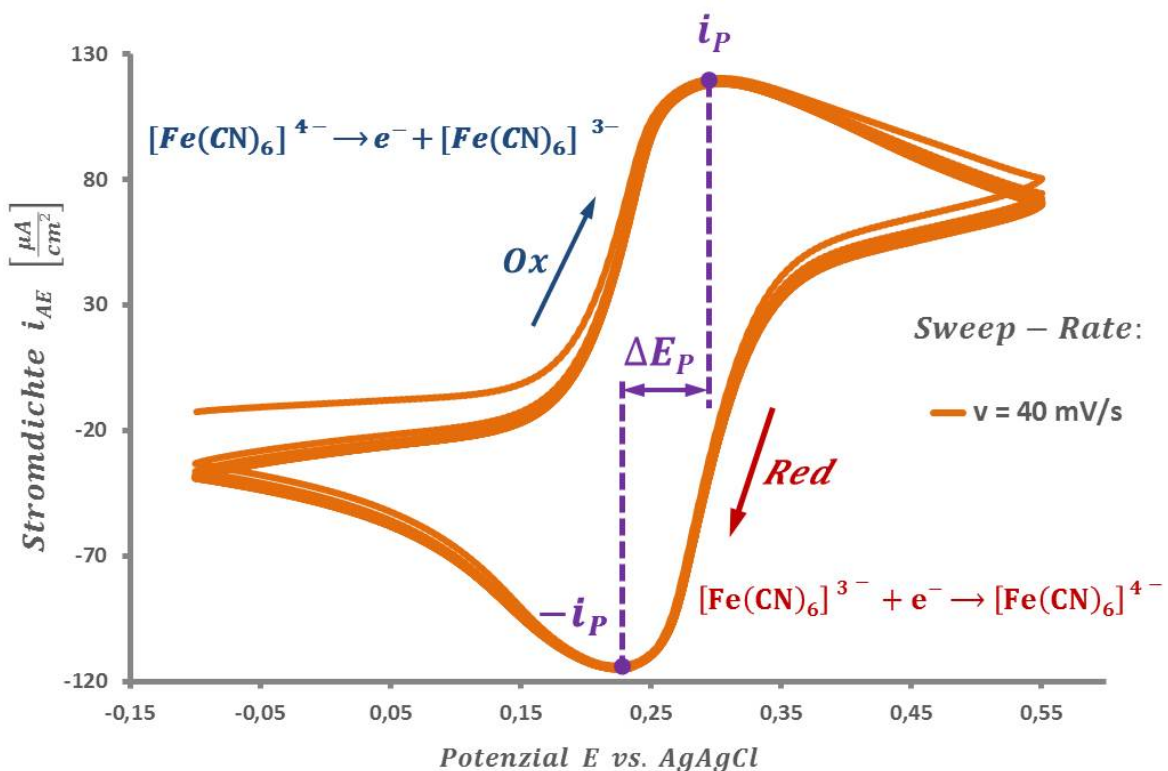
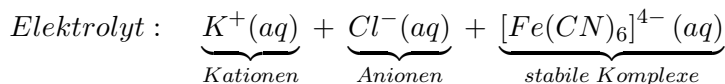
<sup>4</sup> Elektrodenpotential bei minimaler Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht

### 5.1.5 Zyklisches Voltammogramm gelöster Redoxspezies

Befinden sich in einer elektrolytischen Lösung oxidierbare- bzw. reduzierbare Spezies, so spricht man von einer gelösten Redoxspezies. Dabei läuft die Redoxreaktion ( $Ox + n \cdot e^- \rightleftharpoons Red$ ) innerhalb des Elektrolyten ab, gegensätzlich zum vorherigen Abschnitt, bei dem eine Oxidation bzw. Reduktion von Deckschichten auf der Elektrodenoberfläche beschrieben wird. Als Ladungsträger sollen die Komplexe  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  des gelben Blutlaugensalzes  $K_4[Fe(CN)_6]^{4-} \cdot 3H_2O$  dienen. Es ist gut in Wasser ( $H_2O$ ) löslich und bildet unter Normalbedingungen äußerst stabile, ungiftige Verbindungen. [25] [28]

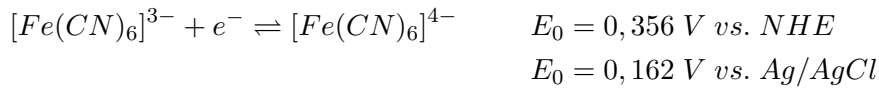


Die Stabilität des Komplexes ist durch die Gleichgewichtskonstante  $K_A$  begründet, welche sehr stark auf der Produktbildung liegt. Die Zugabe des Leitsalzes ( $KCL$ ), sorgt für eine konstante Ionenkonzentration der Elektrolytlösung während der elektrochemischen Reaktion der Redoxspezies unter Ladungsübertragung an der Elektrodenoberfläche. [31]



**Abb. 79:** Zyklisches Voltammogramm des Hexacyanoferrat-Komplexes  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  mit der Konzentration  $c_{Komplex} = 5 \frac{mmol}{l}$  in wässriger Lösung. Als Leitsalz diente Kaliumchlorid mit dem Konzentrationswert  $c_{KCL} = 1 \frac{mol}{l}$ . Die Messung erfolgte bei einer Umgebungstemperatur  $T = 298 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$  gegen eine „Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode“ ( $Ag/AgCl(s) + 3M NaCl(aq)$ ). Die Arbeitselektrode war eine dünne Goldschicht ( $Au$ ) auf einem Glassubstrat und als Gegenelektrode kam ein heller Platindraht ( $Pt$ ) zum Einsatz. Bei einer Sweep-Rate  $v = 40 \frac{mV}{s}$  stellen sich definierte Stromdichtepeaks  $i_p$  ein und der Abstand zwischen dem anodischen- und kathodischen Peak ist mit  $\Delta E_P$  gekennzeichnet. Im ersten Sweep weicht der Kurvenverlauf vom „Steady-State“ nach mehreren kontinuierlichen Durchläufen ab. [31]

Das Standard-Reduktionspotenzial  $E_0$  für das vorliegende System aus gelösten Hexacyanoferrat(II)-Komplexen ist für die ablaufende Redoxreaktion tabelliert. [31]

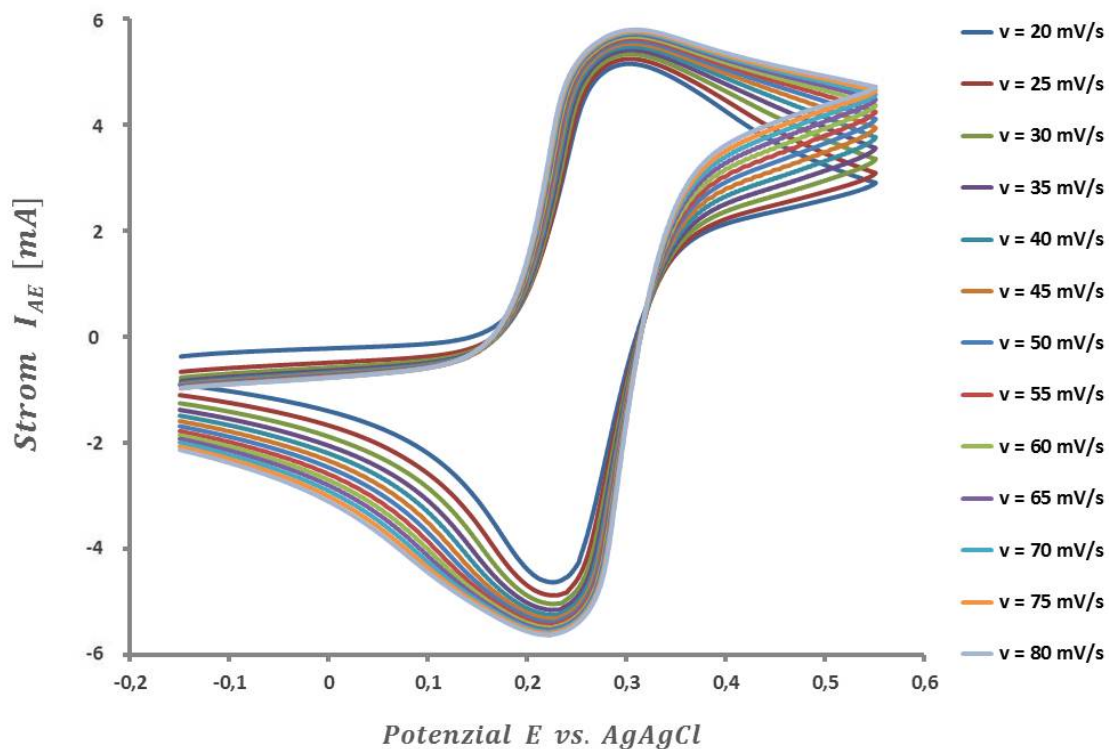


Bestimmung des Diffusionskoeffizienten für oxidierte- und reduzierte Spezies:

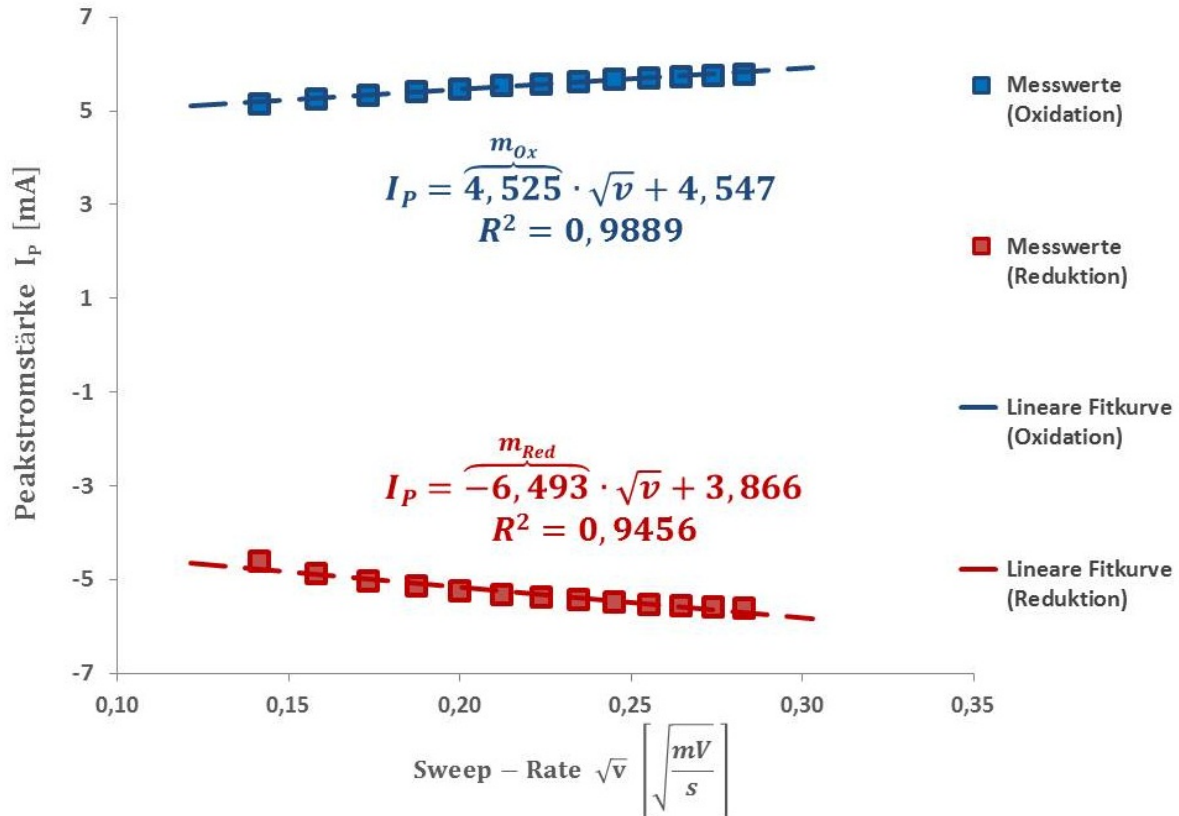
Für reversible Elektrodenreaktionen liegt eine Proportionalität zwischen den Stromdichtepeaks  $i_{P,rev}$  und der Sweep-Rate  $v$  vor (siehe Abb.80). Trägt man diese Peak-Stromdichte  $i_{P,rev}$  gegen die Quadratwurzel verschiedener Sweep-Raten  $\sqrt{v}$  auf, so kann der Diffusionskoeffizient  $D_{Ox/Red}$  einer Redoxspezies aus der Steigung  $m_{Ox/Red}$  einer linearen Regressionskurve bestimmt werden, vorausgesetzt es läuft eine reversible Elektrodenreaktion ab (siehe Abb.81).

$$I_{P,rev} = i_{P,rev} \cdot A_{AE} = \underbrace{2,72 \cdot 10^5 \cdot \sqrt{n^3} \cdot \sqrt{D_{Ox/Red}} \cdot c_{Bulk}}_{m_{Ox/Red}} \cdot A_{AE} \cdot \sqrt{v}$$

Die geometrische Oberfläche der Arbeitselektrode ist mit  $A_{AE}$  bezeichnet,  $n$  ist die Valenz der Reaktion und  $c_{Bulk}$  ist die Konzentration der Redoxspezies in der Elektrolytlösung. Die reversible Peak-Stromdichte  $i_{P,rev}$  ist mit dem Peakstrom  $I_{P,rev}$  über die Elektrodenoberfläche  $A_{AE}$  gekoppelt. Als Kriterium für den reversiblen Bereich gilt das Peakpotenzial  $E_{P,rev}$ , welches keine Veränderung mit variierender Sweep-Rate  $v$  zeigt (siehe Abb.80).



**Abb. 80:** Zyklische Voltammogramme des Hexacyanoferrat-Komplexes  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  bei verschiedenen Sweep-Raten  $v$  im reversiblen Bereich bei einer Temperatur  $T = 298 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$ . Die Leitsalzkonzentration beträgt  $c_{KCl} = 1 \text{ M}$  und die Redoxspezies liegt mit einer Konzentration  $c_{Bulk} = c_{Ox/Red} = 5 \text{ mM}$  gelöst im Elektrolyt vor.



**Abb. 81:** Auftragung der reversiblen Peak-Stromstärken  $I_{P,rev}$  über der Quadratwurzel der Sweep-Rate  $\sqrt{v}$  für verschiedene Sweeps. Der Kurvenverlauf der Messwerte wird linear interpoliert, wobei der Diffusionskoeffizient  $D_{Ox/Red}$  aus der Steigung  $m_{Ox/Red}$  hervorgeht. [34]

Die Steigung  $m_{Ox/Red}$  der linearen Regressionskurven aus Abb.81 trägt die Einheit  $\left[ \frac{mA \cdot \sqrt{s}}{\sqrt{mV}} \right]$ , solange die Sweep-Rate  $v$  in  $\left[ \frac{mV}{s} \right]$ , der Stromfluss durch die Arbeitselektrode  $I_{AE}$  in  $[mA]$  und die geometrische Elektrodenoberfläche  $A_{AE}$  in  $[cm^2]$  angegeben ist. Wird zusätzlich die Stoffmengenkonzentration  $c_{Bulk}$  im Elektrolyt in  $\left[ \frac{mol}{cm^3} \right]$  eingesetzt, so wird der Diffusionskoeffizienten  $D_{Ox/Red}$  in der Einheit  $\left[ \frac{cm^2}{s} \right]$  erhalten (siehe Gl.98).

$$D_{Ox/Red} \approx \frac{m_{Ox/Red}^2 \cdot 10^{-3} \frac{mV \cdot A^2}{mA^2 \cdot V}}{\left( 2,72 \cdot 10^5 \frac{\sqrt{V} \cdot As}{mol} \cdot c_{Bulk} \cdot A_{AE} \right)^2 \cdot n^3} \quad (98)$$

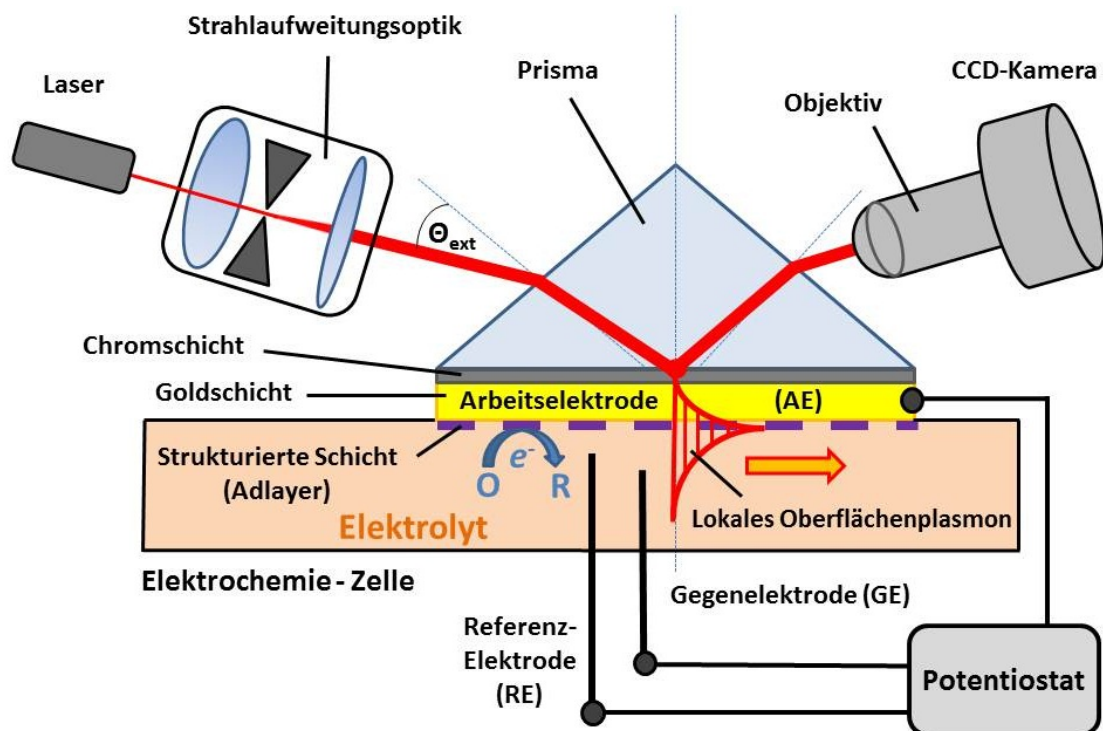
Einsetzen der erhaltenen Steigungswerte  $m_{Ox/Red}$  aus Abb.81 für die oxidierte- und reduzierte Form des Komplexes liefert den Diffusionskoeffizienten  $D_{Ox/Red}(T = 298 K)$  jeweiliger Spezies.

$$D_{Ox} = \frac{\left( 4,525 \frac{mA \cdot cm^2 \cdot \sqrt{s}}{\sqrt{mV}} \right)^2 \cdot 10^{-3} \frac{mV \cdot A^2}{mA^2 \cdot V}}{\left( 2,72 \cdot 10^5 \frac{\sqrt{V} \cdot As}{mol} \cdot 5 \cdot 10^{-6} \frac{mol}{cm^3} \cdot 45 cm^2 \right)^2 \cdot 1^3} \approx 5,47 \cdot 10^{-6} \frac{cm^2}{s} \quad (99)$$

$$D_{Red} = \frac{\left( -6,493 \frac{mA \cdot cm^2 \cdot \sqrt{s}}{\sqrt{mV}} \right)^2 \cdot 10^{-3} \frac{mV \cdot A^2}{mA^2 \cdot V}}{\left( 2,72 \cdot 10^5 \frac{\sqrt{V} \cdot As}{mol} \cdot 5 \cdot 10^{-6} \frac{mol}{cm^3} \cdot 45 cm^2 \right)^2 \cdot 1^3} \approx 1,13 \cdot 10^{-5} \frac{cm^2}{s} \quad (100)$$

## 5.2 Plasmonenmikroskopie und zyklische Voltammetrie

Herkömmliche zyklische Voltammetrie liefert eine mittlere Stromdichte über die gesamte Elektrodenoberfläche. Aufwendige Mikroelektrodenarrays sind in der Lage orts aufgelöste Voltammogramme bereitzustellen, andererseits aber auch mit hohem Kostenaufwand und hoher Störanfälligkeit verbunden. Eine wesentlich günstigere Ausführung verknüpft optische Abbildungen der Elektrodenoberfläche mit einer elektrochemischen Stromdichte während verschiedenen Zeitpunkten einer zyklischen Voltammetrie. Durch die Ladungsübertragung an der Grenzfläche von Elektrode und Elektrolyt während einer Redoxreaktion ( $Ox + n \cdot e^- \rightleftharpoons Red$ ), werden die dielektrischen Eigenschaften einer dünnen metallischen Schicht, in Oberflächennähe entscheidend beeinflusst. Ist der optische Messaufbau durch eine Kretschmann-Konfiguration realisiert (siehe Abb.82), so fällt ein aufgeweiteter Laserstrahl der Wellenlänge  $\lambda_L = 632,8 \text{ nm}$  auf die Prismenbasis und es kommt zur Veränderung der reflektierten Intensität bei festem äußeren Einstrahlwinkel ( $\theta_{ext} \equiv \theta_{AP}$ ). Diese ortsabhängige Intensitätsänderung soll durch eine CCD-Kamera (*Lumenera Infinity 3 – 1 UM*) aufgezeichnet werden. Der optische Sensor für die Plasmonenmikroskopie dient gleichzeitig als Arbeitselektrode für die Elektrochemie. Der angeschlossene Potentiostat (*Autolab PGSTAT 302*) wird in einer „Drei-Elektroden-Konfiguration“ betrieben, wobei als Gegenelektrode ein heller Platindraht mit geringer Polarisierbarkeit eingesetzt ist. Der Potenzialwert der Arbeitselektrode wird durch eine „Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode“ (*ALS – Electrodes, RE-1S*) ermittelt. Die Elektroden sind in einer chemisch-inerten, zylindrischen Messzelle aus Teflon (*PTFE*) angeordnet, welche mit der Elektrolytlösung befüllt ist. Wird nun an die Arbeitselektrode (*AE*) ein definiertes elektrisches Potenzial  $E_{AE}$  angelegt, so kommt es zur Ladungsübertragung zwischen der metallischen Goldschicht und vorliegender Redoxspezies oder Gegenionen. Proportional zum Ladungsübergang ( $n \cdot e^-$ ) ändert sich die komplexe dielektrische Funktion  $\tilde{\epsilon}_r$  der Goldschicht und gleichzeitig kommt es zur Verschiebung des Plasmonenresonanzwinkels  $\Delta\theta_{SPR}$ . Folglich zeigt das aufgezeichnete Abbild der Oberfläche einen veränderlichen Abbildungscontrast  $K(i(E))$  im Reflexionsmodus.



**Abb. 82:** Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Messung der orts aufgelösten, elektrochemischen Stromdichte  $i(x, y, z \approx 0, E)$  mittels Oberflächenplasmonenresonanz-Mikroskopie (SPRM).



## 5.2.1 Messung der elektrochemischen Stromdichte mittels optischem Signal

### Theoretischer Hintergrund:

An der Elektrodengrenzfläche werden elektrochemische Reaktionen durch Veränderungen in den dielektrischen Eigenschaften  $\tilde{\epsilon}_r$  mittels Oberflächenplasmonenresonanz-Mikroskopie detektiert. [5] [8] [47] Dabei wird das SPRM-Signal (optische Antwort auf die Reaktion) durch die Reaktanden- und Produktkonzentrationen  $c_{Ox}$  und  $c_{Red}$  beschrieben. [5]

$$\Delta\theta_{SPR}(t) = B \cdot \int_0^\infty (\alpha_{Ox} \cdot c_{Ox}(z, t) + \alpha_{Red} \cdot c_{Red}(z, t)) \cdot e^{-\frac{z}{l}} d\left(\frac{z}{l}\right) \quad (101)$$

Hierin sind  $\alpha_{Ox}$  und  $\alpha_{Red}$  die Änderungen im lokalen Brechungsindex pro Konzentrationseinheit an oxidierten bzw. reduzierten Molekülen. Die Konstante  $B$  gibt die Empfindlichkeit des Resonanzwinkel  $\theta_{SPR}$  bei Änderungen des Brechungsindex  $\tilde{n}$  wieder und ist für ein optisches Setup bei bekannten reagierenden Spezies kalibrierbar. Der exponentielle Anteil des Integrals repräsentiert die Abnahme des evaneszenten Feldes von der Metalloberfläche zum Elektrolyten, wobei  $l$  für die Eindringtiefe steht. Gl.101 kann vereinfacht werden, falls die Messzeiten über eine Distanz von  $l \approx 200 \text{ nm}$  wesentlich größer als die Reaktionskinetiken sind. [5]

$$\Delta\theta_{SPR}(t) = B \cdot (\alpha_{Ox} \cdot c_{Ox}(z = 0, t) + \alpha_{Red} \cdot c_{Red}(z = 0, t)) \quad (102)$$

Darin seien  $c_{Ox}(x, y, z = 0, t)$  und  $c_{Red}(x, y, z = 0, t)$  die Konzentrationen der oxidierten- und reduzierten Spezies in der unmittelbaren Elektrodennähe. Für die meisten verdünnten Lösungen liegt der Diffusionskoeffizient  $D$  im Bereich  $10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \leq D \leq 10^{-11} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ , sodass die Diffusionszeit  $t_D \approx \frac{L_D^2}{2 \cdot D} \leq 1 \text{ ms}$  ausfällt. Hierdurch wird Gl.102 für die Mehrzahl elektrochemischer Messungen erfüllt. Das optische Signal misst also die lokalen Konzentrationen der Reaktionsspezies an der Elektrodenoberfläche. Konventionelle elektrochemische Verfahren messen dagegen die Stromdichte  $i(E)$  gegen ein zeitveränderliches Elektrodenpotenzial  $E(t)$ , welches mit den mittleren Konzentrationen  $c_{Ox}$  bzw.  $c_{Red}$  gemäß dem „1. Fick’schen Gesetz“ korreliert (vgl. Gl.103). [33]

$$i(t) = n \cdot F \cdot D_{Ox} \cdot \left( \frac{\partial c_{Ox}}{\partial z} \right)_{z=0} = - n \cdot F \cdot D_{Red} \cdot \left( \frac{\partial c_{Red}}{\partial z} \right)_{z=0} \quad (103)$$

Hier gibt  $n$  die Anzahl der umgesetzten Elektronen pro Reaktionsvorgang an,  $F = 96485 \frac{\text{As}}{\text{mol}}$  beschreibt die Faraday-Konstante und  $D_{Ox}$  bzw.  $D_{Red}$  sind die Diffusionskoeffizienten der reagierenden Redoxspezies. Die Redoxreaktion wird durch  $Ox + n \cdot e^- \leftrightarrow Red$  beschrieben, wobei ( $Ox$ ) die Oxidation und ( $Red$ ) die Reduktion der chemisch aktiven Spezies darstellt. Die partiellen Diffusionsdifferentialgleichungen für den Oxidations- und Reduktionsvorgang werden durch das „2. Fick’sche Gesetz“ beschrieben. [25] [34]

$$\frac{\partial c_{Ox}(z, t)}{\partial t} = D_{Ox} \cdot \frac{\partial^2 c_{Ox}(z, t)}{\partial z^2} \quad (\text{Oxidation}) \quad (104)$$

$$\frac{\partial c_{Red}(z, t)}{\partial t} = D_{Red} \cdot \frac{\partial^2 c_{Red}(z, t)}{\partial z^2} \quad (\text{Reduktion}) \quad (105)$$

Die gesuchte Diffusion in z-Richtung ist in guter Übereinstimmung mit der Eindringtiefe  $l$  des evaneszenten Feldes. Unterzieht man hierbei Gl.104 und Gl.105 einer „Laplace - Transformation“  $c(z, t) \circ \rightarrow \tilde{c}(z, s)$ , so resultieren die untergeordneten Konzentrationen  $\tilde{c}_{Ox/Red}$ . [5]

$$\tilde{c}_{Ox}(z, s) = \frac{1}{s} \cdot c_{Ox}^0 + A(s) \cdot e^{-\sqrt{\frac{s}{D_{Ox}}} \cdot z} \quad (106)$$

$$\tilde{c}_{Red}(z, s) = \frac{1}{s} \cdot c_{Red}^0 + A(s) \cdot e^{-\sqrt{\frac{s}{D_{Red}}} \cdot z} \quad (107)$$

Dabei beschreibt  $A(s)$  eine Funktion, welche von den Randbedingungen an der Elektrodenoberfläche abhängt, wobei  $s$  einer transformierten Zeitvariablen entspricht. Um die transformierten Konzentrationen  $\tilde{c}$  ins Verhältnis zur Stromdichte  $i(t)$  zu setzen, muss man auch Gl.103 einer „Laplace-Transformation“ unterziehen und anschließend mit Gl.106 bzw. Gl.107 kombinieren. [5]

$$\tilde{c}_{Ox}(0, s) = \frac{c_{Ox}^0}{s} - \frac{1}{n \cdot F \cdot \sqrt{D_{Ox}} \cdot \sqrt{s}} \cdot \tilde{i}(s) \quad (108)$$

$$\tilde{c}_{Red}(0, s) = \frac{c_{Red}^0}{s} - \frac{1}{n \cdot F \cdot \sqrt{D_{Red}} \cdot \sqrt{s}} \cdot \tilde{i}(s) \quad (109)$$

Aus einer Kombination der beiden Gln.108 und 109 folgt schließlich der Berechnungsausdruck für die Stromdichte  $i(t)$  an der Elektrodenoberfläche durch Rücktransformation  $\mathcal{L}^{-1}\{\tilde{i}(s)\}$  der untergeordneten Stromdichte  $\tilde{i}(s)$ . [5]

$$i(t) = \frac{n \cdot F}{\left( B \cdot \left( \frac{\alpha_{Ox}}{\sqrt{D_{Ox}}} - \frac{\alpha_{Red}}{\sqrt{D_{Red}}} \right) \right)} \cdot \mathcal{L}^{-1} \left\{ \sqrt{s} \cdot \Delta \tilde{\theta}_{SPR}(s) \right\} = b \cdot n \cdot F \cdot \mathcal{L}^{-1} \left\{ \sqrt{s} \cdot \Delta \tilde{\theta}_{SPR}(s) \right\} \quad (110)$$

#### Umrechnung zwischen zeitlichem Verlauf und Potenzialwert:

Während der zyklischen Voltammetrie beginnt das an der Arbeitselektrode angelegte Potenzial beim Startpotenzial  $E_{Start}$ , wird linear mit der Zeit ( $E(t) \propto v \cdot t$ ) bis zum oberen Umkehrpotenzial  $E_1$  gesteigert, fällt dann ebenfalls linear bis zum unteren Umkehrpotenzial  $E_2$  und steigt erneut bis zum Endpotenzial  $E_{Stop}$ . Abhängig von der Anzahl der Überschreitungen des Endpotenzials werden mehrere Durchläufe nach dem gleichen Prinzip durchlaufen (siehe Abb.29b).

**Tab. 10:** Berechnung des Elektrodenpotenzials  $E(t)$  in Abhängigkeit von der Sweep-Rate  $v$  und dem Zeitverlauf  $t$ . Das Startpotenzial  $E_{Start}$  liegt hierbei im anodischen Sweep und das hypothetische Stoppotenzial  $E_{Stop}$  wird in den kathodischen Sweep gelegt. Die oberen- und unteren Umkehrpotenziale  $E_1$  bzw.  $E_2$  geben den Richtungswechsel für das Potenzial  $E(t)$  an.

<i>Sweep – Nr. :</i>	<i>Anodischer Sweep</i>	<i>Kathodischer Sweep</i>
<i>Erster</i>	$E(t) = E_{Start} + v \cdot t$	$E(t) = E_1 - v \cdot t$
$\vdots$	$E(t) = E_2 + v \cdot t$	$E(t) = E_1 - v \cdot t$
<i>Letzter</i>	$E(t) = E_2 + v \cdot t$	$E(t) = E_1 - v \cdot t \leq E_{Stop}$

Berechnung der Stromdichte mittels diskreter Kontrastwerte:

Die Ladungsübertragung an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt sorgt entsprechend Gl.102 für eine Verschiebung des Plasmonenresonanzwinkels  $\Delta\theta_{SPR}$  und einer proportionalen Änderung des Bildkontrastes  $K(\Delta\theta_{SPR})$ . [43]

$$K \propto \Delta\theta_{SPR} \quad (111)$$

Die CCD-Kamera zeichnet eine Videodatei mit dem Format (\*.avi) und einer einstellbaren Framerate  $f_{Frame}$  mit der zugehörigen Software (*Infinity Analyze*) auf. Solange die Framerate  $f_{Frame}$  über die Aufzeichnungszeit  $t$  konstant ist, so kann man eine triviale Zuordnung zwischen dem jeweiligen Frame  $Frame(j)$  und den diskreten Zeitwerten  $t(j)$  finden, wobei  $j$  den fortlaufenden „Frame-Index“ beschreibt.

$$t(j) = \frac{Frame(j)}{f_{Frame}}$$

Jeder Frame enthält als optische Bildinformation eine zweidimensionale „Grauwertstufenmatrix“  $GW(x, y)$ . Die Bestimmung des „Michelson-Bildkontrastes“  $K(GW)$  kann demnach aus den einzelnen Frames an beliebigem Oberflächenort  $\vec{r} = (x, y)$  numerisch erfolgen.

$$K(x, y, E(t)) = \frac{GW(x, y, t) - GW_0(x, y, t = 0)}{GW(x, y, t) + GW_0(x, y, t = 0)} = \frac{GW(x, y, E(t)) - GW_0(x, y, E_{Start})}{GW(x, y, E(t)) + GW_0(x, y, E_{Start})}$$

Die so ermittelten Kontrastwerte  $K(x, y, E) \equiv K(j)$  variieren dabei mit jedem Frame-Index  $j$  welcher seinerseits mit den zugehörigen, diskreten Zeitwerten  $t(j)$  korreliert. Die Berechnung der ortsabhängigen Stromdichte  $i(x, y, E(j))$  kann somit unter Kombination von Gl.110 und Gl.111 für die diskreten Indexwerte  $j$  erfolgen, wenn gleichzeitig die zeitlichen Werte  $t(j)$  als Potenzial  $E(t(j)) \equiv E(j)$  ausgedrückt werden.

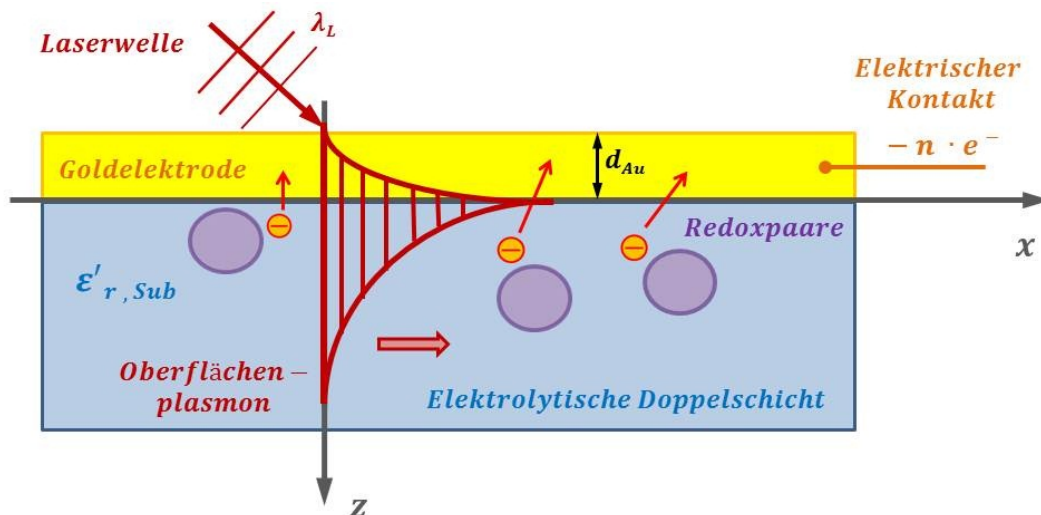
$$i(x, y, E(j)) = b \cdot n \cdot F \cdot \mathcal{L}^{-1} \left\{ \sqrt{s(j)} \cdot \tilde{K}(x, y, s(j)) \right\}$$

Hierbei sei  $\tilde{K}(x, y, s(j)) = \mathcal{L} \{ K(x, y, E(j)) \}$  die „Laplace-Transformierte“ der diskreten Kontrastwerte  $K(j)$ . Die Verknüpfung der Zeitebene  $t(j)$  und der untergeordneten, transformierten Ebene  $s(j)$  bleibt durch das zeitabhängige Potenzial  $E(t(j)) \equiv E(j)$  erhalten. Die Auswertung der aufgezeichneten Bildmatrizen soll erneut mit der Software „Matlab-Simulink 2012a“ durchgeführt werden (Quellcode: siehe Abschnitt 9.4.3), welche allerdings keine diskrete Laplace-Transformation (*DLT*) anbietet. Aus diesem Grund soll auf die sogenannte „Fast-Fourier-Transformation“ (*FFT*) zurückgegriffen werden, die im Vergleich zur „Diskreten-Fourier-Transformation“ (*DFT*) wesentlich kürzere Berechnungszeiten aufweist. In allen genannten Fällen handelt es sich um Integraltransformationen, welche die komplexen Variablen  $s$  bzw.  $\hat{\omega}$ , bestehend aus einem reellen- und einem imaginären Anteil beinhalten können. Die Rücktransformation erfolgt mittels inverser FFT, die auch als (*IFFT*) bezeichnet sei.

$$i(x, y, E(j)) = \underbrace{b \cdot n \cdot F}_{\text{Kalibrierung}} \cdot \underbrace{\mathcal{F}^{-1} \left\{ \sqrt{\hat{\omega}(j)} \cdot \underbrace{\mathcal{F} \{ K(x, y, \hat{E}(j)) \}}_{\text{FFT}} \right\}}_{\text{IFFT}} \quad (112)$$

### Bestimmung des Kalibrierungsfaktors des optischen Setups:

Die elektrochemischen Redoxreaktionen, welche an der metallischen Goldoberfläche ablaufen sind stets von einem Ladungsdurchtritt  $n \cdot e^-$  durch die elektrolytische Doppelschicht begleitet. Dadurch ändern sich die dielektrischen Eigenschaften  $\tilde{\epsilon}_r$  des vorliegenden Schichtmodells, woraus eine Verschiebung des Plasmonenresonanzwinkels  $\Delta\theta_{SPR,Au}$  für eine bestimmte Goldschichtdicke  $d_{Au}$  resultiert. Dabei beeinflusst der Elektronenübergang überwiegend die refraktiven Eigenschaften der elektrolytischen Doppelschicht  $\epsilon'_{r,Sub}$  als Subphase (siehe Abb.83).

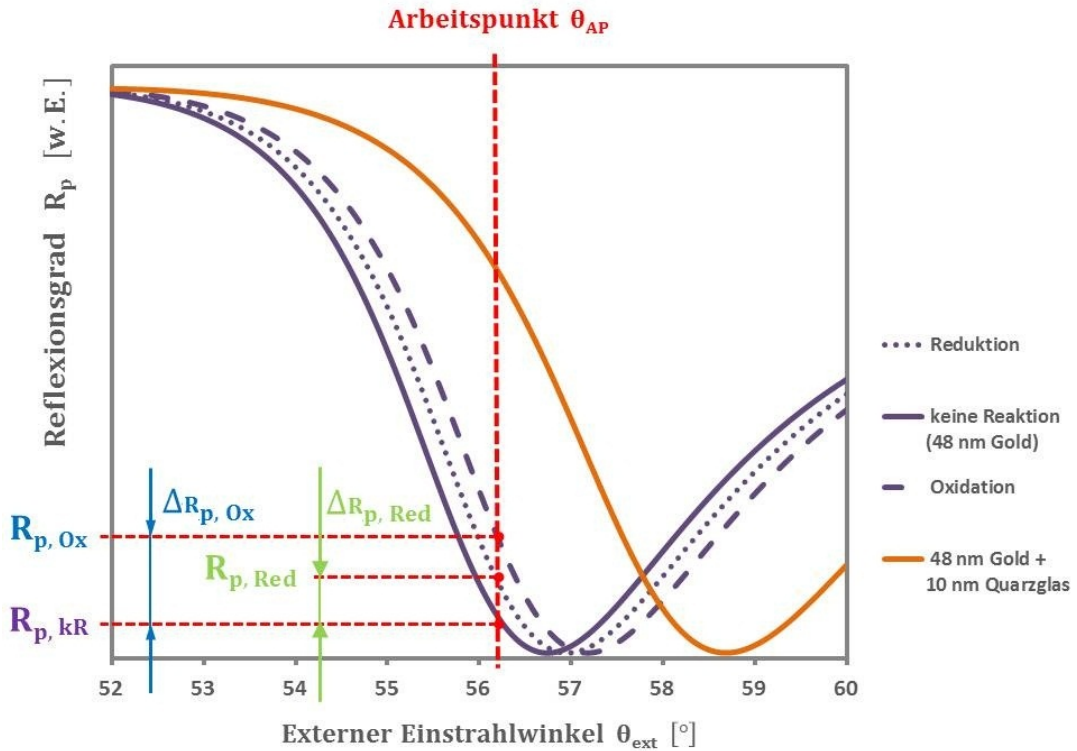


**Abb. 83:** Schematische Darstellung zur Detektion der Ladungsübertragung an der Grenzfläche zwischen Goldelektrode und elektrolytischer Doppelschicht mittels Oberflächenplasmonenresonanz-Mikroskopie. Die Anwesenheit von Redoxpaaren an der festen Elektrodenoberfläche verändert die dielektrische Funktion  $\epsilon'_{r,Sub}$  der Subphase. Im vorliegenden Fall seien dem System eine gewisse Anzahl  $n$  an Elektronen  $e^-$  entzogen, welche durch Ladungsübergang aus der Elektrolytlösung unter ablaufender Oxidationsreaktion nachgeliefert werden, um ein elektrochemisches Gleichgewicht zu erhalten. Die optische Anregung der Oberflächenplasmonenresonanzen sei mit einem Laserstrahl der Wellenlänge  $\lambda_L = 632,8 \text{ nm}$  realisiert und die Goldschichtdicke der Arbeitselektrode betrage  $d_{Au} \approx 48 \text{ nm}$ .

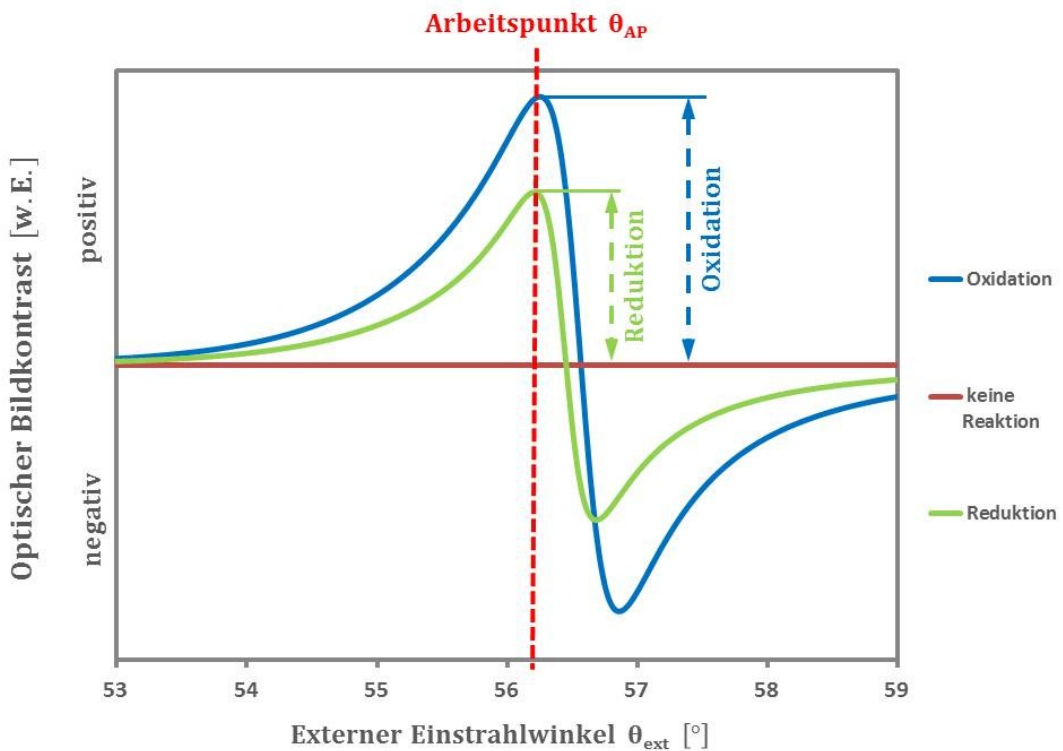
Eine Verschiebung des Resonanzwinkels  $\Delta\theta_{SPR,Au}$  wird deshalb einer Veränderung der dielektrischen Funktion  $\epsilon'_{r,Sub}(i(E))$  bei vorliegender Stromdichte  $i(E)$  zugeschrieben, solange die Goldschichtdicke  $d_{Au}$  und die Anregungswellenlänge  $\lambda_L$  des Lasers konstant bleiben.

$$\Delta\theta_{SPR,Au} \propto \epsilon'_{r,Sub}(i(E))$$

Die Auswirkungen der dielektrischen Funktion  $\epsilon'_{r,Sub}$  der Subphase unter Ladungsübertragung ( $n \cdot e^-$ ) kann durch Simulation von Reflexionskurven  $R_p(\theta_{ext})$  verdeutlicht werden (siehe Abb.84). Dabei kommt es bei Oxidations- und Reduktionsvorgängen zu einer Verschiebung des Resonanzwinkels  $\Delta\theta_{SPR,Au}$  für die Goldschicht ( $Au$ ), welche sich unter festem, externen Einstrahlwinkel  $\theta_{ext} \equiv \theta_{AP}$  durch eine Differenz des Reflexionsgrades  $\Delta R_p(\theta_{AP})$  auswirkt (vgl. Abb.84). Die CCD-Kamera zeichnet eine entsprechende Intensitätsdifferenz  $\pm \Delta I(\theta_{AP})$  während ablaufender Redoxreaktionen auf, welche sich dann in einer Grauwertstufendifferenz  $GW(\theta_{AP})$  ausdrückt. Die aufgezeichneten Bildmatrizen  $GW(x, y, \theta_{AP})$  zeigen, je nach vorliegender Reaktionsart, einen pixelabhängigen Bildkontrast  $K(x, y, \theta_{AP})$  (siehe Abb.85).



**Abb. 84:** Simulation von Reflexionskurven  $R_P(\theta_{ext}, d_{Au} = 48 \text{ nm})$  mittels „Transfermatrix-Methode“ (*WinSpall* 3.1) für verschiedene externe Einstrahlwinkel  $\theta_{ext}$ . Eine hypothetische Erhöhung des dielektrischen Funktionswertes  $\epsilon'_{r,Sub}$  für die Subphase zeigt eine Oxidationsreaktion und einen ablaufenden Reduktionsvorgang. Zusätzlich ist noch die Reflexionskurve  $R_P(\theta_{ext}, d_{Au} = 48 \text{ nm} + d_{SiO_2} = 10 \text{ nm})$  für eine Quarzglasschicht auf der Goldelektrode dargestellt.



**Abb. 85:** Berechnung der Kontrastkurven  $K(\theta_{ext})$  unter Anwendung von Gl.113 für oxidative- und reductive Vorgänge. Die Vorzeichendefinition liefert zunächst positive- und später negative Kontrastwerte  $K_{Ox/Red}$  für die beiden Reaktionsarten  $Ox$  und  $Red$ . Die Empfindlichkeit gegenüber Oxidationsreaktionen ( $Ox$ ) ist höher als bei Reduktionsvorgängen ( $Red$ ) gleicher Stoffmengenkonzentration  $c_{Ox/Red}$ . [5]

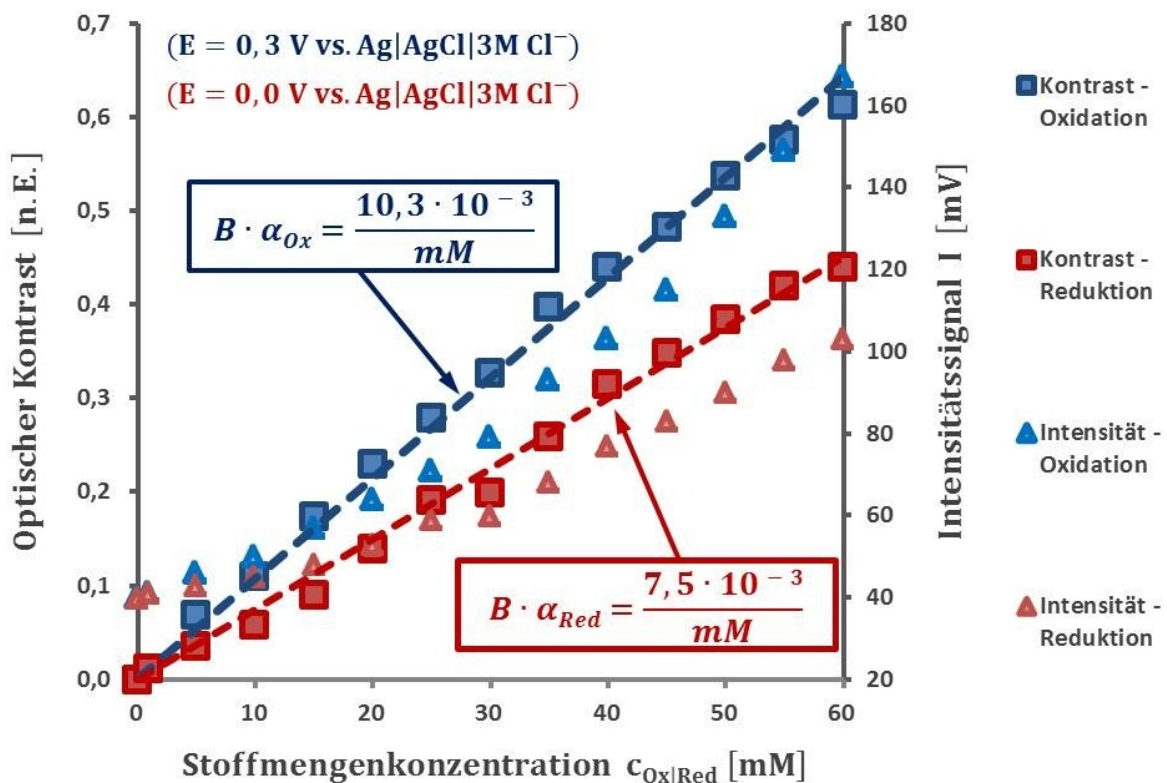
Die Berechnung von optischen Kontrastkurven  $K(\theta_{ext})$  zeigt den günstigsten Arbeitspunkt  $\theta_{AP}$ , im vorliegenden Kontrastmaximum  $K_{max}$  (siehe Abb.85).

$$K_{Ox} = \frac{\Delta R_{p,Ox}}{R_{p,Ox} + R_{p,kR}} \quad (113)$$

(Abkürzung:  $kR = \text{keine Reaktion}$ )

$$K_{Red} = \frac{\Delta R_{p,Red}}{R_{p,Red} + R_{p,kR}}$$

Zur Aufzeichnung der notwendigen Kalibrierkurven soll erneut der Hexacyanoferrat(II)-Komplex  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  des gelben Blutlaugensalzes  $K_4[Fe(CN)_6]$  dienen. Als Elektrolyt liegt die reduzierte Form des Komplexes bereits gelöst vor, wenn das eingestellte Elektrodenpotenzial geringer als das Redoxpotenzial ( $E \ll E_0 = 162 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ ) ist. Dann beschreibt die Lösungskonzentration  $c_{Bulk}$  unmittelbar die Stoffmengenkonzentration  $c_{Red}$  an reduzierter Spezies. Die Empfindlichkeit des optischen Messaufbaus gegenüber Reduktionsreaktionen kann durch entsprechende Intensitätswerte  $I^{Red}(\theta_{AP}, c_{Bulk})$  für verschiedene Elektrolytkonzentrationen  $c_{Bulk}$  im Arbeitspunkt  $\theta_{AP}$  durch eine lineare Regression der Datenpunkte  $[c_{Bulk}, I^{Red}(c_{Bulk})]$  bestimmt werden. Hierbei liefert der interpolierte Steigungswert die Messempfindlichkeit  $B \cdot \alpha_{Red}$  gegenüber Reduktion an der Elektrodengrenzfläche. Soll jetzt die oxidierte Form vorliegen, wird mit dem Potentiostat ein Potenzialwert größer als das Redoxpotenzial ( $E \gg 162 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ ) eingestellt und die Intensität  $I^{Ox}(\theta_{AP}, c_{Bulk})$  für verschiedene Stoffmengenkonzentrationen  $c_{Bulk}$  aufgezeichnet. Der jeweilige Steigungswert repräsentiert die Empfindlichkeit  $B \cdot \alpha_{Ox}$  gegenüber Oxidation (Abb.86).



**Abb. 86:** Aufzeichnung der Kalibrierungskurven für oxidative- und reductive Elektrodenreaktionen. Der Elektrolyt sei gelöstes Kaliumhexacyanoferrat  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  ( $aq$ ) mit der Stoffmengenkonzentration  $c_{Bulk} = c_{Ox/Red}$  und dem Leitsalz Kaliumchlorid ( $1M \text{ KCl}(aq)$ ). Bei den angegebenen Elektrodenpotenzialen  $E$  ist die Intensität  $I^{Ox/Red}(c_{Bulk})$  unter einem externen Einstrahlwinkel  $\theta_{AP} = 56,20^\circ$  und einer Messtemperatur  $T = 298 \pm 2 \text{ K}$  aufgetragen.

Die Auswertung des Diagramms aus Abb.86 liefert für die eingeregten Potenziale  $E$  folgende Empfindlichkeitswerte  $B \cdot \alpha_{Ox/Red}$  des optischen Messaufbaus:

$$B \cdot \alpha_{Red} \approx \frac{7,50 \cdot 10^{-3}}{mM} \quad (E = 0,0 \text{ V vs. Ag/AgCl})$$

$$B \cdot \alpha_{Ox} \approx \frac{10,30 \cdot 10^{-3}}{mM} \quad (E = 0,3 \text{ V vs. Ag/AgCl})$$

Weiterhin seien die Diffusionskoeffizienten  $D_{Ox/Red}$  durch die zyklischen Voltammogramme der gelösten Hexacyanoferrat(II)-Komplexe bei verschiedenen Sweep-Raten  $v$  und einer Messtemperatur von  $T = 298 \text{ K}$  bekannt (Gl.99 und Gl.100).

$$D_{Red} \approx 1,13 \cdot 10^{-9} \frac{m^2}{s}$$

$$D_{Ox} \approx 5,47 \cdot 10^{-10} \frac{m^2}{s}$$

Der Kalibrierungsfaktor  $b$  des optischen Messaufbaus für orts aufgelöste Zyklovoltammetrie ist somit durch die nachfolgende Berechnungsgleichung bestimmt. [5]

$$\begin{aligned} b &= \left( \frac{B \cdot \alpha_{Ox}}{\sqrt{D_{Ox}}} - \frac{B \cdot \alpha_{Red}}{\sqrt{D_{Red}}} \right)^{-1} = \left( \frac{10,30 \frac{m^3}{mol}}{\sqrt{5,47 \cdot 10^{-10} \frac{m^2}{s}}} - \frac{7,50 \frac{m^3}{mol}}{\sqrt{1,13 \cdot 10^{-9} \frac{m^2}{s}}} \right)^{-1} \\ &= 4,60 \cdot 10^{-6} \frac{mol}{m^2 \cdot \sqrt{s}} \cong 4,60 \cdot 10^{-10} \frac{mol}{cm^2 \cdot \sqrt{s}} \end{aligned} \quad (114)$$

Einsetzen des Kalibrierungsfaktors  $b$  aus Gl.114 in den theoretischen Stromdichteausdruck aus Gl.112 liefert die notwendige Berechnungsgleichung für die orts aufgelöste Stromdichte  $i(x, y, E(j))$  während der Potenzialänderung  $E(j)$  einer zyklischen Voltammetrie (siehe Gl.115). Ist die Anzahl übertragener Elektronen  $n$  einer Redoxreaktion bekannt, so erhält man während elektrochemischen Messungen die gesuchten Stromdichtewerte mittels optischem Signal. Dabei weist Matrix  $\sqrt{\hat{\omega}(j)}$  selbige Dimension der Kontrast-Matrix  $K(x, y, E(j))$  auf und trägt für jedes Matrixelement die Einheit  $\sqrt{s}^{-1}$ , womit die Stromdichte  $i(x, y, E(j))$  durch die Einheit  $\left[ \frac{\mu A}{cm^2} \right]$  angegeben ist.

$$i(x, y, E(j)) = \underbrace{44,38 \frac{\mu A \cdot \sqrt{s}}{cm^2}}_{\text{Kalibrierung}} \cdot n \cdot \underbrace{\mathcal{F}^{-1} \left\{ \sqrt{\hat{\omega}(j)} \cdot \underbrace{\mathcal{F} \{ K(x, y, \hat{E}(j)) \}}_{FFT} \right\}}_{IFFT} \quad (115)$$

### 5.2.2 Herstellung einer Gitterstruktur auf der Elektrodenoberfläche

Um das laterale- und axiale Auflösungsvermögen des Mikroskopieverfahrens zu kontrollieren, benötigt man geeignete Teststrukturen. Hierzu dient ein „TEM-Gitter“ aus der Elektronenmikroskopie als Maskierung. Die lateralen Abmessungen der Gitterstruktur sind im niedrigen Mikrometerbereich. Das Gitter wird zunächst mittels Pinzette im Zentrum der Goldschicht platziert. Danach wird eine geringe Menge an „Isopropanol“ aufgetropft, was zum Aufschwimmen des Gitters führt. Anschließend wird dieses vorsichtig mit einer Pinzette auf die Goldoberfläche aufgedrückt, bis der flüchtige Alkohol verdunstet ist. Ab jetzt sorgt die Oberflächenspannung für eine ausreichende Haftung des Gitters. Im Nachfolgenden soll eine dünne „Quarzglask-Schicht“ ( $SiO_2$ ) auf das Substrat gesputtert werden. Da Quarzglas ein elektrischer Isolator ist, muss man das „HF-Sputtern“ anwenden (Abb.87). Dabei wird zwischen Substrat und Target eine hochfrequente Wechselspannung ( $f \approx 13,56 MHz$ ) angelegt, was zur Ausbildung eines „Bias-Potenzials“  $U_T$  im Target-Bereich führt. Dieses Potenzial sorgt dann dafür, das Sputter-Atome aus dem Target ( $SiO_2$ ) herausgeschlagen und in Richtung Substrat ( $LaSFN9 - Glas + 48 nm Au$ ) beschleunigt werden. Dort kommt es wie beim Verdampfen zur Keimbildung und anschließender Agglomeration, was zum Schichtwachstum führt. Die Schichtdicke  $d_{SiO_2}$  soll im Bereich weniger Nanometer liegen.

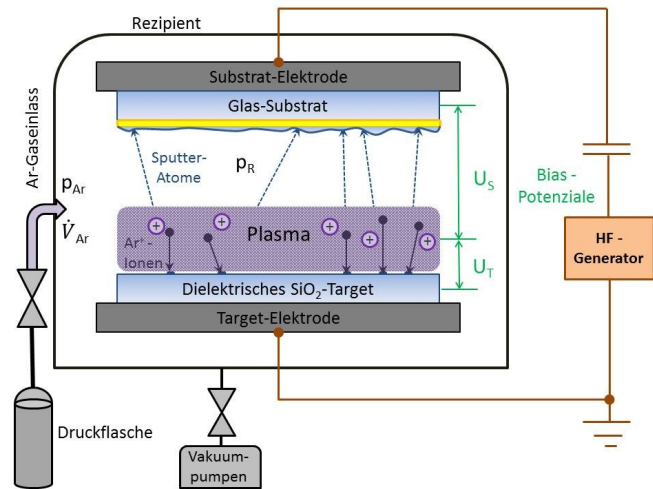


Abb. 87: Prinzipdarstellung des HF-Sputtervorgangs [43]

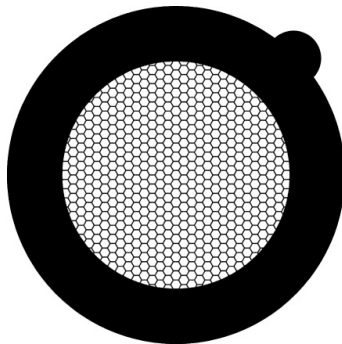


Abb. 88: Hexagonales TEM-Gitter: Gilder G300HH [43]

#### Spezifikationen:

- Gitterkonstante:  $G = 300 \frac{\text{Linien}}{\text{Zoll}}$
- Gitterabstand:  $P = 83 \mu m$
- Stegbreite:  $B = 10 \mu m$
- Lochbreite:  $L = 73 \mu m$
- Ringbreite:  $R = 500 \mu m$
- Werkstoff: Kupfer (Cu)

#### Strukturierung der Elektrodenoberfläche:

Eine Vielzahl neuerer Sputteranlagen betrachtet die reflektierte Sputterleistung  $P_S$  um eine Abschätzung der Schichtdicke  $d_0$  am Target vorzunehmen, weshalb diese als Hauptprozessparameter herangezogen wird. Zusätzlich beeinträchtigt noch das Verhältnis aus molarer Masse  $M_{mol}$  und Dichte  $\rho$  des aufzusputternden Werkstoffs die Schichtbildung.

$$d_0 \propto \frac{M_{mol}}{\rho} \cdot \int_0^{t_s} \sqrt{P_S(t)} dt$$



Die Variation des Argondruckes  $p_{Ar}$  und der Gasflussmenge  $\dot{V}_{Ar}$  verändern die Schichtzusammensetzung durch Einbau von Argon-Atomen ins  $SiO_2$ -Kristallgitter. Deshalb sind während dem Prozess möglichst geringe Argondrücke und -Volumenströme anzustreben.

#### Prozessparameter:

- Material:  $SiO_2$
- Argondruck:  $p_{Ar} \approx 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$
- Sputterleistung:  $P_S \approx 200 \text{ W}$
- Gasflussmenge:  $\dot{V}_{Ar} \approx 23 \text{ sccm}$
- Sputterzeitdauer:  $t_S \approx 180 \text{ s}$
- Schichtdicke:  $d_{SiO_2} \approx 10 \text{ nm}$

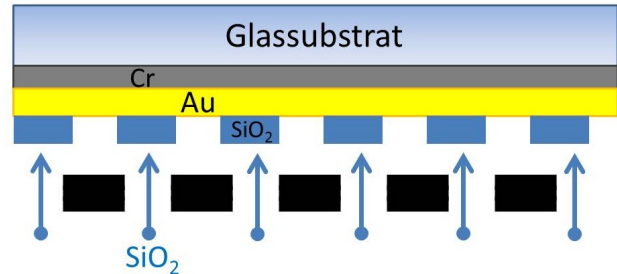


Abb. 89: Schematische Darstellung des Strukturierungsprozesses einer Goldelektrode (Sensor). [43]

Nach erfolgreichem Strukturierungsprozess sind die Gittermaskierungen vorsichtig von der Goldoberfläche zu Entfernen. Zur langfristigen Aufbewahrung sollten die kombinierten Sensorelektroden innerhalb einer Schutzatmosphäre aus Argongas ( $Ar$ ) in Färbekästen untergebracht sein.

### 5.2.3 Aufzeichnung zyklischer Voltammogramme mittels Plasmonenmikroskopie

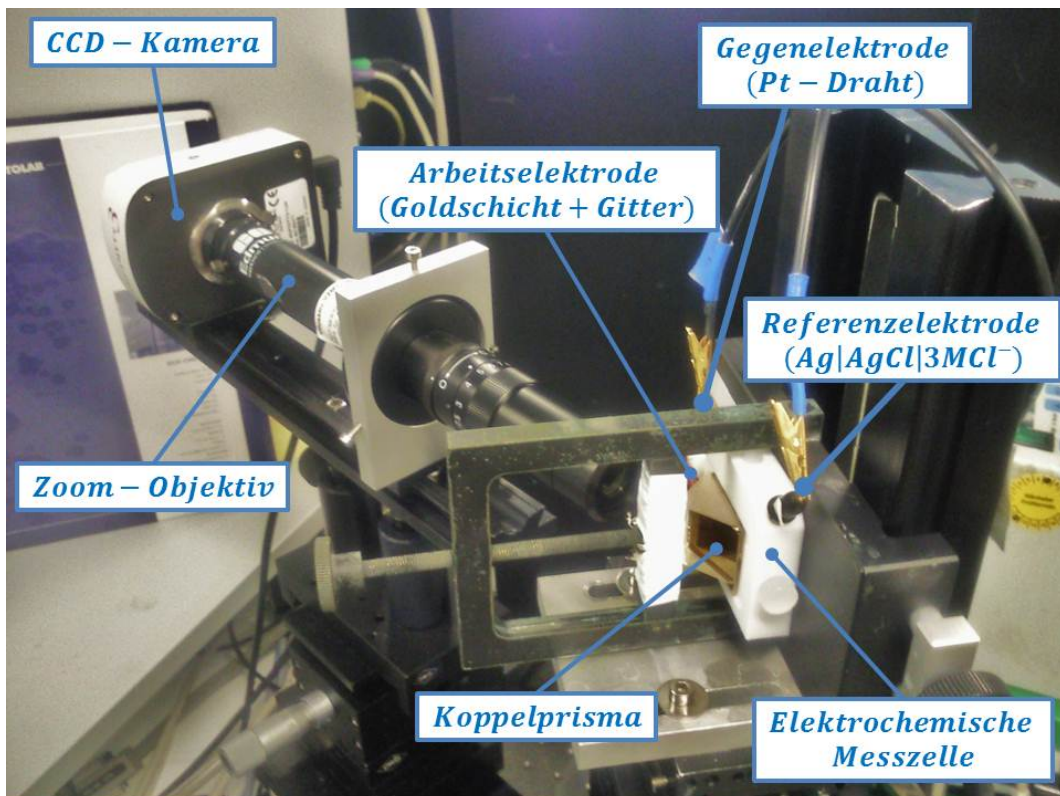


Abb. 90: Messaufbau zur ortsaufgelösten Bestimmung der elektrochemischen Stromdichte  $i(x, y, E)$  während einer zyklischen Voltammetrie (engl. : CV). Die Anordnung zeigt eine „Drei-Elektroden-Konfiguration“, welche an einen Potentiostaten angeschlossen ist. Die einfallende Laserwelle trifft auf das Koppelprisma und regt Oberflächenplasmonen an. Abhängig von der strukturierten Schicht zeichnet die CCD-Kamera eine örtliche Intensitätsverteilung  $GW(x, y, E)$ , die durch das angelegte Potential  $E$  beeinflusst wird.

Zyklisches Voltammogramm der Goldelektrode mit Ortsauflösung:

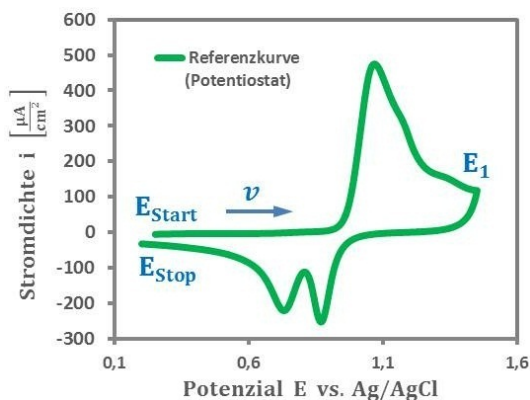
Zur Aufzeichnung sind zunächst die notwendigen elektrochemischen Parameter für die Ansteuerung des Potentiostaten (*Autolab PGSTAT 302*) in der Software (*Autolab Nova 1.1*) einzugeben. Die ausgewählten Parameter zur Untersuchung einer Goldelektrode unter Angabe der Elektrolytlösung sind in der nachfolgenden Tab.11 aufgelistet. Anschließend wird das Anfangspotenzial  $E_{Start} = 0,2 V$  für eine Zeitdauer  $\Delta t = 5 s$  gehalten, um einen stabilen Elektrodenzustand herzustellen. Mit Ablauf dieser Haltezeit beginnt die eigentliche zyklische Voltammetrie mit der linearen Veränderung des Potentials  $E(t) = E_{Start} + v \cdot t$  entsprechend der eingestellten Sweep-Rate  $v = 25 \frac{mV}{s}$ . Mit Beginn des anodischen Sweeps wird die Aufzeichnungsphase der Videodatei (\*.avi) gestartet, welche die optischen Aufnahmen der Oberfläche beinhaltet. Bei einer Kamera-Auflösung  $R_{Kamera} = 1392 \times 1040 Pixel$  beträgt die Framerate  $f_{Frame} \approx 15 \frac{1}{s}$  zur Bildaufzeichnung. Somit wird jedem Potenzialwert  $E(t_j)$  eine diskrete Bildmatrix  $GW_i(x, y, t_j)$  zugeordnet. Das Ende der Videoaufzeichnung erfolgt schließlich beim Endpotenzial  $E_{Stop} = 0,2 V$  (siehe Abb.91).

**Tab. 11:** Elektrochemische- und optische Parameterwerte zur Aufzeichnung von ortsaufgelösten, zyklischen Voltammogrammen mittels Oberflächenplasmonenresonanz-Mikroskopie (SPRM).

<i>Elektrochem. Parameter</i>	<i>Messgröße</i>
<i>Anfangspotenzial</i>	$E_{Start} = 0,2 V$ (anodisch)
<i>Oberes Umkehrpotenzial</i>	$E_1 = 1,55 V$
<i>Endpotenzial</i>	$E_{Stop} = 0,2 V$ (kathodisch)
<i>Sweep – Rate</i>	$v = 25 \frac{mV}{s}$
<i>Elektrolytlösung</i>	$c = 0,1 M H_2SO_4$ in Milli – Q

<i>Optische Parameter</i>	<i>Messgröße</i>
<i>Bildauflösung</i>	$R_{Kamera} = 1392 \times 1040 Pixel$
<i>Framerate</i>	$f_{Frame} \approx 15 s^{-1}$
<i>Zoom – Faktor</i>	$\Gamma_{Objektiv} = 5,0$
<i>Belichtungszeit</i>	$t_B = 50 ms$
<i>Video – Format</i>	*.avi



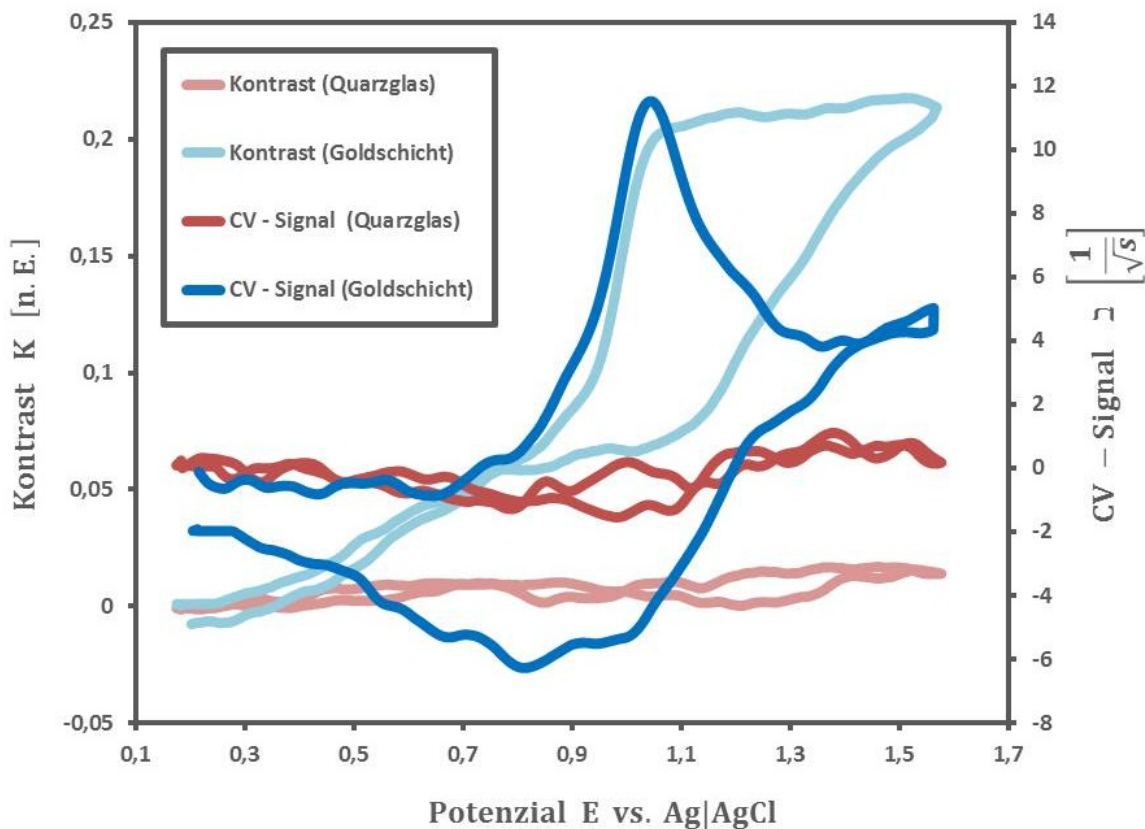
**Abb. 91:** Zyklisches Voltammogramm  $i(E)$  der strukturierten Goldelektrode aufgezeichnet mittels Potentiostaten (*Autolab PGSTAT 302*)



**Abb. 92:** Aufgezeichnete Videodatei bei linearer Potenzialänderung  $E(t)$  einer zyklischen Voltammetrie der strukturierten Goldelektrode

Die veränderlichen Graustufenwerte  $GW(x, y, E)$  der Bildmatrizen bilden entsprechende Kontrastwerte  $K(x, y, E)$  auf spezifischen Punkten der strukturierten Elektrodenoberfläche (siehe Abb.93). Seien diese Kontrastwerte nun einer Modulation auf transformierter Ebene unterzogen, so wird ein repräsentatives CV-Signal  $\zeta$  erhalten, welches allerdings noch keine Messkalibrierung des mikroskopischen Setups berücksichtigt (siehe Gl.116).

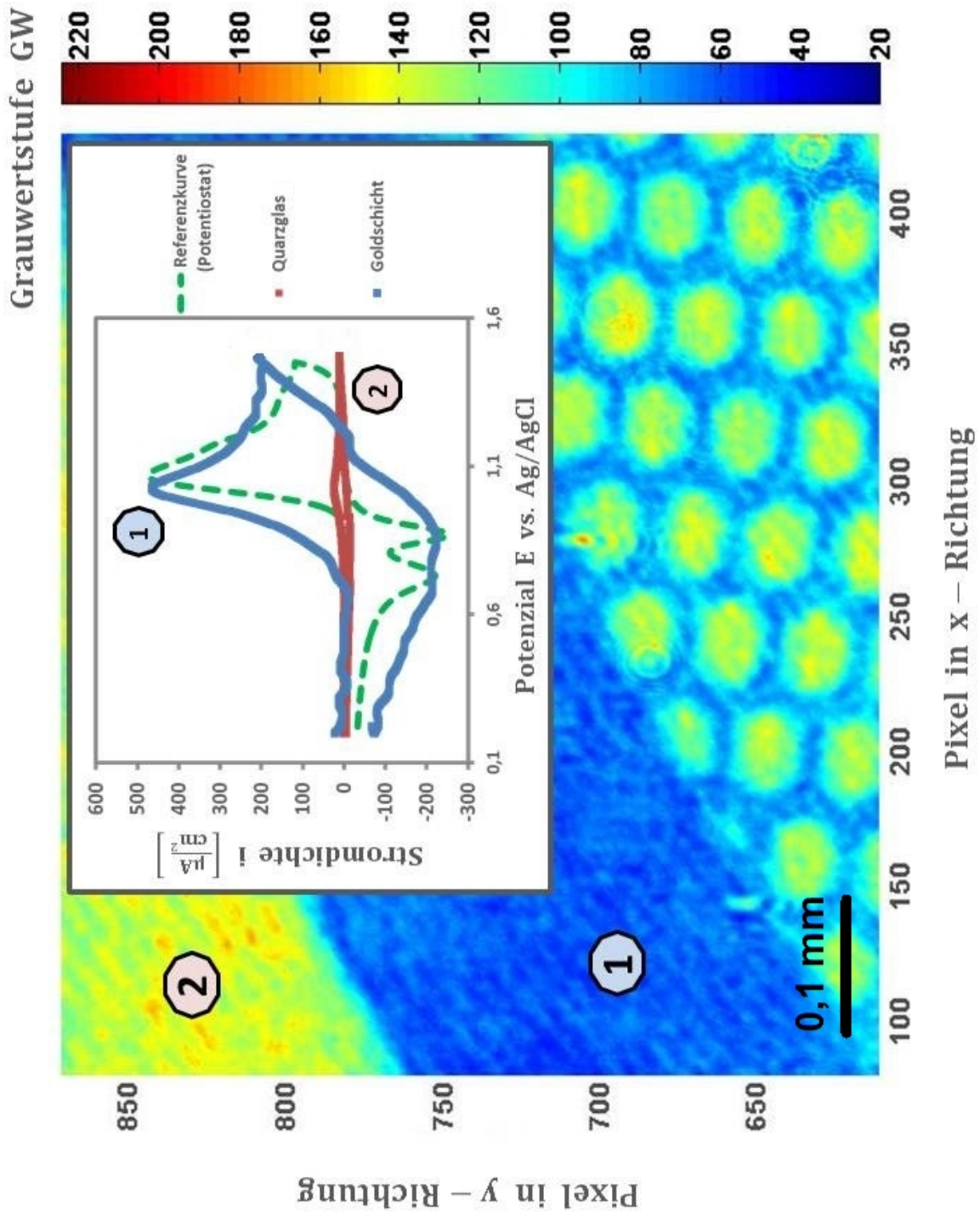
$$\zeta(x, y, E) = \underbrace{\mathcal{F}^{-1} \left\{ \sqrt{\hat{\omega}(j)} \cdot \underbrace{\mathcal{F}\{K(x, y, E)\}}_{FFT} \right\}}_{IFFT} \quad (116)$$



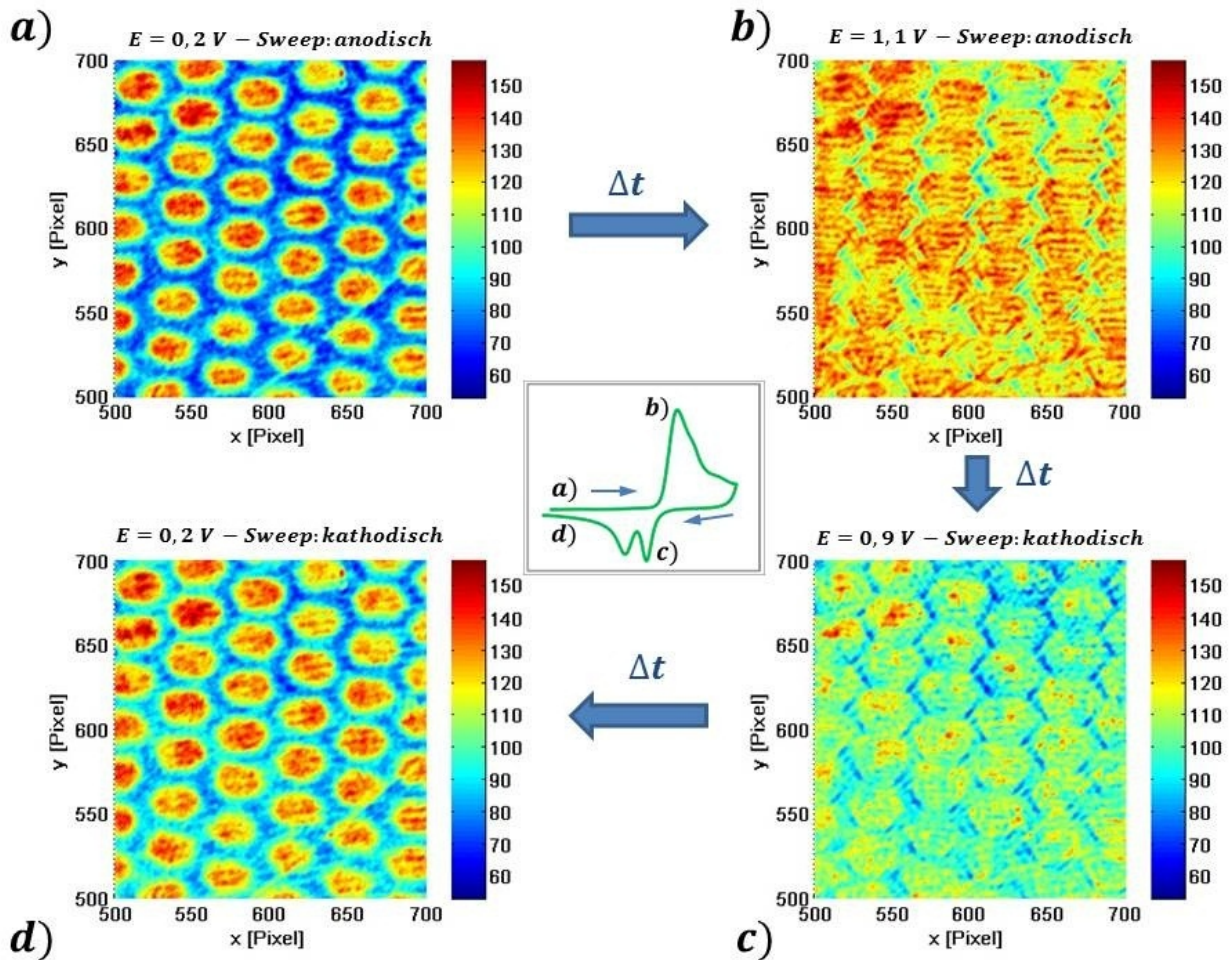
**Abb. 93:** Darstellung der aufgezeichneten Kontrastkurven  $K(x, y, E)$  und der zugehörigen CV-Signale  $\zeta$  (Gl.116) für die unstrukturierte Goldoberfläche ( $Au$ ) bzw. die strukturierte Quarzglas-Schicht ( $SiO_2$ ). Die Elektrolytlösung ist eine verdünnte Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ) der Stoffmengenkonzentration  $c = 0,1 \frac{mol}{l}$  und die Messtemperatur beträgt  $T = 298 \pm 2 K$ . Die gemessenen Kurvenverläufe repräsentieren eine Sweep-Rate  $v = 25 \frac{mV}{s}$ .

Bei den ablaufenden Elektrodenreaktionen seien jeweils  $n = 1$  Elektron  $e^-$  übertragen (siehe Abschnitt: 5.1.4), womit man die orts aufgelöste, potenzialabhängige Stromdichte  $i(x, y, E)$  durch Multiplikation des CV-Signals  $\zeta$  mit dem konstanten Kalibrierungsfaktor  $b$ , der Faraday-Konstante  $F$  und der Reaktionswertigkeit  $n$  erhält (siehe Gl.117).

$$i(x, y, E) = 44,38 \frac{\mu A \cdot \sqrt{s}}{cm^2} \cdot \zeta(x, y, E) \quad (117)$$



**Abb. 94:** Darstellung der ortsaufgelösten Stromdichte  $i(x, y, E)$  für die Gold- und Quarzglasoberfläche bei verschiedenen Potentialen  $E(t)$ . Die Sweep-Rate beträgt  $v = 25 \frac{mV}{s}$  und die wässrige Elektrolytlösung sei  $0,1 M H_2SO_4$ . Die „Inset-Graphik“ zeigt die zyklischen Voltammogramme für die Goldoberfläche (*blaue Kurve*) und die Quarzglas-Schicht (*rote Kurve*), sowie die Referenzkurve des Potentiostaten (*grüne Kurve*). Die Ziffern beschreiben die Position auf der Elektrodenoberfläche.



**Abb. 95:** Darstellung der strukturierten Elektrodenoberfläche  $GW(\Delta Px, \Delta Py, E)$  in Abhängigkeit des angelegten Potenzialwertes  $E(t)$  während der Aufzeichnung eines zyklischen Voltammogramms. Fall: a) Die Abbildung beim Anfangspotenzial  $E(t = 0) = E_{Start} = 0,2 \text{ V}$  im anodischen Sweep zeigt eine deutliche Gitterstruktur durch unterschiedliche Grauwertstufen  $GW(x, y, E)$ . Fall: b) Mit zunehmender Zeitdauer  $\Delta t$  ist das anodische Peak-Potenzial  $E(t) = E_{P,A} \approx 1,1 \text{ V}$  erreicht und die kontinuierliche Verschiebung des Resonanzwinkels  $\Delta\theta_{SPR}$  sorgt für einen niedrigeren Bildkontrast zwischen der reinen Goldoberfläche ( $Au$ ) und der strukturierten Quarzglasschicht ( $SiO_2$ ). Fall: c) zeigt die kathodische Reduktion bei  $E(t) = E_{P,K} \approx 0,9 \text{ V}$  mit ebenfalls geringem Bildkontrast für die Strukturierung. Die veränderliche Bedeckung des aufgesputterten Materials ( $SiO_2$  – Wabenstruktur) lässt auf geringfügige Reduktion der Quarzglasschicht schließen. Fall: d) Mit weiterem kathodischen Sweep ist das Endpotenzial  $E(t = t_{max}) = E_{Stop} = 0,2 \text{ V}$  erreicht und der ursprüngliche Strukturkontrast ist nahezu wiederhergestellt. Eine geringfügige kathodische Stromdichte  $i(E_{Stop}) < 0$  sorgt dennoch für eine hellere Goldoberfläche und einen schwächeren Bildkontrast. Die „Inset-Graphik“ beinhaltet die Referenzkurve des Potentiostaten und verdeutlicht die spezifischen Potenzialwerte für die Fälle: a) - d).

### Zyklisches Voltammogramm der gelösten Redoxspezies mit Ortsauflösung:

Die grundsätzliche Vorgehensweise sei analog zum vorherigen Abschnitt. Das Anfangspotenzial  $E_{Start} = -0,12 \text{ V}$  wird ebenfalls für eine Zeitdauer  $\Delta t = 5 \text{ s}$  gehalten, um das System zu stabilisieren. [31] Nach Verstreichen der Haltezeit startet der lineare Potenzial-Sweep  $E(t) = E_{Start} + v \cdot t$  entsprechend der eingestellten Sweep-Rate  $v = 40 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$ . Simultan erfolgt die Aufzeichnung der Videodatei (\*.avi) mit den notwendigen optischen Aufnahmen der Elektrodenoberfläche. Eine Kamera-Auflösung  $R_{Kamera} = 1392 \times 1040 \text{ Pixel}$  erlaubt eine konstante Framerate  $f_{Frame} \approx 15 \frac{1}{\text{s}}$  zur Bildaufzeichnung. Jede Bildmatrix  $GW_i(x, y, t_i)$  kann somit einem diskreten Po-

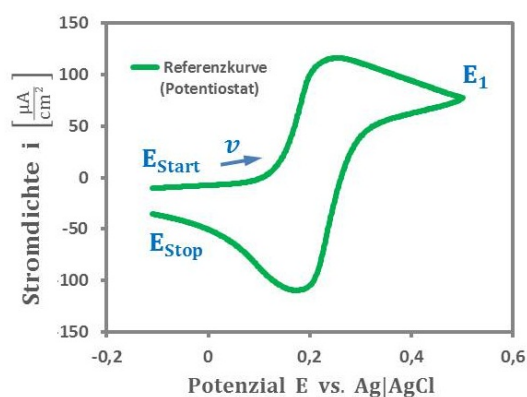
tenzialwert  $E(t_i)$  zugeordnet werden. Die Videoaufzeichnung sei schließlich mit dem Endpotenzial  $E_{Stop} = -0,12 \text{ V}$  abgeschlossen (siehe Abb.96). Die eingestellten Parameter zur optochemischen Untersuchung eines orts aufgelösten, zyklischen Voltammogramms einer gelösten Redoxspezies sind in der nachfolgenden Tab.12 aufgeführt.

**Tab. 12:** Elektrochemische- und optische Parameterwerte zur Aufzeichnung von orts aufgelösten, zyklischen Voltammogrammen mittels Oberflächenplasmonenresonanz-Mikroskopie (SPRM).

<i>Elektrochem. Parameter</i>	<i>Messgröße</i>
<i>Anfangspotenzial</i>	$E_{Start} = -0,12 \text{ V}$ (anodisch)
<i>Oberes Umkehrpotenzial</i>	$E_1 = 0,52 \text{ V}$
<i>Endpotenzial</i>	$E_{Stop} = -0,12 \text{ V}$ (kathodisch)
<i>Sweep – Rate</i>	$v = 40 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$
<i>Elektrolytlösung</i>	$c = 5 \text{ mM } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
<i>Leitsalz</i>	$c = 1 \text{ M KCL}(\text{aq})$

<i>Optische Parameter</i>	<i>Messgröße</i>
<i>Bildauflösung</i>	$R_{Kamera} = 1392 \times 1040 \text{ Pixel}$
<i>Framerate</i>	$f_{Frame} \approx 15 \text{ s}^{-1}$
<i>Zoom – Faktor</i>	$\Gamma_{Objektiv} = 8,0$
<i>Belichtungszeit</i>	$t_B = 65 \text{ ms}$
<i>Video – Format</i>	<i>*.avi</i>

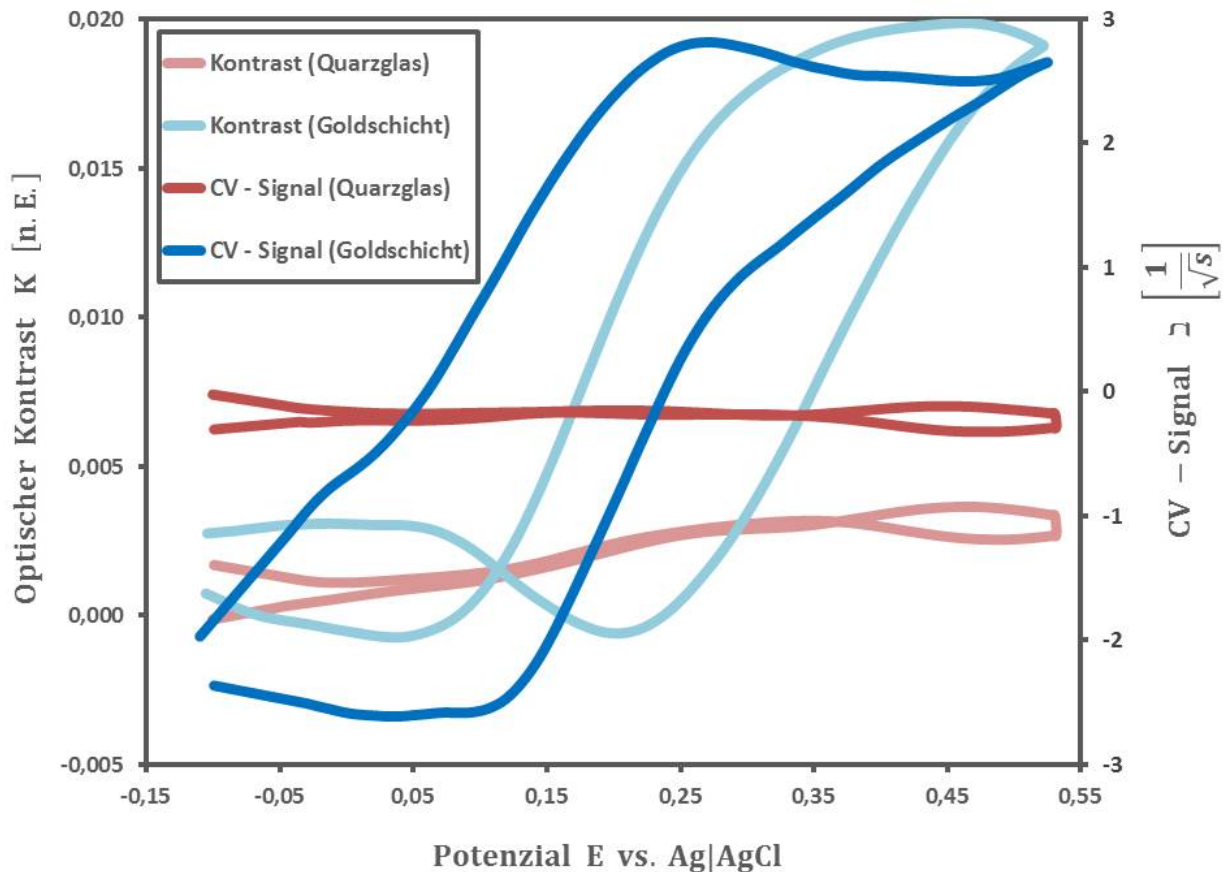


**Abb. 96:** Zyklisches Voltammogramm  $i(E)$  der strukturierten Goldelektrode bei gelöster Redoxspezies aufgezeichnet mittels Potentiostaten (Autolab PGSTAT 302).



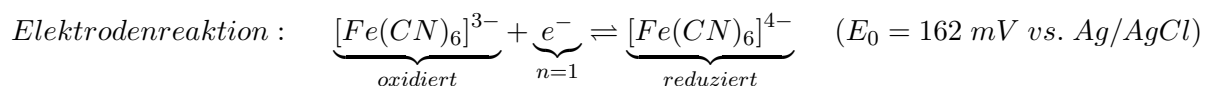
**Abb. 97:** Aufgezeichnete Videodatei bei linearer Potenzialänderung  $E(t)$  einer zyklischen Voltmetrie der strukturierten Goldelektrode bei gelöster Redoxspezies.

Die entsprechenden optischen Kontrastwerte  $K(x, y, E)$  ergeben sich aus den Graustufenwerten  $GW(x, y, E)$  der Bildmatrizen an spezifischen Punkten der strukturierten Elektrodenoberfläche. Unterzieht man diese Kontrastwerte ebenfalls mittels Gl.116 einer Modulation auf transformierter Ebene, so erhält man das repräsentative CV-Signal  $\square$  (siehe Abb.98).



**Abb. 98:** Darstellung der aufgezeichneten Kontrastkurven  $K(x, y, E)$  und der zugehörigen CV-Signale  $\square$  (siehe Gl.116) für die unstrukturierte Goldschicht ( $Au$ ) bzw. die strukturierte „Quarzglas-Schicht“ ( $SiO_2$ ). Die Elektrolytlösung besteht aus dem gelösten Redoxkomplex [Hexacyanoferrat(II)] mit einer Stoffmengenkonzentration  $c = 5 \text{ mM } [Fe(CN)_6]^{4-} (aq)$  und einer Leitsalzkonzentration  $c = 1 \text{ M } KCl(aq)$ . Die Messtemperatur beträgt  $T = 298 \pm 2 \text{ K}$ . Die gemessenen Kurvenverläufe repräsentieren eine Sweep-Rate  $v = 40 \frac{mV}{s}$ .

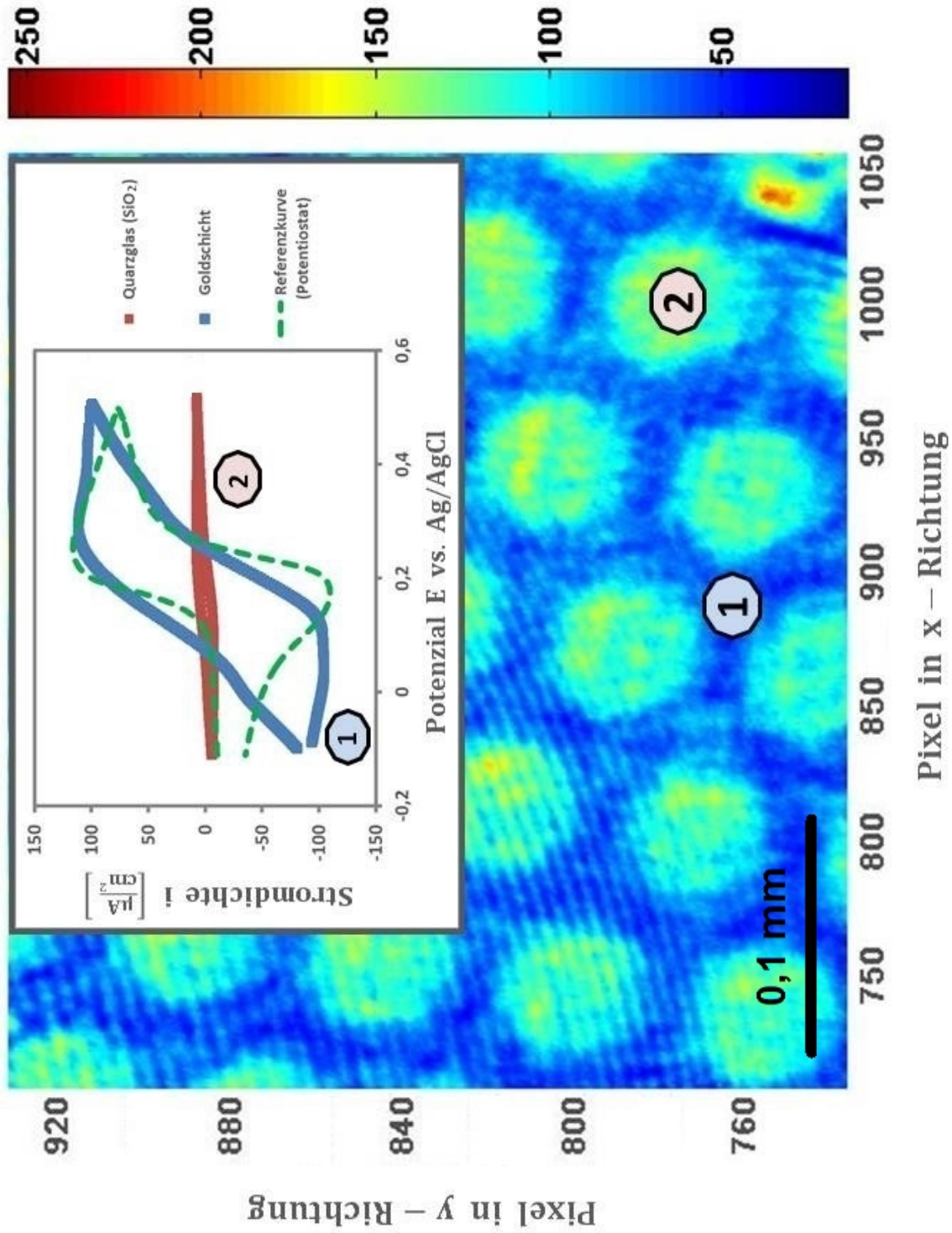
Die Redoxreaktion des Hexacyanoferrat(II)-Komplexes an der inerten Goldelektrode ist mit einem Ladungstransfer von  $n = 1$  Elektron gekoppelt (vgl. Abschnitt:5.1.5).



Für die einwertige Elektrodenreaktionen erhält man die orts aufgelöste, potenzialabhängige Stromdichte  $i(x, y, E)$  durch Multiplikation des CV-Signals  $\square$  mit dem konstanten Kalibrierungsfaktor  $b$ , der Faraday-Konstanten  $F$  und der Reaktionswertigkeit  $n = 1$ . (siehe Gl.118).

$$i(x, y, E) = 44,38 \frac{\mu A \cdot \sqrt{s}}{cm^2} \cdot \square(x, y, E) \quad (118)$$

Grauwertstufe GW

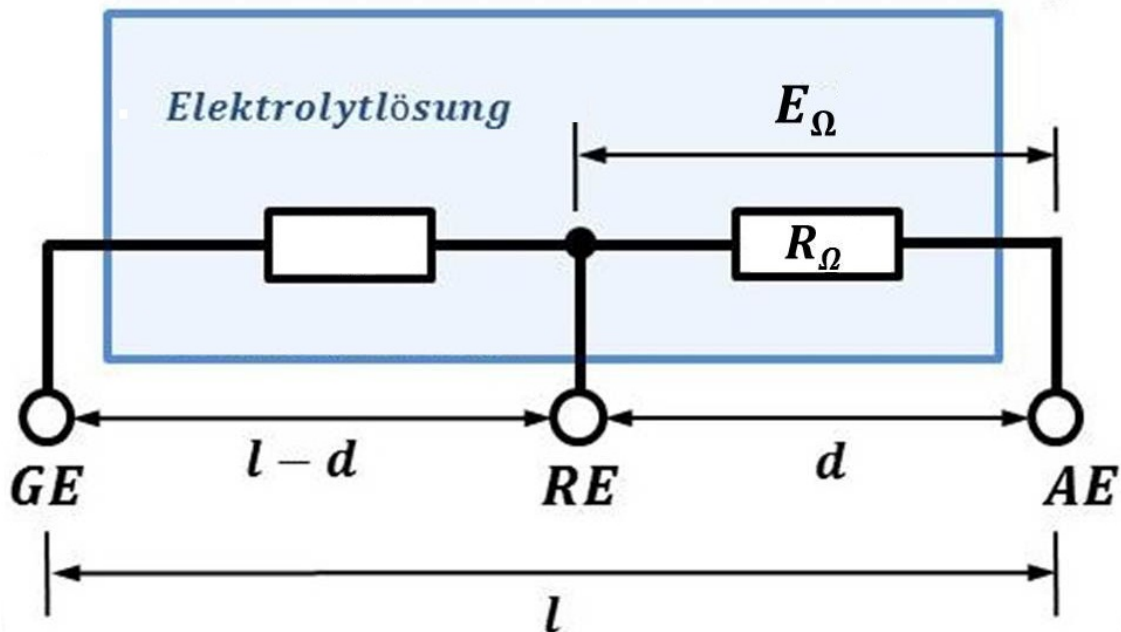


**Abb. 99:** Ortsaufgelöste Stromdichte des gelösten Hexacyanoferrat(II)-Komplexes auf der strukturierten Elektrodenoberfläche. Die „Inset-Grafik“ zeigt die Stromdichte der Goldoberfläche (*blaue Kurve*) und der strukturierten Quarzglasschicht (*rote Kurve*) an den markierten Stellen auf der Oberfläche. Während der Aufzeichnung beträgt die Sweep-Rate  $v = 40 \frac{mV}{s}$  und die Kurvenberechnung erfolgt mittels Gl. 118. Als Referenzkurve (*grüne Kurve*) dient der aufgezeichnete Stromdichteverlauf mittels Potentiostaten.



### 5.3 Diskussion der elektrochemischen Messergebnisse

Bei der Aufzeichnung zyklischer Voltammogramme der polykristallinen Goldelektrode in schwefelsaurer Elektrolytlösung repräsentieren die charakteristischen Stromdichtepeaks  $i_P$  die Ausbildung einer Oxidschicht im anodischen Sweep mit anschließender Reduktion im kathodischen Sweep (siehe Abb.74). Gesteigerte Potenzialänderungsgeschwindigkeiten  $v$  (*Sweep – Raten*) zeigen unterschiedliche Verschiebungen der Peakpotenziale  $\Delta E_{P,irrev}$ , welche heterogenen Elektrodenreaktionen zugeschrieben werden (siehe Abb.75). Als „Doppelschichtbereich“ wird jener Potenzialbereich bezeichnet, in dem keine Redoxreaktion stattfindet und ein Ladungstransfer auf kapazitive Effekte zurückzuführen ist (siehe Abb.76). Das entsprechende elektrische Ersatzschaltbild der Elektrodenreaktion zeigt den Einfluss von Doppelschicht-  $C_{DS}$  und Pseudokapazität  $C_\Phi$  auf den kapazitiven Stromfluss  $i_C$  (siehe Abb.77). Für kleine Sweep-Raten  $v \leq 30 \frac{mV}{s}$  ist die Pseudokapazität  $C_\Phi$  vernachlässigbar gering und die Messung detektiert eine reine Doppelschichtkapazität  $C_{DS}$  (vgl. Abb.78). Besteht eine Elektrolytlösung aus einer gelösten Redoxspezies, so zeigt das zyklische Voltammogramm einen unterschiedlichen Stromdichteverlauf. Am Beispiel des Hexacyanoferrat(II)-Komplexes  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  (*aq*) in wässriger Leitsalzlösung  $KCl$  (*aq*) seien die repräsentativen Stromdichtepeaks  $i_{P,rev}$  für reversible Elektrodenreaktionen aufgezeigt (siehe Abb.79). Dabei ist die Verschiebung  $\Delta E_{P,rev} \approx 57 mV$  zwischen dem anodischen- und dem kathodischen Peakpotenzial für die gemessenen Sweep-Raten  $v$  konstant, was eine reversible Elektrodenreaktion kennzeichnet. (siehe Abb.80). Die Diffusionskoeffizienten  $D_{Ox/Red}$  der Redoxpaare in der Elektrolytlösung werden bei Variation der Sweep-Rate ( $v \neq konst.$ ) aus den experimentellen Messdaten bestimmt (siehe Abb.81). Die Messwerte (Gl.99 & 100) für die Diffusionskoeffizienten sind in Übereinstimmung mit den gefundenen Literaturwerten. [25] [31] [34]



**Abb. 100:** Elektrisches Ersatzschaltbild des elektrochemischen Messaufbaus. Der elektrolytische Widerstand zwischen Gegen- ( $GE$ ) und Referenzelektrode ( $RE$ ) sorgt für ein elektrisches Potenzial. Zusätzlich entsteht durch den ohmschen Widerstand  $R_\Omega$  zwischen Referenz- ( $RE$ ) und Arbeitselektrode ( $AE$ ) ein unkompensiertes Potenzial  $E_\Omega$ , den sogenannten „ $iR - Drop$ “. Alle Potenzialwerte sind abhängig von der vorliegenden Stromdichte  $i$ . Das Elektrodenpotenzial  $E(i)$  ergibt sich aus der Superposition der Einzelpotenziale. Die geometrischen Abstände zwischen den Elektroden sind mit  $d$  und  $l$  bezeichnet.

Bei einem Ladungstransport im Elektrolyten entsteht ein lineares Potenzial (*engl. :  $iR - Drop$* ) zwischen Referenz- und Arbeitselektrode, wobei zwischen der zu untersuchenden Oberfläche

und der Referenzelektrode (Abb.69) ein Abstand  $d \approx 0,5 \text{ cm}$  besteht. Für planare Elektrodenoberflächen und einfache Zellgeometrien lässt sich der unkompensierte Lösungswiderstand  $R_\Omega$  trivial berechnen. Wird eine elektrische Stromdichte  $i \approx 200 \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$  durch den Elektrolyten geleitet, so entsteht nach dem „Ohm’schen Gesetz“, ein serielles Elektrolytpotenzial  $E_\Omega$ , welches proportional zum Lösungswiderstand  $R_\Omega$  ist. Wässrige Elektrolytlösungen mit hinreichender Verdünnung weisen elektrische Leitfähigkeiten  $\kappa \approx 10^{-2} \frac{1}{\Omega \cdot \text{cm}}$  auf. [31]

$$E_\Omega(i) = i \cdot R_\Omega = i \cdot \frac{d}{\kappa} \approx 200 \cdot 10^{-6} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \cdot \frac{0,5 \text{ cm}}{10^{-2} \frac{1}{\Omega \cdot \text{cm}}} \approx 10 \text{ mV}$$

Eine solche unkompensierte Potenzialdifferenz  $E_\Omega \approx 10 \text{ mV}$  sorgt stets für eine Verbreiterung der aufgezeichneten Stromdichtepeaks  $i_P$ . Um präzise Messergebnisse zu erlangen, sollte man deshalb die Leitfähigkeit  $\kappa$  des Elektrolyten erhöhen und den Elektrodenabstand  $d$  stetig verringern, was durch den Einsatz von „Leitsalzen“ und „Luggin-Kapillaren“ erreicht wird. Anstatt die elektrochemische Stromdichte mit einer Elektrode zu ermitteln, benutzt die kombinierte Messmethode aus zyklischer Voltammetrie und Plasmonenmikroskopie das optische Signal der Elektrodenoberfläche. Durch die Proportionalität zwischen elektrochemischer Stromdichte und dem optischen Signal sind die Messungen weitgehend unabhängig von der Elektrodenoberfläche der observierenden Region. [5] Eine Limitierung in laterale Dimension ist dennoch durch die Auflösungsgrenze des optischen Setups gegeben und beläuft sich auf minimale Strukturgrößen  $x_{\min} = y_{\min} \approx 5,0 \mu\text{m}$ . [43] Die Eindringtiefe des Oberflächenplasmons in die elektrolytische Lösung (*Subphase*) sei mit  $l \approx 100 \text{ nm}$  angegeben und ist in Übereinstimmung mit der Ausdehnung der elektrolytischen Doppelschicht  $\beta$ , in welcher eine Ladung bzw. Entladung der Ionen oder Redoxpaare stattfindet. Der vorhandene Potentiostat *Autolab PGSTAT 302* detektiert Stromstärken  $I_{\min} \approx 10 \text{ nA}$  und regelt den gewünschten Potenzialwert der Elektrode auf  $E_{\min} \approx 300 \text{ nV}$  ein, wonach eine elektrochemische Limitierung durch den Potentiostaten ausgeschlossen ist. Der optische Messaufbau liefert eine maximale Bildrate  $f_{\text{Frame,max}} = 15 \frac{1}{\text{s}}$  zur Aufzeichnung der Videodatei. Setzt man mindestens einen Messpunkt ( $N_{\text{Messpunkte}} \geq 1$ ) für eine Potenzialänderung  $\Delta E = 10 \text{ mV}$  voraus, so resultieren die sinnvollen Sweep-Raten  $v$  zur zyklischen Voltammetrie.

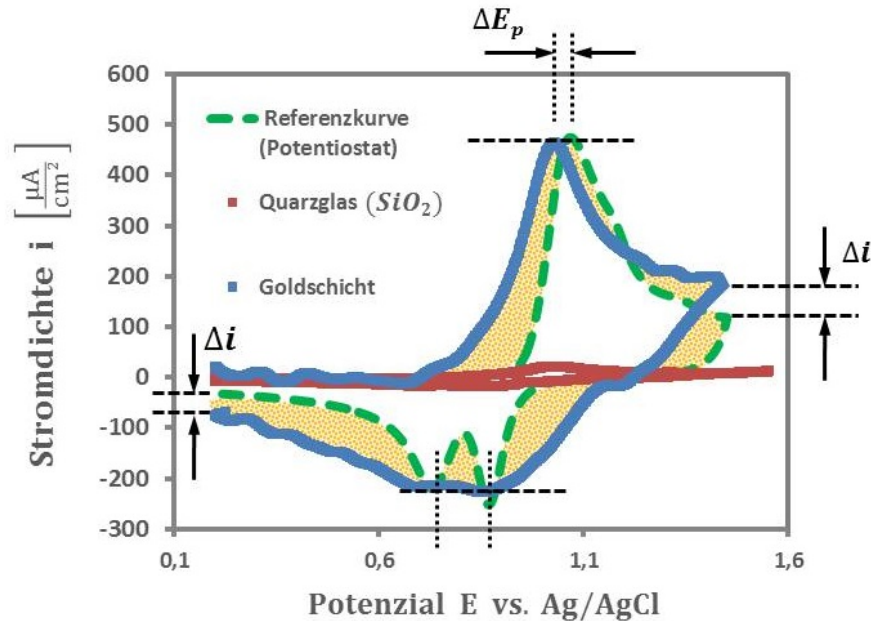
$$v \leq \frac{\Delta E \cdot f_{\text{Frame,max}}}{N_{\text{Messpunkte}}} = \frac{10 \text{ mV} \cdot 15 \frac{1}{\text{s}}}{1} \approx 150 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$$

Für sehr geringe Sweep-Raten  $v \leq 1 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$  kommt es zu einer Deaktivierung der Elektrodenoberfläche, weshalb aussagekräftige Messungen entfallen. [31] Aus diesem Grund ist der Anwendungsbereich sinnvoller Sweep-Raten auf  $(1 \frac{\text{mV}}{\text{s}} \leq v \leq 150 \frac{\text{mV}}{\text{s}})$  eingeschränkt. Um eine vollständige Belichtungsdosis des Pixelarrays sicherzustellen, muss die Belichtungszeit  $t_B$  der CCD-Kamera kürzer ausfallen als die Aufzeichnungszeitspanne  $t_{\text{Frame}} = f_{\text{Frame}}^{-1}$  zwischen den einzelnen Abbildungsframes der Videodatei.

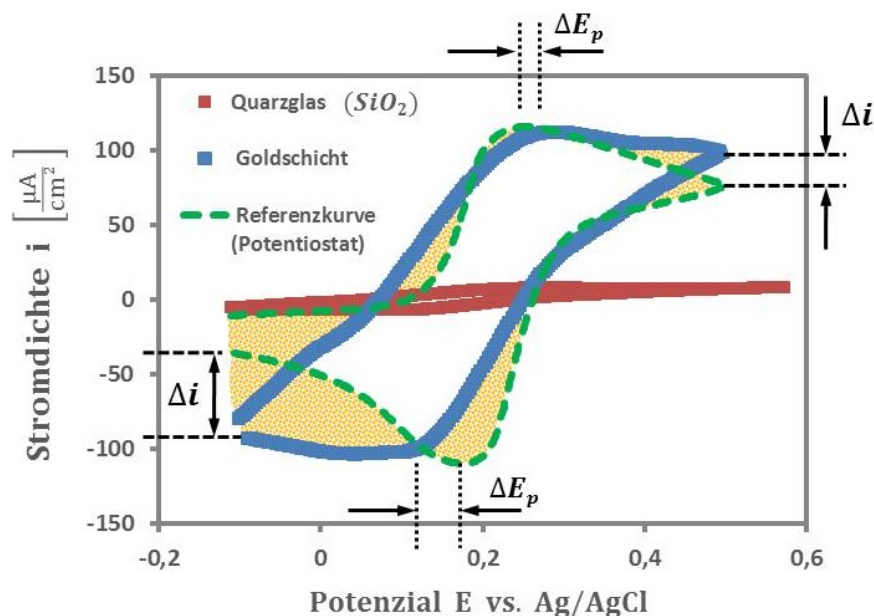
$$t_B \leq \frac{1}{f_{\text{Frame}}} \leq \frac{\text{s}}{15} \leq 67 \text{ ms}$$

Das Potenzialfenster ( $-1,5 \text{ V} \leq E \leq 1,8 \text{ V}$  vs. *NHE*) für wässrige Elektrolytlösungen ist durch die kathodische Wasserstoffentwicklung und die anodische Sauerstoffentwicklung begrenzt. [31] Die aufgezeichneten Messkurven mittels Plasmonenmikroskopie zeigen die charakteristischen Eigenschaften der jeweiligen zyklischen Voltammogramme des Potentiostaten, unterscheiden sich jedoch in ihrem Erscheinungsbild (siehe Abb.101). Die Peakpotenziale  $E_P$  sind im Vergleich zur Referenzkurve, in den meisten Fällen geringfügig verschoben. Die Stromdichtepeaks  $i_P$  sind in sehr guter Übereinstimmung mit den Referenzwerten, aber in den beiden Umkehrpotenzialen  $E_1$

und  $E_2$  (vgl. Abb.101) kommt es zu größeren Abweichungen  $\Delta i$ . Die beiden Reduktionspeaks aus Abb.101a sind bei der kombinierten Messung über einen einzigen breiten Peak verschmiert, was der relativ geringen Anzahl an Messpunkten und dem interpolierten Kurvenverlauf zugeschrieben wird. Bei sehr geringen Stromdichten, wirken sich Vibrationen und Erschütterungen sowie Intensitätsschwankungen des Helium-Neon-Lasers äußerst störend auf das effektive optische Signal aus und verringern das Signal / Rauschverhältnis zunehmend. Desweiteren sind Polarisationserscheinungen der Goldelektrode und der Einfluss verschiedener Kristallebenen nicht ausgeschlossen.



(a) *Elektrolyt* : 0,1M  $H_2SO_4(aq)$  in „Milli – Q“ (verdünnte Schwefelsäure)



(b) *Elektrolyt* : 5mM  $K_4 [Fe(CN)_6] (aq)$  + 1M  $KCl(aq)$  in „Milli – Q“

**Abb. 101:** Auswertung der orts aufgelösten zyklischen Voltammogramme der strukturierten Goldelektrode für verschiedene Elektrolytlösungen. Die jeweiligen Abweichungen von der Referenzkurve sind farblich markiert (orangefarbene Fläche). Der Stromdichteverlauf  $i(E)$  für die reine Goldoberfläche (blau) zeigt jeweilige Verschiebungen der Peakpotenziale  $\Delta E_P$  und potenzialabhängige Stromdichtedifferenzen  $\Delta i(E)$  zur Referenzkurve (grün – gestrichen). Die Messkurve der strukturierten  $SiO_2$ -Schicht (rot) zeigt nur äußerst geringfügige Stromdichten  $i(E_P)$  in den beiden Peakpotenzialen  $E_P$  an.

## 6 Zusammenfassung & Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Realisierung eines Setups zur Messung der orts aufgelösten, elektrochemischen Stromdichte ( $CV$ ) einer Grenzfläche mittels optischem Signal der Oberflächenplasmonenresonanz-Mikroskopie ( $SPRM$ ). Dabei wird die potenzialabhängige Stromdichte einer linearen Potenzialänderung anhand der dielektrischen Eigenschaften der elektrolytischen Doppelschicht bestimmt. Das Mikroskopie-Setup beinhaltet eine Strahlaufweitung zur homogenen Beleuchtung der Sensoroberfläche und eine CCD-Kamera zur Detektion. Die elektrochemischen Messungen erfolgen in einer sogenannten „Drei-Elektroden-Konfiguration“, wobei sich die Potentialmessung der Sensorelektrode auf eine „Silber/Silberchlorid“-Referenzelektrode bezieht. Als Gegenelektrode dient ein heller Platindraht und die wässrigen Elektrolytlösungen bestehen aus verdünnter Schwefelsäure oder gelösten Hexacyano(II)ferrat-Redoxkomplexen. Eine Grauwertanalyse für die verschiedenen Potentiale liefert einen optischen Bildkontrast an jeweiliger Position auf der Elektrodenoberfläche. Die Anwendung einer Fouriertransformation auf die diskreten Kontrastwerte liefert das relative Messsignal der zyklischen Voltammetrie ( $CV$ ), welches unter Berücksichtigung der Kalibrierungsfaktoren des SPR-Setups in eine orts aufgelöste Stromdichte überführt wird. Die elektrochemischen Referenzkurven des Potentiostaten zeigen grundlegende Übereinstimmungen mit den orts aufgelösten Messsignalen. Geringfügige Abweichungen zwischen den ermittelten Kurvenverläufen sind dabei größtenteils durch Polarisierungseffekte der Goldoberfläche begründet. [3] [31] Die Auflösungsgrenzen des kombinierten Messaufbaus werden anhand einer strukturierten Goldelektrode charakterisiert. Das laterale Auflösungsvermögen des mikroskopischen Messaufbaus beträgt ca.  $5 \mu m$  für einen Helium-Neon Laser mit  $633 \text{ nm}$  Wellenlänge und aufgesputterten  $SiO_2$ -Gitterstrukturen. Die axiale Auflösungsgrenze (*Schichtdicke*) beträgt ca.  $0,5 \text{ nm}$  und ermöglicht somit eine Detektion ultradünner Schichten im Subnanometerbereich. Die Goldschicht zeigt typische zyklische Voltammogramme, wohingegen die  $SiO_2$ -Bereiche nur vernachlässigbare Stromdichten über den gesamten Potenzialbereich aufweisen. Die erhaltenen Messergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen. Weiterhin bietet die CCD-Kamera eine Möglichkeit zur Videoaufzeichnung mit einer maximalen Aufzeichnungsgeschwindigkeit von  $15 \frac{\text{Bildern}}{\text{s}}$ . Hieraus resultieren zweckmäßige Potenzialänderungsgeschwindigkeiten  $\leq 150 \frac{\text{mV}}{\text{s}}$ . Gleichzeitig ist die Belichtungszeit, durch die Aufzeichnung einzelner Bildframes, auf eine maximale Zeitdauer von  $67 \text{ ms}$  begrenzt.

Die Aufzeichnung von zyklischen Voltammogrammen der polykristallinen Goldelektrode, mit verdünnter Schwefelsäure als Elektrolytlösung, ist in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten. [3] Wird als wässrige Elektrolytlösung das Redoxpaar des Hexacyano(II)ferrat-Komplexes eingesetzt, so erhält man charakteristische Stromdichtepeaks für die oxidative- und die reduktive Elektrodenreaktion. Verschiedene Potenzialänderungsgeschwindigkeiten (*Sweep – Raten*) ermöglichen die Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit für oxidierte- und reduzierte Spezies innerhalb des Elektrolyten. Die berechneten Diffusionskoeffizienten betragen ca.  $10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$  und entsprechen den gefundenen Literaturangaben. [48] Die Bestimmung des Kalibrierungsfaktors für das kombinierte Messverfahren erfolgt dabei aus den Diffusionseigenschaften des Redoxpaares.

Die Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie ( $SPRS$ ) zeigt Adsorptionskinetiken des Alkylthiols  $\{HS - (CH_2)_{11} - EG_3 - OH\}$  bei unterschiedlichen Adsorbatenkonzentrationen. Aufgrund der polaren Eigenschaften dieses Thiols wird „Ethanol“ als Lösungsmittel eingesetzt und die aufgezeichneten Adsorptionskinetiken sind durch „Langmuir’sche-Regressionskurven“ appro-

ximiert. Eine iterative Bestimmung der Schichteigenschaften mittels Scanmessungen ergibt eine Schichtdicke von  $3,20 \text{ nm}$  und einen komplexen Brechungsindex von  $1,4570 \pm j \cdot 0,0285$  für die adsorbierte Monoschicht. Theoretische Berechnungen für die Adsorptionsisothermen liefern eine mittlere Schichtdicke von  $3,27 \text{ nm}$  und eine Reaktionskonstante von  $3 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{s}}$  für die adsorbierte Monolage und bestätigen die erhaltenen Messergebnisse. Der spektroskopische Messmodus der Minimumsverfolgung (*Minimum – Tracking*) detektiert eine Verschiebung des Plasmonenresonanzwinkels mit zunehmender Schichtdicke und liefert gleichzeitig Informationen über eine Intensitätsänderung im Resonanzminimum (*Dissipation*). Dies ermöglicht Rückschlüsse auf die Schichtmorphologie zu beliebigen Zeitpunkten des Adsorptionsvorganges. Umlagerungserscheinungen mit zunehmendem Bedeckungsgrad zeigen sich durch eine entsprechende Dissipation. Eine Darstellung orts aufgelöster Adsorptionskinetiken ist mit der Oberflächenplasmonenresonanz-Mikroskopie (*SPRM*) möglich. Höhere Oberflächenbelegungen durch die einzelnen Adsorbate werden aufgrund steigender Bildkontrastwerte im Arbeitspunkt detektiert. Optische Abbildungen des unbelegten Adsorbens und solche nach adsorbierter Monolage, zeigen deutliche Veränderungen des Graustufenwertes der zweidimensionalen Pixelmatrix. Die Messung und Auswertung der Adsorptionsverläufe dient zur Überprüfung des optischen SPR-Messaufbaus.

Die kombinierte Messmethode aus Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie (*SPRS*) und zyklischer Voltammetrie (*CV*) ermöglicht eine Abschätzung über die Ausdehnung der elektrolytischen Doppelschicht (*diffuse Helmholtzschicht*). Hierbei liefert das SPR-Signal die dielektrischen Eigenschaften der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolytlösung. Zusätzlich erhält man die notwendigen Informationen über die potenzialabhängige Doppelschichtkapazität aus den zyklischen Voltammogrammen des elektrolytischen „Doppelschichtbereiches“. Zukünftig könnte eine Vermessung der Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolytlösung mittels Plasmonenresonanz erfolgen.

## 7 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei einigen Menschen bedanken, die mir während meiner Studienzeit und bei der Anfertigung dieser Arbeit tatkräftig zur Seite standen.

Ein besonderes Dankeschön geht an Herrn Dr. Bernhard Menges, meinen Betreuer am Max Planck Institut für Polymerforschung in Mainz, der mir während der Anfertigung dieser Arbeit die notwendige Aufmerksamkeit schenkte und sehr viel Zeit in dieses Projekt investierte. Ich bin sehr dankbar über die vielen wissenschaftlichen Aspekte, die ich von ihm lernen durfte.

Weiterhin danke ich meinem Referenten, Herrn Prof. Dr. F. Völklein, der schon während der gesamten Studienzeit offen für jegliche Art von Fragestellungen war. Er verdeutlichte mir die Wichtigkeit der physikalischen „Gedankenmodelle“ zum besseren Verständnis theoretischer Sachverhalte. Auch für die Übernahme der hochschulinternen Betreuung dieser Arbeit bin ich überaus dankbar.

Äußerst dankbar bin ich Frau Gabriele Herrmann für ihre tatkräftige Unterstützung bei der Mikrostrukturierung der Sensoroberflächen. Darüber hinaus hatte sie stets kreative Anregungen und förderte mein Verständnis über die „Dünnschicht-Technologie“.

Ebenso dankbar bin ich Frau Melanie Wirkner für die Bereitstellung der notwendigen Menge an Alkylthiol-Lösungen für die Analyse von Adsorptionskinetiken während der Ausbildung von selbstorganisierten Monoschichten.

Außerordentlicher Dank gebührt Frau Dr. Ruth Livingstone für die hilfsbereite Unterstützung bei der Programmierung des Quellcodes zur Auswertung der aufgezeichneten Messkurven. Sie zeigte mir die grundlegenden Vorgehensweisen zur Messdatenverarbeitung mit „Matlab-Simulink“ und gab stets Hilfestellung durch geeignete Lösungsvorschläge.

Ich danke außerdem Herrn Philipp Schäfer, Frau Natalia Martin-Sabanes und Frau Dr. Kathrin F. Domke für die freundliche Unterstützung bei elektrochemischen Fragestellungen und anwendungsbezogenen Aspekten. Auch bei der Erstellung meines „Projektposters“ erwiesen sie sich als überaus kompetente Ansprechpartner.

Für den liebevollen Rückhalt während des gesamten Studiums möchte ich meiner ganzen Familie ein besonderes Dankeschön ausdrücken. Auch die finanzielle Unterstützung meiner Eltern und Großeltern erleichterte meinen Studienalltag ungemein.

## 8 Glossar

### Arabische Großbuchstaben:

- $A$  : Geometrische Elektrodenoberfläche oder transformierte Randbedingung  $a(t) \circ \rightarrow \bullet A(s)$
- $A^{+/-}$  : Feldstärkeamplituden in beide Richtungen beim Transfermatrix-Algorithmus
- $A_{AE}$  : Geometrische Oberfläche der Arbeitselektrode ( $\rightarrow$  *Goldschicht*)
- $A_{Schwefel}$  : Platzbedarf für ein Schwefelatom auf einer polykristallinen Goldoberfläche
- $A_{Zelle}$  : Geometrische Grundfläche der chemischen Messzelle (*Flowfield*)
- $Au^{z+}$  : Z-fach geladene Gold-Ionen
- $B$  : Empfindlichkeit des Resonanzwinkels  $\theta_{SPR}$  gegenüber dem Brechungsindex  $\tilde{n}$ .
- $\vec{B}$  : Magnetischer Flussdichtevektor
- $C$  : Integrationskonstante oder Kapazität (*allgemein*)
- $C_{DS}$  : Kapazität durch Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht (*engl. : Double Layer*)
- $C_{\Phi}$  : Pseudokapazität durch Ionenmigration
- $D$  : Diffusionskoeffizient (*allgemein*) oder Belichtungsdosis
- $\vec{D}$  : Elektrischer Flussdichtevektor
- $D_i$  : Dynamische Koeffizientenmatrix der i-ten Schicht beim Transfermatrix-Algorithmus
- $D_{Ox}$  : Diffusionskoeffizient der oxidierten Spezies innerhalb der Elektrolytlösung
- $D_{Red}$  : Diffusionskoeffizient der reduzierten Spezies innerhalb der Elektrolytlösung
- $\vec{E}$  : Elektrischer Feldstärkevektor
- $E$  : Elektrodenpotenzial (*zeitabhängig!*)
- $\vec{\tilde{E}}$  : Elektrischer Feldstärkeamplitudenvektor (*generell*)
- $E_{AE}$  Elektrisches Potenzial der Arbeitselektrode  $\equiv E_{Au}$  (*engl. : Work – Electrode*)
- $E_{Ag/AgCl}$  : Potenzial der Silber/Silberchlorid-Elektrode mit 3M NaCl-Lösung
- $E_{akt}$  : Aktivierungsenergie für eine physikalisch/chemische Reaktion
- $E_{GE}$  Elektrisches Potenzial der Gegenelektrode  $\equiv E_{Pt}$  (*engl. : Counter – Electrode*)
- $E_i^{+/-}$  : Elektrische Feldkomponenten vor dem Passieren einer optischen Grenzfläche
- $E_i'^{+/-}$  : Elektrische Feldkomponenten nach dem Passieren einer optischen Grenzfläche
- $E_{max}$  : Maximale elektrische Feldstärkeamplitude
- $E_{NHE}$  : Elektrisches Potenzial der Normal-Wasserstoffelektrode
- $E_{P,A}$  : Anodisches Peakpotenzial eines zyklischen Voltammogramms

- $E_{P,C}$  : Kathodisches Peakpotenzial eines zyklischen Voltammogramms
- $E_{pot}$  : Potenzielle Energie eines Teilchens bei Einwirkung eines physikalischen Feldes
- $E_{RE}$  : Elektrisches Potenzial der Referenzelektrode (*engl.* : *Reference – Electrode*)
- $\vec{E}_R^{(p)}$  : Reflektierte elektrische Feldstärke in p-Polarisation
- $\hat{E}_R^{(p)}$  : Reflektierte Feldstärkeamplitude in p-Polarisation
- $E_{SHE}$  : Elektrisches Potenzial der Standard-Wasserstoffelektrode ( $E_{SHE} \approx E_{NHE}$ )
- $E_{Start}$  : Anfangspotenzial bei einer zyklischen Voltammetrie
- $E_{Stop}$  : Endpotenzial bei einer zyklischen Voltammetrie
- $\vec{E}_T^{(p)}$  : Transmittierte elektrische Feldstärke in p-Polarisation
- $\hat{E}_T^{(p)}$  : Transmittierte Feldstärkeamplitude in p-Polarisation
- $E_Z$  : „Zero-Charge-Potenzial“ im Bereich der Doppelschichtkapazität (*Kapazitätsminimum*)
- $\vec{E}_0$  : Feldstärkeamplitudenvektor zu Messbeginn ( $t = t_0$ )
- $E_0$  : Standard-Reduktionspotenzial (*kurz* : *Redoxpotenzial*)
- $E_1$  : Anodisches Umkehrpotenzial bei zyklischer Voltammetrie (*Upper – Vertex – Potential*)
- $E_2$  : Kathodisches Umkehrpotenzial bei zyklischer Voltammetrie (*Lower – Vertex – Potential*)
- $E_{1/2}$  : Halbwertspotenzial eines zyklischen Voltammogramms
- $E_\Omega$  : Ohm'sches Potenzial innerhalb der Elektrolytlösung
- $F$  : Faraday-Konstante,  $F = 96485 \frac{As}{mol}$  oder Fouriertransformierte einer Zeitfunktion
- $\vec{F}$  : Mechanischer Kräftevektor (*allgemein*)
- $\vec{F}_E$  : Elektrischer Kräftevektor (*Beschleunigungsvorgang*)
- $\vec{F}_R$ ; Reibungskräftevektor (*Stokes'sche Reibung*)
- $G^\ddagger$  : Zwischenzustand der freien Reaktionsenthalpie bei aktiviertem Komplex
- $G_0$  : Anfangswert der freien Reaktionsenthalpie
- $GW$  : Grauwertstufen der CCD-Kamera aufgrund der aufgezeichneten Intensität
- $GW_0$  : Minimale Grauwertstufe für einen Bildpunkt
- $\vec{H}$  : Magnetischer Feldstärkevektor
- $\vec{\hat{H}}$  : Magnetischer Feldstärkeamplitudenvektor
- $I$  : Ionenstärke einer Elektrolytlösung oder elektrischer Stromfluss oder optische Intensität
- $\hat{I}$  : Berechneter Intensitätswert im Resonanzminimum
- $I^*$  : Aufgezeichnete Intensität bei festem Einstrahlwinkel  $\theta_0$



- $I^{Ox}$  : Gemessene Intensitätswerte während einer Oxidationsreaktion
- $I^{Red}$  : Gemessene Intensitätswerte während einer Reduktionsreaktion
- $I_i$  : Intensitätsmesswerte beim Minimumtracking
- $I_P$  : Maximale Stromstärke einer Redoxreaktion (*Peakstromstärke*)
- $I_0$  : Anfangsintensität der reflektierten Lichtwelle
- $J$  : Molarer Teilchenstrom (*allgemein*)
- $\vec{J}$  : Magnetische Polarisation eines Mediums
- $J_k$  : Molarer Teilchenstrom bei kathodischer Hinreaktion
- $K$  : Optischer Bildkontrast (*Michelson – Kontrast*) oder Substitutionsvariable
- $K_A$  : Gleichgewichtskonstante für die Aktivitäten einer Redoxreaktion
- $K_L$  : Löslichkeitsprodukt (*eines schwerlöslichen Salzes*)
- $K_{max}$  : Maximaler optischer Bildkontrast beim Adsorptionsvorgang
- $K_{mono}$  : Optischer Bildkontrast bei Adsorption einer Monolage des Alkylthiols
- $K_{Ox}$  : Optische Bildkontrastwerte bei ablaufender Oxidationsreaktion
- $K_{Red}$  : Optische Bildkontrastwerte bei ablaufender Reduktionsreaktion
- $L_D$  : Mittlere Diffusionslänge für eine Teilchenspezies im Elektrolyten
- $L_{SP}$  : Effektive Ausbreitungslänge der Oberflächenplasmonenresonanz
- $M$  : Optische Transfermatrix
- $M_{ij}$  : Koeffizienten der Transfermatrix  $M$ , ( $i, j \in N$ )
- $M_{mol}$  : Molare Masse eines adsorbierten Teilchens
- $N$  : Teilchenanzahl (*generell*)
- $N_A$  : Avogadro-Konstante,  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \frac{\text{Teilchen}}{\text{mol}}$
- $\bar{N}_i$  : Mittlere Teilchenzahl der Ionensorte  $i$  im Volumenelement  $V$
- $N_{Pixel}$  : Pixelanzahl der aufgezeichneten Bildmatrizen
- $\vec{P}$  : Elektrische Polarisation eines Mediums
- $P_L$  : Optische Strahlungsleistung des Laserstrahles
- $P_S$  : Reflektierte „Sputterleistung“ beim Strukturierungsprozess des „TEM-Gitters“
- $P_x$  : Pixelwert in x-Richtung
- $P_y$  : Pixelwert in y-Richtung
- $Q$  : Transportierte Ladungsmenge (*allgemein*)
- $R$  : Reflexionsgrad oder molare Gaskonstante,  $R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$  oder el. Widerstand

- $R_{Kamera}$  : Auflösung der digitalen CCD-Kamera
- $R_p$  : Reflexionsgrad in p-Polarisation
- $R_{p,kR}$  : Reflexionsgrad ohne ablaufende Redoxreaktion
- $R_{p,Ox}$  : Reflexionsgrad bei ablaufender Oxidationsreaktion
- $R_{p,Red}$  : Reflexionsgrad bei ablaufender Reduktionsreaktion
- $R_S$  : Elektrolytischer Flächenwiderstand (*Ohm'scher Widerstand*)
- $R_\Phi$  : Pseudowiderstand hervorgerufen durch Ionenmigration im elektrischen Feld
- $R_\Omega$  : Elektrolytwiderstand zwischen Arbeitselektrode (*AE*) und Referenzelektrode (*RE*)
- $RF$  : Relative Unsicherheit für eine Messgröße
- $S_{Ox}$  : Oxidierte Spezies (*allgemein*)
- $S_{Red}$  : Reduzierte Spezies (*allgemein*)
- $T$  : Transmissionsgrad eines optischen Schichtsystems oder absolute Temperatur
- $T_S$  : Schmelzpunkt des Verdampfungsmaterials
- $TF$  : Geometriefaktor für die Schwingquarzanordnung im Rezipienten (*engl. : Tooling*)
- $U$  : Elektrische Spannung (*Potenzialdifferenz zwischen zwei Punkten*)
- $U_S$  : Spannungssignal des Schwingquarzes beim Beschichtungsvorgang
- $U_{Zelle}$  : Zellspannung zwischen Arbeits- und Gegenelektrode
- $V$  : Geometrisches Volumen eines mathematischen Körpers (*allgemein*)
- $\dot{V}_{Ar}$  : Argon-Volumenstrom in den Rezipienten bei Kathodenzerstäubung
- $V_{Zelle}$  : Flüssigkeitsvolumen der chemischen Messzelle
- $\dot{V}_{Pumpe}$  : Volumenstrom der Reglopumpe (*Mikropumpe*)
- $W_B$  : Bindungsenergie der Elektronen an den Atomkern
- $W_{el}$  : Elektrische Arbeit verrichtet durch Ladungsübertragung
- $W_{Ph}$  : Gequantelte Photonenenergie einer elektromagnetischen Welle
- $X$  : Phasenübergangsmatrix beim Transfermatrix-Algorithmus

#### Arabische Kleinbuchstaben:

- $a_i$  : Öffnungsparameter der Parabelapproximation beim Minimumtracking
- $a_{Ox}$  : Aktivität der oxidierten Spezies einer Redoxkomponente
- $a_{Red}$  : Aktivität der reduzierten Spezies einer Redoxkomponente

- $b$  : Tafelsteigung oder Kalibrierungsfaktor des Plasmonen-Mikroskopes
- $c$  : Lichtgeschwindigkeit (*allgemein*) oder molare Konzentration (*allgemein*)
- $\tilde{c}$  : „Laplace-Transformierte“ von Konzentrationswerten (*allgemein*)  $\{c(t) \circ \longrightarrow \tilde{c}(s)\}$
- $\tilde{c}_{Ox}$  : „Laplace-Transformierte“ der Konzentration an oxidiertes Spezies
- $\tilde{c}_{Red}$  : „Laplace-Transformierte“ der Konzentration an reduzierter Spezies
- $c_{Bulk}$  : Molare Konzentration eines Redoxpaares im inneren der Elektrolytlösung (*Bulk*)
- $c_{mono}$  : Molarer Konzentrationswert für eine monoatomare Bedeckung des Adsorbens
- $c_{Ox}$  : Molare Konzentration an oxidiertes Spezies
- $c_{Red}$  : Molare Konzentration an reduzierter Spezies
- $c_S$  : Molare Konzentration der Redoxspezies an der Elektrodenoberfläche (*Surface*)
- $c_{Thiol}$  : Alkylthiol-Konzentration im Lösungsmittel
- $c_0$  : Vakuumlichtgeschwindigkeit,  $c_0 \approx 3 \cdot 10^8 \frac{m}{s}$  oder molare Konzentration des Elektrolyten
- $d_{Au}$  : Gold-Schichtdicke des optochemischen Sensors
- $d_{\ddot{a}.H.}$  : Ausdehnung der äußeren Helmholtzfläche in die Elektrolytlösung
- $d_{Cr}$  : Axiale Abmessungen der Adhäsionsschicht aus Chrom
- $d_i$  : Schichtdicke der i-ten Komponente beim Transfermatrix-Algorithmus
- $d_{i.H.}$  : Ausdehnung der inneren Helmholtzfläche in die Elektrolytlösung
- $d_{mono}$  : Schichtdicke einer adsorbierten Monolage aus Adsorbatenteilchen
- $d_{Opt}$  : Optische Schichtdicke
- $d_{Schicht}$  : Schichtdicke eines adsorbierten Adlayers (*allgemein*)
- $d_{SiO_2}$  : Quarzglas-Schichtdicke beim Strukturierungsprozess des „TEM-Gitters“
- $d_{Thiol}$  : Schichtdicke der Alkylthiolschicht zu beliebigem Adsorptionszeitpunkt
- $d_0$  : Schichtdicke der aufgedampften/-gesputterten Nanoschicht
- $\dot{d}_0$  : Schichtwachstumsrate während dem Bedampfungsvorgang
- $dA$  : Infinitesimales Flächenelement, *kartesisch* :  $dA = dx \cdot dy$
- $dE$  : Infinitesimale Potenzialänderung bei elektrochemischen Untersuchungsmethoden
- $dn/dc$  : Refraktives Indexinkrement für Teilchenbelegung auf einer Oberfläche
- $dq$  : Infinitesimale Ladungsmengenverschiebung durch Migration von Ladungsträgern
- $dt$  : Infinitesimales Zeitelement
- $dx$  : Infinitesimales Wegelement in positive x-Richtung
- $dy$  : Infinitesimales Wegelement in positive y-Richtung

- $dz$  : Infinitesimales Wegelement in positive z-Richtung
- $d\Theta$  : Infinitesimale Bedeckungsgradveränderung bei Adsorption
- $e^-$  : Elementarladung eines Elektrons,  $e^- = -e = -1,602 \cdot 10^{-19} \text{ As}$
- $f$  : Anzahl vorhandener Freiheitsgrade eines Teilchensystems
- $f_0$  : Mechanische Resonanzfrequenz (*Eigenfrequenz*)
- $f_{Frame}$  : Frame-Rate zur Aufzeichnung der Videodatei \*.avi
- $h_{Zelle}$  : Kanalhöhe der chemischen Messzelle (*Flowfield – Dimension*)
- $i$  : Indexvariable oder imaginäre Einheit, ( $i = \sqrt{-1}$ ) oder elektrische Stromdichte
- $\tilde{i}$  : „Laplace-Transformierte“ der elektrolytischen Stromdichte  $\{i(t) \circ \bullet \tilde{i}(s)\}$
- $i_{AE}$  : Elektrische Stromdichte der Arbeitselektrode
- $i_a$  : Anodische Stromdichte bei heterogener Elektrodenreaktion
- $i_C$  : Kapazitive Stromdichte hervorgerufen durch Aufladungseffekte im Doppelschichtbereich
- $i_{DS}$  : Elektrische Stromdichte bei Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht
- $i_F$  : Faraday'sche Stromdichte aufgrund einer Redoxreaktion an der Elektrodenoberfläche
- $i_{GE}$  : Elektrische Stromdichte der Gegenelektrode
- $i_{gr}$  : Elektrische Grenzstromdichte für große Überspannungen  $\eta$
- $i_k$  : Kathodische Stromdichte bei heterogener Elektrodenreaktion
- $i_P$  : Stromdichtemaximum (*generell*)
- $i_{P,rev}$  : Stromdichtemaximum einer reversiblen Elektrodenreaktion
- $i_{P,A}$  : Anodische Peakstromdichte eines zyklischen Voltammogramms
- $i_{P,C}$  : Kathodische Peakstromdichte eines zyklischen Voltammogramms
- $i_0$  : Austauschstromdichte einer heterogenen Elektrodenreaktion
- $i_\Phi$  : Stromdichte durch Ionenmigration innerhalb der elektrolytischen Doppelschicht
- $j$  : Indexvariable oder Imaginäre Einheit, ( $j = \sqrt{-1}$ ) oder molare Teilchenstromdichte
- $\vec{j}$  : Molarer Teilchenstromdichtevektor (*allgemein*)
- $j_k$  :: Molare Teilchenstromdichte der heterogenen, kathodischen Elektrodenreaktion
- $k$  : Index oder chemische Reaktionskonstante oder Boltzmann-Konstante,  $k = 1,38 \cdot 10^{23} \frac{J}{K}$  oder untergeordnete Transformationsvariable
- $\vec{k}$  : Wellenzahlvektor einer elektromagnetischen Welle (*Lichtwelle*)
- $k_a$  : Geschwindigkeitskonstante für die anodische Rückreaktion
- $k_f$  : Geschwindigkeitskonstante für irreversible Elektrodenreaktionen

- $k_k$  : Geschwindigkeitskonstante für kathodische Hinreaktion
- $\vec{k}_{Ph}$  : Wellenzahlvektor der einfallenden Lichtwelle (*Photonen*)
- $k_{Ph_x}$  : Projizierte Wellenzahlvektorkomponente auf die x-Achse
- $k_R$  : Reflektierte Wellenzahl für ein vorliegendes Schichtmodell
- $\tilde{k}_{SP}$  : Komplexe Wellenzahl einer Oberflächenplasmonenresonanz
- $k'_{SP}$  : Realteil der komplexen Wellenzahl eines Plasmons
- $k''_{SP}$  : Imaginärteil der komplexen Wellenzahl eines Plasmons
- $k_T$  : Transmittierte Wellenzahl für ein vorliegendes Schichtmodell
- $k_{th}$  : Theoretische Reaktionskonstante für einen Adsorptionsvorgang
- $l$  : Geometrischer Abstand zweier Elektroden oder Eindringtiefe des evaneszenten Feldes
- $m_e$  : Elektronenmasse,  $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
- $m_{Ox/Red}$  : Steigung der Regressionskurve zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten
- $n$  : Optischer Brechungsindex eines Mediums oder Reaktionswertigkeit oder Molzahl
- $\tilde{n}$  : Komplexer Brechungsindex eines Mediums
- $\check{n}$  : Oberflächenbelegungsichte durch eine Teilchenspezies
- $n_c$  : Optischer Brechungsindex der Subphase (*Bulkwert des Lösungsmittel*)
- $\check{n}_{max}$  : Maximale Oberflächenbelegungsichte durch Adsorbaten
- $\check{n}_{mono}$  : Monoatomare Oberflächenbelegungsichte durch Adsorbaten
- $n_{\check{O}l}$  : Optischer Brechungsindex der Indexmatching-Flüssigkeit (*ugs. : Indexöl*)
- $n_P$  : Brechungsindex des Koppelprismas (*hochbrechend !*)
- $n_{Schicht}$  : Optischer Brechungsindex für eine adsorbierte Adlayer-Schicht
- $n_{Thiol}$  : Optischer Brechungsindex der adsorbierten Alkylthiol-Monoschicht
- $\tilde{n}_{Thiol}$  : Komplexer Brechungsindex der adsorbierten Alkylthiol-Monoschicht
- $n_{Zelle}$  : Molare Anzahl an Adsorbatenteilchen innerhalb der chemischen Messzelle
- $\vec{p}$  : Dipolmomentenvektor (*allgemein*)
- $p_{Ar}$  : Argondruck zur Kathodenerstäubung („*Sputtern*“)
- $p_R$  : Rezipienteninnendruck der Verdampfungs- und Kathodenerstäubungsanlage
- $p_S$  : Sättigungsdampfdruck des Verdampfungsmaterials
- $q$  : Flächenstoßrate beim „Langmuir’schen Adsorptionsmodell“ oder spezifische Ladung
- $q_{DS}$  : Spezifische Ladungsmenge zur Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht
- $q_{\Phi}$  : Spezifische Ladungsmenge durch Ionenmigration zur Elektrode

- $r$  : Geometrische Entfernung zwischen zwei beliebigen Punkten
- $\vec{r}$  : Ortsvektor, *kartesisch* :  $\vec{r} = (x, y, z)$
- $r_{ads}$  : Adsorptionsrate beim „Langmuir’schen Adsorptionsmodell“
- $r_{ads,0}$  : Anfangswert der Adsorptionsrate bei Adsorptionsbeginn
- $r_i$  : Hydrodynamischer Radius eines solvatisierten Ions im Lösungsmittel
- $r_p$  : Reflexionskoeffizient in p-Polarisation
- $r_s$  : Reflexionskoeffizient in s-Polarisation
- $r_0$  : Kernabstand für Potenzialminimum beim „Lennard-Jones-Modell“
- $s$  : Haftungsfunction für Teilchen auf Oberflächen oder Transformationsvariable
- $\vec{s}$  : Auslenkung eines Elektron’s gegenüber der Schwingungsebene
- $s_0$  : Haftungskoeffizient für Adsorbaten auf dem Adsorbens (*Wahrscheinlichkeit*)
- $t$  : Spezifischer Zeitpunkt
- $t_A$  : Aufzeichnungszeitdauer
- $t_B$  : Beschichtungszeitdauer oder Belichtungszeitspanne
- $t_D$  : Diffusionszeit für eine Teilchenspezies im Elektrolyten
- $t_I$  : Injektionszeitpunkt für die Alkylthiol-Lösung
- $t_i$  : Diskreter Zeitpunkt (*korreliert mit der Indexvariable  $i$* )
- $t_p$  : Transmissionskoeffizient in p-Polarisation
- $t_S$  : Spülzeitpunkt mit reinem Lösungsmittel (*Ethanol*) oder Zeitdauer beim Sputtervorgang
- $t_s$  : Transmissionskoeffizient in s-Polarisation
- $t_{1/2}$  : Halbwertszeit für einen Adsorptionsvorgang
- $u_i$  : Ionenbeweglichkeit der Ionensorte  $i$  im Elektrolyten
- $v$  : Potenzialänderungsgeschwindigkeit (*engl. : Sweep – Rate*)
- $v_c$  : Kritische Potenzialänderungsgeschwindigkeit für den Übergang zur Irreversibilität
- $\vec{v}_i$  : Geschwindigkeitsvektor der Ionensorte  $i$  im Elektrolyten
- $x$  : Ortsvariable (*kartesisch*)
- $x_0$  : Observationspunkt in x-Richtung
- $y$  : Ortsvariable (*kartesisch*)
- $z$  : Ortsvariable (*kartesisch*)
- $z_i$  : Anzahl der übertragenen Ladungsträger einer Spezies  $i$

*Griechische Großbuchstaben:*

- $\Gamma$  : Massenbelegungsdichte einer Oberfläche durch eine Teilchenspezies
- $\Gamma_{Objektiv}$  : Abbildungsmaßstab des Objektivs (*ugs.* : *Vergrößerung*)
- $\Gamma_{Thiol}$  : Massenbelegungsdichte der Alkylthiol-Adsorbaten auf der Goldoberfläche
- $\Delta d_{mono}$  : Messunsicherheit für die Monoschichtabmessungen
- $\Delta d_{Thiol}$  : Schichtdickenänderung mit Alkylthiol während dem Adsorptionsvorgang
- $\Delta E$  : Energiebarriere bei Sorptionsvorgängen oder Potenzialänderung bei Elektrochemie
- $\Delta E_P$  : Verschiebung des Peakpotenzials bei einer zyklischen Voltammetrie
- $\Delta E_{P,irrev}$  : Verschiebung des Peakpotenzials für eine irreversible Elektrodenreaktion
- $\Delta E_{P,rev}$  : Verschiebung des Peakpotenzials für eine reversible Elektrodenreaktion
- $\Delta f$  : Veränderung der mechanischen Resonanzfrequenz,  $\Delta f = f - f_0$
- $\Delta G$  : Freie Reaktionsenthalpie - Gibbs'sche Energie (*Thermodynamische Grösse*)
- $\Delta G_a^\ddagger$  : Differenz an freien Reaktionsenthalpien bei anodischer Rückreaktion
- $\Delta G_{ads}$  : Freie Reaktionsenthalpie für einen Adsorptionsvorgang
- $\Delta G_k^\ddagger$  : Differenz an freien Reaktionsenthalpien bei kathodischer Hinreaktion
- $\Delta GW$  : Grauwertstufendifferenz für einen Bildpunkt zu verschiedenen Adsorptionszeiten
- $\Delta H$  : Reaktionsenthalpie (*Thermodynamische Grösse*)
- $\Delta H_{ads}$  : Reaktionsenthalpie für einen Adsorptionsvorgang
- $\Delta H_{chem}$  : Adsorptionsenthalpie für Chemisorption
- $\Delta H_{kond}$  : Reaktionsenthalpie für einen Kondensationsvorgang
- $\Delta H_{phys}$  : Adsorptionsenthalpie für Physisorption
- $\Delta h_{Zelle}$  : Messunsicherheit für die Kanalhöhe der chemischen Messzelle
- $\Delta I$  : Optische Intensitätsdifferenz,  $\Delta I = I_2 - I_1$
- $\Delta I^*$  : Gesamtänderung der optischen Intensität bei festem Einstrahlwinkel  $\theta_0$
- $\Delta I_{max}$  : Maximale Intensitätsdifferenz durch einen Adsorptionsvorgang
- $\Delta I_{mono}$  : Intensitätsdifferenz durch Adsorption einer Monolage des Alkylthiols
- $\Delta I_{SPR}$  : Intensitätsänderung im Resonanzminimum  $\theta_{SPR} \rightarrow Dissipation$
- $\Delta I_0$  : Intensitätsänderung durch reines Schichtwachstum der Monoschicht
- $\Delta m_{Quarz}$  : Masseveränderung auf dem Schwingquarz
- $\Delta Px$  : Pixelbereich in x-Richtung

- $\Delta P_y$  : Pixelbereich in y-Richtung
- $\Delta Q$  : Gespeicherte- oder freigesetzte Wärmemenge (*Thermodynamische Grösse*)
- $\Delta R_p$  : Veränderung des Reflexionsgrades in p-Polarisation
- $\Delta R_{p,Ox}$  : Veränderung des Reflexionsgrades aufgrund von Oxidationsvorgängen
- $\Delta R_{p,Red}$  : Veränderung des Reflexionsgrades aufgrund von Reduktionsvorgängen
- $\Delta S$  : Reaktionsentropie (*Thermodynamische Grösse*)
- $\Delta S_{ads}$  : Reaktionsentropie für einen Adsorptionsvorgang
- $\Delta t$  : Zeitdifferenz,  $\Delta t = t_2 - t_1$  (*allgemein*)
- $\Delta t_0$  : Aufzeichnungszeitspanne zwischen zwei aufeinanderfolgenden Bildern
- $\Delta z_{1/2}$  : Halbwertsbreite einer Konzentrationsverteilung  $c(z, t)$
- $\Delta \theta$  : Schrittweite der Winkelverschiebung beim Minimumtracking
- $\Delta \theta_{SPR}$  : Verschiebung des Oberflächenplasmonenresonanzwinkels
- $\Delta \tilde{\theta}_{SPR}$  : Transformierte Resonanzwinkelverschiebung  $\Delta \theta_{SPR}(t) \rightarrow \Delta \tilde{\theta}_{SPR}(s)$
- $\Delta \theta_{SPR,Au}$  : Verschiebung des Resonanzwinkels für eine Goldschicht
- $\Delta \theta_{SPR,max}$  : Maximale Verschiebung des Oberflächenplasmonenresonanzwinkels
- $\Delta \theta_{SPR,mono}$  : Resonanzwinkelverschiebung für monoatomare Adsorption
- $\Delta \varphi$  : Galvanispannung zwischen zwei Phasengebieten
- $\Delta \varphi_{Au}$  : Galvanispannung zwischen der Goldelektrode und der Elektrolytlösung
- $\Delta \varphi_0$  : Standard-Galvanispannung für eine Elektrodenreaktion
- $\Delta \varphi_{NHE}$  : Galvanispannung der Normalwasserstoffelektrode
- $\Theta$  : Bedeckungsgrad einer Oberfläche durch Teilchenbelegung
- $\tilde{\Theta}$  : Bedeckungsgradveränderung aufgrund eines Adsorptionsvorganges
- $\Theta_{max}$  : Maximaler Bedeckungsgrad einer Oberfläche durch eine Adsorbatenspezies
- $\Theta_0$  : Bedeckungsgrad vor dem Adsorptionsbeginn (*Anfangswert*)
- $\Lambda$  : Molare Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung (*allgemein*)
- $\Lambda_c$  : Molare Leitfähigkeit bei vorhandener Elektrolytkonzentration  $c$
- $\Lambda_0$  : Molare Grenzleitfähigkeit für sehr geringe Elektrolytkonzentrationen  $c \ll 1 \text{ mM}$
- $\Phi$  : Substitutionsausdruck (*Adsorptionsvorgänge*)
- $\Psi$  : Stöchiometrischer Faktor für einen unvollständigen Ladungsübergang



*Griechische Kleinbuchstaben:*

- $\alpha$  : Anodischer Durchtrittsfaktor für eine heterogene Elektrodenreaktion
- $\alpha_{Ox}$  : Veränderung des lokalen Brechungsindex durch oxidative Ladungsträger
- $\alpha_{Red}$  : Veränderung des lokalen Brechungsindex durch reduktive Ladungsträger
- $\beta$  : Abmessung der diffusen Doppelschicht (*Gouy – Chapman – Modell*)
- $\gamma$  : Dämpfungsfaktor einer harmonischen Schwingung oder Aktivitätskoeffizient (*generell*)
- $\gamma_{Ox}$  : Aktivitätskoeffizient der oxidierten Spezies
- $\gamma_{Red}$  : Aktivitätskoeffizient der reduzierten Spezies
- $\gamma_0$  : Aktivitätskoeffizient der Elektrolytlösung im Bulk
- $\delta$  : Dirac'sche Deltafunktion (*Distribution*)
- $\delta_{i-j}$  : Phasendifferenz zwischen der i-ten und j-ten Schicht (*Transfermatrix – Methode*)
- $\delta_N$  : Abmessung der Nernst'schen Diffusionsschicht (*zeitabhängig!*)
- $\epsilon$  : Potenzialminimum beim „Lennard-Jones-Modell“
- $\epsilon_P$  : Dielektrische Funktion des Koppelprismas
- $\epsilon_r$  : Relative Permittivität (*allgemein*)
- $\tilde{\epsilon}_r$  : Komplexe, dielektrische Funktion (*allgemein*)
- $\epsilon'_r$  : Realteil einer komplexen dielektrischen Funktion
- $\epsilon'_{r,Sub}$  : Relative dielektrische Funktion der Subphase (*Elektrolyt*)
- $\epsilon''_r$  : Imaginärteil einer komplexen dielektrischen Funktion
- $\epsilon_0$  : Elektrische Feldkonstante  $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{As}{Vm}$
- $\zeta$  : Substituierte Abstandskoordinate (*Zeta – Abstand*)
- $\eta$  : Dynamische Viskosität eines flüssigen Mediums oder elektrische Überspannung
- $\theta$  : Einstrahlwinkel zum Grenzflächenlot (*allgemein*)
- $\hat{\theta}$  : Approximierter Resonanzwinkel beim Minimumtracking
- $\theta_{AP}$  : Externer Einstrahlwinkel für einen gewählten Arbeitspunkt
- $\theta_{ext}$  : Externer Einstrahlwinkel einer einfallenden Lichtwelle
- $\theta_i$  : Iterative Winkelmesspunkte beim Minimumtracking
- $\theta_{int}$  : Interner Einstrahlwinkel der einfallenden Lichtwelle im Koppelprisma
- $\theta_{SPR}$  : Externer Anregungswinkel für Oberflächenplasmonenresonanz
- $\theta_{TIR}$  : Externer Einstrahlwinkel einer Lichtwelle bei interner Totalreflexion

- $\theta_0$  : Konstanter externer Einstrahlwinkel für eine Lichtwelle
- $\kappa$  : Absorptionskoeffizient eines Mediums oder spezifische elektrische Leitfähigkeit
- $\kappa_{Thiol}$  : Absorptionskoeffizient der adsorbierten Alkylthiolschicht
- $\lambda$  : Wellenlänge einer Lichtwelle
- $\lambda_L$  : Wellenlänge des Laserstrahles
- $\mu^*$  : Elektrochemisches Potenzial einer vorliegenden Phase
- $\mu_{e^-}^*$  : Elektrochemisches Potenzial der Elektronen in einer Phase
- $\mu_{e^-}^0$  : Chemisches Potenzial der Elektronen in einer vorliegenden Phase
- $\mu_r$  : Relative Permeabilität (*allgemein*)
- $\mu_0$  : Magnetische Feldkonstante  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{Vs}{Am}$
- $\nu_{Ox}$  : Stöchiometrischer Faktor für den oxidierten Zustand
- $\nu_{Red}$  : Stöchiometrischer Faktor für den reduzierten Zustand
- $\xi$  : Substitutionsvariable für den elektrochemischen „Doppelschichtbereich“
- $\pi$  : Kreiszahl,  $\pi \approx 3,14159265359\dots$
- $\rho$  : Spezifischer elektrischer Widerstand
- $\varrho$  : Elektrische Ladungsdichte oder Dichte eines Materials
- $\sigma$  : Nulldurchgang des Potentials beim „Lennard-Jones-Modell“
- $\tau$  : Zeitkonstante oder Dämpfungsrate
- $\varphi$  : Elektrisches Galvani-Potenzial einer vorliegenden Phase (*fest/flüssig*)
- $\varphi_{Au}$  : Elektrisches Galvani-Potenzial der metallischen Goldelektrode
- $\varphi_{\text{ä.H.}}$  : Elektrisches Galvani-Potenzial an der äußeren Helmholtzfläche
- $\varphi_F$  : Elektrisches Galvani-Potenzial an der festen Metallelektrode
- $\varphi_{\text{i.H.}}$  : Elektrisches Galvani-Potenzial an der inneren Helmholtzfläche
- $\varphi_L$  : Elektrisches Galvani-Potenzial der Elektrolytlösung (*Bulk*)
- $\varphi_0$  : Gleichgewichts-Galvani-Potenzial einer Elektrodenreaktion
- $\tilde{\chi}$  : Komplexe, dielektrische Suszeptibilität
- $\omega$  : Kreisfrequenz bzw. Winkelgeschwindigkeit einer Lichtwelle
- $\hat{\omega}$  : Bildvariable der diskreten „Fourier-Transformation“
- $\omega_L$  : Kreisfrequenz der Laserwelle
- $\omega_P$  : Plasmafrequenz einer metallischen Schicht
- $\omega_0$  : Resonanzkreisfrequenz eines harmonischen Oszillator's

*Hebräische Buchstaben:*

- $\aleph$  : Anzahl vorhandener Dipole im Volumenelement (*Dipoldichte*)
- $\beth$  : Signal des orts aufgelösten zyklischen Voltammogrammes (*ohne Kalibrierung*)

*Sonderzeichen:*

- $\hbar$  : Reduziertes Plancksches Wirkungsquantum,  $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
- $\text{div}$  : Divergenz-Operator eines Vektorfeldes,  $\text{div} = (\vec{\nabla} \bullet)$
- $\text{rot}$  : Rotationsoperator eines Vektorfeldes,  $\text{rot} = (\vec{\nabla} \times)$
- $\vec{\nabla}$  : Gradient eines Vektorfeldes, *kartesisch* :  $\vec{\nabla} = \left( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$
- $\vec{\nabla}^2$  : Laplace-Operator, *kartesisch* :  $\vec{\nabla}^2 = \Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$
- $\Re$  : Realteil einer komplexwertigen Zahl
- $\Im$  : Imaginärteil einer komplexwertigen Zahl
- $\prod$  : Produkt-Operator
- $\sum$  : Summen-Operator
- $\langle \rangle$  : Mittelwertbildung
- $\lim$  : Grenzübergang für eine funktionelle Abhängigkeit
- $\int_a^b$  : Bestimmtes Integral mit den Grenzen  $[a, b]$
- $\partial$  : Partielles Differential („*partielle Ableitung*“)
- $\infty$  : „Unendlich“ (*Infinity*)
- $\arcsin(x)$  : Arkussinus-Funktion (*Umkehrfunktion des Sinus* !)
- $\text{erf}(z)$  : Gauß'sche Fehlerfunktion  $\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^z e^{-\tau^2} d\tau$
- $\lg(x)$  : Dekadischer Logarithmus  $\lg(x) = \log_{10}(x)$
- $\mathcal{F}$  : Symbol zur „Fourier-Transformation“
- $\mathcal{F}^{-1}$  : Symbol zur „inversen Fourier-Transformation“
- $\mathcal{L}$  : Symbol zur „Laplace-Transformation“
- $\mathcal{L}^{-1}$  : Symbol zur „inversen Laplace-Transformation“

## 9 Anhang

### 9.1 Geräte

#### Optisches Setup:

- CCD-Detektor: *Symphony* [Jobin Yvon]
- CCD-Kamera: *Infinity 3 – 1 UM*, Auflösung: 1,4 Megapixel [Lumenera]
- Drehtische: Übersetzungsverhältnis:  $i = 360 : 1$  [Huber]
- Kohärente Lichtquelle: *HeNe-Laser 1125P*, Wellenlänge:  $\lambda = 632,8 \text{ nm}$  [JDS Uniphase]
- Lichtmodulation: *Light Chopper Model 197* [EG & G Instruments]
- Lock-In Verstärker: *7260 DSP Lock – In – Amplifier* [EG & G Instruments]
- Objektiv: *VZM 1000i*, Vergrößerung:  $\Gamma = 2 \dots 10x$  [Edmund Optics]
- Optischer Tisch: [Linos Photonics]
- Polarisatoren: *Glan-Thompson-Prisma*, B. Halle, Lösungsvermögen:  $10^{-5}$  [Owis]
- Rechtwinkliges Prisma: Glassorte: *LaSFN9*, Brechzahl:  $n = 1,845$  [Schott AG]
- Schrittmotoren: *Slow Syn 11061 – FD – 302* [Superior Electric]
- Strahlaufweitungsoptik:
  - Kurzbrennweitige Linse: Brennweite:  $f = 10 \text{ mm}$  [Spindler & Hoyer]
  - Langbrennweitige Linse: Brennweite:  $f = 80 \text{ mm}$  [Spindler & Hoyer]
  - Raumfrequenzfilter: *Pinhole mit Lochdurchmesser  $d = 30 \mu\text{m}$*  [Owis]

#### Elektrochemisches Setup:

- Gegenelektrode: *Pt – Draht*, Reinheit = 99,99%,  $d = 1,6 \text{ mm}$ , gegläht [Goodfellow]
- Hebebühne: Abmessungen:  $120 \times 150 \text{ mm}$ , nach DIN 12897 [Bochem]
- Liquid-handling:
  - Verbindungsstücke-Set: Material: *PEEK & PTFE* [OmniFit]
  - Verbindungsschläuche: Material: *PEEK & PTFE* [OmniFit]
- Magnetrührer:
  - Heizplatte: *RH basic 2* [IKA]
  - Magnetstab: *Elipsenform*, Länge:  $l = 20 \text{ mm}$ , Material: *PTFE* [k.A.]<sup>5</sup>
- Mikrowaage: *Delta Range PG 503 – S*, Genauigkeit:  $\Delta m = 0,1 \text{ mg}$  [Mettler Toledo]
- Milli-Q-Anlage: *Milli – Q Synthesis*, Porendurchmesser:  $\bar{d} = 22 \mu\text{m}$  [Millipore]

<sup>5</sup>k.A. = keine Angabe

- Pipette: *Research*<sup>®</sup> 1000 , *Volumen* :  $V = 100 \dots 1000 \mu\text{l}$  [*eppendorf*]
- Potentiostat: *Autolab*<sup>®</sup> *PGSTAT* 302 [*Eco Chemie*]
- pH-Messgerät:
  - pH-Meter: *SevenEasy*<sup>®</sup> [*Mettler Toledo*]
  - Messkopf: *InLab*<sup>®</sup> 400 , *NTC* , *pH – Bereich* : 0 ... 14 [*Mettler Toledo*]
- Referenzelektrode: *RE – 1B Ag/AgCl Reference Electrode* [*ALS Co., Ltd.*]
- Referenzelektrode: *RE – 1S Ag/AgCl Reference Electrode* [*ALS Co., Ltd.*]
- Reglopumpe: 4 – *Kanal – Digitalpumpe* [*Ismatec*]
- Stativaufbau:
  - Stativklemme: *Aluminium* , *Abmessungen* : 25 mm aus 18/8 [*Bochem*]
  - Doppel-Muffe: *Stahl* , *Abmessungen* : 16,5 mm aus 18/8 [*Bochem*]
  - Stativplatte: *Stahl* , *Abmessungen* : 210 × 130 mm [*Bochem*]
  - Stativstab: *Stahl* , *Länge* :  $l = 750 \text{ mm}$  [*Bochem*]

### Sensorherstellung:

- Aufdampfanlage:
  - Rezipient: *FL 400* [*Edwards*]
  - Steuereinheit: *Auto 306* [*Edwards*]
- Plasma-Cleaner: 200 – *G Plasma System* [*TePla*]
- Sputteranlage:
  - Funktionsgenerator: *Cesar RF Power Generator* [*dressler*]
  - Gasregeleinheit: *PR 400* [*mks*]
  - Rezipient: *Auto 500 System* [*Edwards*]
  - Schwingquarzsystem: *IL 820* [*intellemetrics*]
- Ultraschallbad: *Elmasonic*<sup>®</sup> *S60H* [*Elma*]

## 9.2 Chemikalien

- Alkylthiol:  $\text{HS} - (\text{CH}_2)_{11} - \text{EG}_3 - \text{OH}$  , *Reinheit* :  $\geq 95\%$  [*ProChimia*]
- Argon: *Ar* , *Reinheit* = 99,998 V% [*Westfahlengas*]
- Deionisiertes Wasser:  $\text{H}_2\text{O}$  ,  $R = 18,6 \text{ M}\Omega$  (*Milli – Q*<sup>®</sup>) [*Millipore*]
- Ethanol:  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  , *Reinheit*  $\geq 96,4\%$  [*Fischer Chemical*]
- Isopropanol:  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  , *Reinheit*  $\geq 99,8\%$  [*Sigma Aldrich*]
- Kaliumchlorid: *KCl* , *Reinheit* = 99% [*Sigma Aldrich*]

- Kaliumhexacyanoferrat(II):  $K_4 [Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ , Reinheit = 99% [Sigma Aldrich]
- Natriumchlorid:  $NaCl$ , AnalaR<sup>®</sup>, Reinheit = 99% [Normapur]
- Reinigungslösung: Hellmanex<sup>®</sup>, verdünnt auf 2% in Milli – Q [Hellma]
- Schwefelsäure:  $H_2SO_4$ , Konzentration  $c = 97\%$  [Sigma Aldrich]
- Stickstoff:  $N_2$ , Reinheit = 99,999 V% [Air Liquide]
- Wasserstoffperoxid:  $H_2O_2$ , Konzentration  $c = 35\%$  [Sigma Aldrich]

### 9.3 Verbrauchsmaterialien

- Becherglas: Duran<sup>®</sup>, Volumen :  $V = 50 \dots 250 \text{ ml}$  [Lenz]
- Brechungsindexöl: Series B,  $n_D = 1,7000 \pm 0,0002$  [Cargille]
- Dosierflasche für Lösungsmittel:
  - Poly-Flasche: Volumen :  $V = 500 \text{ ml}$ , Enghals ohne Verschluss [VITLAB]
  - Spritzverschluss: für Poly – Flasche mit  $V = 500 \text{ ml}$  [VITLAB]
- Einmal-Kanülen: Sterican<sup>®</sup>, Größe :  $1,0 \times 100 \text{ mm}$  [BRAUN]
- Einmal-Spritzen: Injekt<sup>®</sup>, Volumen :  $V = 1 \dots 5 \text{ ml}$ , Lür Anschluss [BRAUN]
- Einwiegelöffel mit Spatelende: HWN 147 – 15, Länge :  $l = 150 \text{ mm}$  [Wironit]
- Erlenmeyer-Kolben: Duran<sup>®</sup>, Volumen :  $V = 100 \text{ ml}$ , Weithals [Schott AG]
- Färbekästen: nach Hallendahl, geeignet für 8 Substrate [k.A.]
- Kristallisierschale: Duran<sup>®</sup>, Dimensionen :  $50 \dots 190 \text{ mm}$ , mit Ausguss [Schott AG]
- Laborflasche: Borosilikat 3.3, Volumen :  $V = 50 \dots 250 \text{ ml}$ , Iso – Gewinde [VWR]
- Messkolben: Duran<sup>®</sup>, Volumen :  $V = 25 \dots 250 \text{ ml}$ , NS 14/23 [Schott AG]
- Messzylinder: EMB, Volumen :  $V = 10 \dots 100 \text{ ml}$ , ISO 4788 [Hirschmann Technology]
- Objektträger: BK7 – Glas, Abmessungen :  $25 \times 76 \text{ mm}$  Standard [Menzel]
- Parafilm: Laboratory Film, Dispenser, Gesamtlänge :  $l = 38 \text{ m}$  [Parafilm]
- Petrischale: Duran<sup>®</sup>, Abmessungen :  $15 \times 60 \text{ mm}$  [Schott AG]
- Pinzette: Edelstahl, stumpf, Länge :  $l = 145 \text{ mm}$  [Bochem]
- Präparateglas: Duran<sup>®</sup>, Volumen :  $V = 3 \text{ ml}$ , Abmessungen :  $35 \times 12 \text{ mm}$  [Schott AG]
- Präzisionswischtücher: Kimtech Science [Kimberly Clark]
- Schutzhandschuhe: rotiprotect<sup>®</sup> – Nitril, ungepudert [Roth GmbH]
- Teflonband: PTFE – Feingewindeband, Gesamtlänge :  $l = 10 \text{ m}$  [k.A.]
- Thermometer: Einsatzbereich :  $T = -100^\circ\text{C} \dots +30^\circ\text{C}$  [k.A.]
- Trichter: Duran<sup>®</sup>, Durchmesser :  $d = 80 \text{ mm}$  [Schott AG]
- Zweikomponentenkleber: Epoxidharz, transparent, Aushärtezeit :  $t \approx 5 \text{ min}$  [UHU]

## 9.4 Datenaufzeichnung und Auswertung

### 9.4.1 SPR-Datenauswertung

#### Messdatenaufzeichnung in Wasplas:

Alle Messungen der SPR-Spektroskopie (*SPRS*) sind mit der Software „*Wasplas*“ [49] durchgeführt. Beliebige Winkelbereiche  $\theta$  werden in vorgegebenen Schrittweiten  $\Delta\theta$  abgescannt. Im groben Messbereich wird in Winkelschritten  $\Delta\theta = 0,5^\circ$  verfahren, wohingegen der Bereich für Totalreflexion  $\theta_{TIR}$  in Schrittweiten  $\Delta\theta = 0,2^\circ$  abgetastet wird. In der Umgebung eines Resonanzminimums  $\theta_{SPR}$ , wird die Intensität  $I$  in Winkelschritten  $\Delta\theta = 0,2^\circ$  ermittelt. Die Bereiche für Totalreflexion (*TIR*) und Plasmonenresonanz (*SPR*) sind für eine spätere Datenauswertung in „*Winspall 3.1*“ und zur Simulation des Schichtmodells von großer Bedeutung. Die SPR-Kinetikmessungen wurden ebenfalls mittels „*Wasplas*“ aufgezeichnet. Beim Minimumtracking verfährt man zunächst manuell ins Resonanzminimum  $\theta_{SPR}$  und startet anschließend die automatische Minimumsverfolgung durch iterative Parabelfitkurven.

Abb. 102: Eingabe der Parameter zur Plasmonen-Scanmessung in „*Wasplas*“. [49]

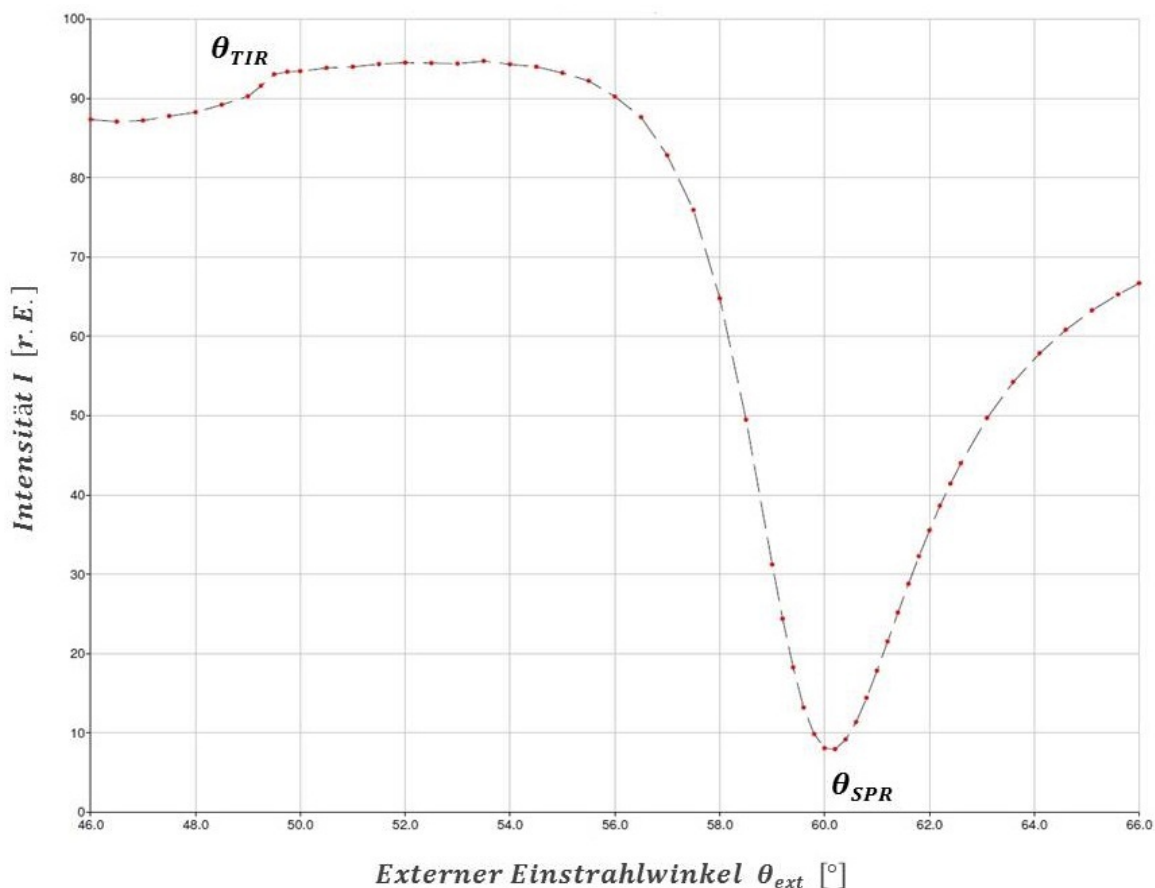


Abb. 103: Aufzeichnung von Scankurven mit der internen Software „*Wasplas*“. [49]

### Auswertung der SPR-Daten in Winspall:

Die mittels SPR-Spektroskopie (*SPRS*) erhaltenen Messdaten werden mit der Software "Winspall" (*Version 3.1 Autor : Jürgen Worm*) [50] aufgezeichnet. Dieses Programm dient zur Simulation von Reflexionskurven (*Plasmonenkurven*) und basiert auf dem Transfermatrix-Algorithmus. Hierbei sind optische Parameter wie z.B. geometrische Schichtdicke  $d$ , komplexer Brechungsindex  $\tilde{n}$  und dielektrische Funktionen  $\tilde{\epsilon}_r$  festgelegt. Die simulierten Kurven können entweder manuell oder mit einem automatisierten Iterationsverfahren solange variiert werden, bis die simulierte Plasmonenkurve mit dem gemessenen Intensitätsverlauf übereinstimmt (siehe Abb.105). Die optischen Schichtparameter sind für die verschiedenen dispersiven Medien tabelliert. [26]

Nr.	Thick. [nm]	Anisio	Real	Imag
1	0	<input type="checkbox"/>	3,405	0
2	1,3	<input type="checkbox"/>	-6,3	18
3	50,8	<input type="checkbox"/>	-12,3	1,338
4	0	<input type="checkbox"/>	1,85	0
5		<input type="checkbox"/>		
6		<input type="checkbox"/>		
7		<input type="checkbox"/>		

Abb. 104: Eingabefenster der Simulationsparameter

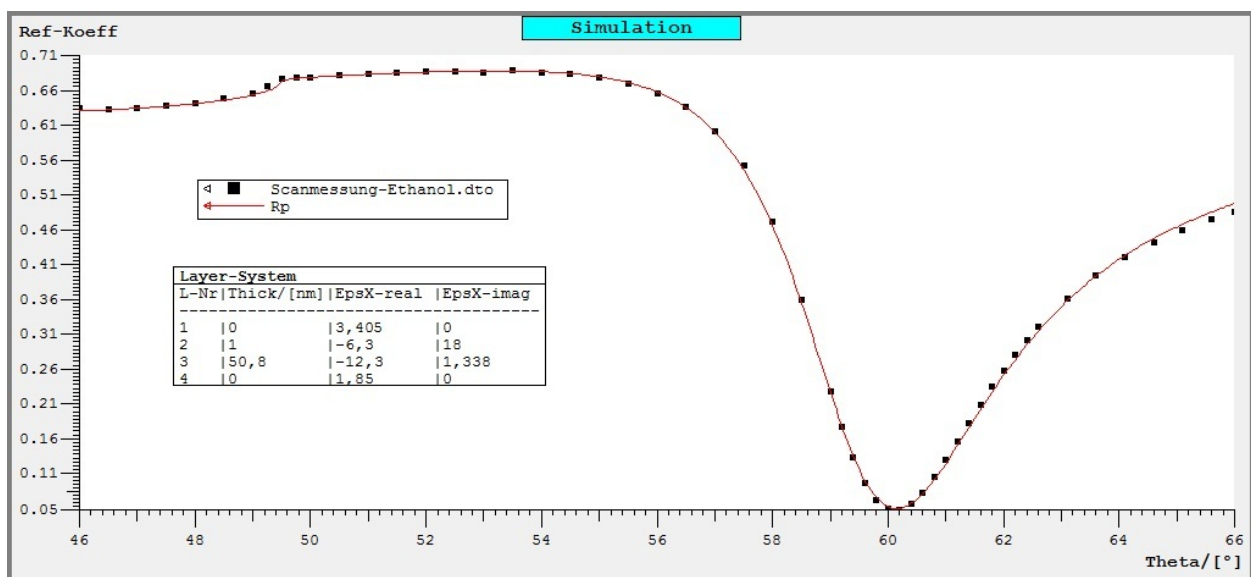


Abb. 105: Simulation (*rot*) und Messdaten (*schwarz*) der Oberflächenplasmonenresonanz (*SPR*) mittels Winspall.

### 9.4.2 Sonstige Mess- und Auswertungssoftware

- *Autolab Nova 1.10*  $\mapsto$  *Ansteuerung des Potentiostaten*
- *Lumenera Infinity Analyze 4.60*  $\mapsto$  *Aufzeichnung der Oberflächenabbildungen*
- *ISIS – Draw*  $\mapsto$  *Chemische Moleküle graphisch darstellen und vermessen*
- *Microsoft Powerpoint 2010*  $\mapsto$  *Schematische Abbildungen erstellen*
- *Microsoft Excel 2010*  $\mapsto$  *Datenverarbeitung*
- *Matlab – Simulink R2012a*  $\mapsto$  *Messdatenauswertung (siehe Abschnitt: 9.4.3)*



### 9.4.3 Messdatenauswertung in „Matlab-Simulink R2012a“

```

% Auswertungssoftware für "Adsorptionsvorgänge" und "zyklische Voltammetrie"

% Vorherige Dateien löschen und Abbildungen schließen

tic
clear all, close all; clc
Fehler = 'Bitte sinnvolle Werte eingeben!';

%% Elektrochemie oder Adsorptionsvorgang auswählen

switch questdlg('Bitte ein Verfahren auswählen:', 'Auswahl des Messverfahrens', ...
    'Adsorptionsvorgang', 'Zyklische Voltammetrie', 'Adsorptionsvorgang')

    case 'Adsorptionsvorgang', Verfahren = 1;
    case 'Zyklische Voltammetrie', Verfahren = 2;
    otherwise, break

end

%% Verzeichnisse abfragen und einlesen

switch questdlg('Anzahl der Verzeichnisse auswählen:', 'Ordnerzahl', '1', '2', '3', '1')

    case '1', Ordner = 1;
    case '2', Ordner = 2;
    case '3', Ordner = 3;
    otherwise, break
end

leg = {};

for k = 1 : Ordner

    % Verzeichnis einlesen

    VideoDatei = questdlg('Dateiformat wählen ?!', 'Dateityp', 'Video', 'Bilder', 'Video');
    VideoStatus = strcmp(VideoDatei, 'Video') + 1 ;

    switch VideoStatus

        case 1

            % Verzeichnis für Bilddateien auswählen

            pname = uigetdir;
            cd(pname)
            dd = [dir('*.bmp') ; dir('*.jpg') ; dir('*.png')];
            n = length(dd);
            fprintf(' \n')
            disp(['Bearbeitete Dateien: ' num2str(n)])
            fprintf(' \n')

        case 2

            % Videodatei im Verzeichnis auswählen

            [pname ppath] = uigetfile('*.avi', '*.lvi');
            video = VideoReader(fullfile(ppath, pname));
            videodaten = video;
            Fps = video.Framerate;
            n = video.NumberOfFrames;

    end

    % Messzeitabstände definieren

    switch VideoStatus

        case 1

            Zeit = 0;

            while Zeit == 0

```

```
Zeitdifferenz = str2double(cell2mat(inputdlg(...
{'Bitte den Messzeitabstandangeben:','Zeitintervall:'}));

if Zeitdifferenz ~= 0
    Zeit = 1;
end
end

case 2
    Zeitdifferenz = 1 / Fps;
end

%% Offset-Bestimmung und weitere Parameterauswahl

switch Verfahren

case 1

    switch questdlg('Bitte die Offsetart wählen!','Offset-Einstellungen','manuell',...
        'kein Offset','manuell');

        case 'manuell', Offsetart = 1;
        case 'kein Offset', Offsetart = 2;
        otherwise, break
    end

    switch Offsetart

        case 1
            Adsorptionsbeginn = str2double((cell2mat(inputdlg({'Asorptionsbeginn
[s]:','Adsorption'}))));
            t0 = Adsorptionsbeginn(1);

            while t0 < 0

                text = ['Wert liegt außerhalb des Messbereiches, bitte korrekten '...
                    'Asorptionsbeginn [s] eingeben:'];
                Adsorptionsbeginn = str2double((cell2mat(inputdlg({text},Fehler))));
                t0 = Adsorptionsbeginn(1);
            end

            case 2, t0 = 0;
        end

    case 2

        ElektrochemieSettings = linspace(0,0,4);
        Elektrochemie = inputdlg({'Startpotenzial [V]:','Lower Vertex [V]:','Upper Vertex[V]:',...
            'Sweep-Rate [mV/s]:','CV - Einstellungen:'});

        for i = 1 : length(Elektrochemie)

            ElektrochemieSettings(i) = str2double(Elektrochemie{i});
        end

        Startpotential = ElektrochemieSettings(1);
        LV = ElektrochemieSettings(2);
        UV = ElektrochemieSettings(3);
        Sweeprate = ElektrochemieSettings(4) * 10^-3;
    end

    %% Vorschau zur Bilderserie und zur Videoaufzeichnung

    switch VideoStatus

        case 1, x = [pname '\\' dd(1).name];
            I = imread(x);
        case 2, I = read(video,1);
    end

    switch questdlg('Bitte die Anzahl der Messkurven auswählen:','Messkurven','1','2','3','1')
```

```

    case '1', Messkurven = 1;
    case '2', Messkurven = 2;
    case '3', Messkurven = 3;
    otherwise, break
end
end

Px = zeros(Messkurven,1);
Py = zeros(Messkurven,1);

for l = 1 : Messkurven

    status = 0; Status = 0;

    while status == 0 && Status ~= 1

        A = double(squeeze(I(:,:,l)));
        titl = 'Bildvorschau';
        figure(1),set(1,'Name',titl,'NumberTitle','off')
        surf(A), hold on, view([0 90]), axis tight, axis on, grid on, shading interp
        title('Vorschau zur Bildserie')
        xlabel('x [Pixel]','FontSize',14,'FontWeight','demi')
        ylabel('y [Pixel]','FontSize',14,'FontWeight','demi')
        hold off

        Px(l) = 0;
        Py(l) = 0;
        SizeI = size(I);

        while Px(l) == 0 || Px(l) > SizeI(2) || Py(l) == 0 || Py(l) > SizeI(1)

            BildPunkt = inputdlg({'Pixel in x-Richtung','Pixel in y-Richtung'},'Bildpunkt:');

            for i = 1 : length(BildPunkt)
                Bildpunkt(i) = str2double(BildPunkt{i});
            end

            Px(l) = Bildpunkt(1);
            Py(l) = Bildpunkt(2);

            if Px(l) == 0 || Px(l) > SizeI(2) || Py(l) == 0 || Py(l) > SizeI(1)

                fprintf(' \n'), fprintf(Fehler), fprintf(' \n')
            end
        end

        switch questdlg('Messbereichsauswahl korrekt?','Statusabfrage','ja','nein','ja')

            case 'ja', Status = 1;
            case 'nein', Status = 0;
            otherwise, break
        end
    end
end

%% Ortsabhängige Darstellung der Adsorptionsverläufe

switch Verfahren

    case 1

        Ort = 3;

        while Ort ~= 0 && Ort ~= 1 && Ort ~= 2

            switch questdlg('Bitte gewünschte laterale Dimension auswählen!',...
                'Ortsauflösung','Pixelebene','x-y-Ebene','Pixelebene')

                case 'Pixelebene', Ort = 1;
                case 'x-y-Ebene', Ort = 2;
                otherwise, break
            end

            if Ort == 2

```

```

Gamma = 1; Status2 = 0;

while Gamma > 0 && Gamma <= 10 && Status2 == 0

    Gamma = str2double(cell2mat(inputdlg(...
        {'Bitte Objektivvergrößerung eingeben [0 ... 10x]:'}, 'Objektivparameter:')));
    Status2 = 1;
end
end
end

status3 = 0; Status3 = 0;

while status3 == 0 && Status3 == 0

    Interpolation = str2double(cell2mat(inputdlg(...
        {'Anzahl der interpolierten Pixel angeben [gerade Zahlen]:'}, 'Regression:')));

    for q = 1 : Messkurven

        if Px(q) - Interpolation / 2 <= 0 || Py(q) - Interpolation / 2 <= 0 || ...
            Px(q) + Interpolation / 2 > SizeI(2) || Py(q) + Interpolation / 2 > SizeI(1)

            Status3 = 0;

            text = 'Die Interpolation der Messkurve ist wegen Bildüberschreitung nicht möglich!';

            switch questdlg(text, 'Warnung', 'fortsetzen', 'neu eingeben', 'neu eingeben')

                case 'fortsetzen', Status3 = 1;
                case 'neu eingeben', Status3 = 0;
            end

        elseif Px(q) - 50 <= 0 || Py(q) - 50 <= 0 || ...
            Px(q) + 50 > SizeI(2) || Py(q) + 50 > SizeI(1)

            switch Verfahren

                case 1

                    text = 'Bildüberschreitung bei der Auswertung der Oberflächenaufnahmen!';

                    switch questdlg(text, 'Warnung', 'bestätigen', 'bestätigen')

                        case 'bestätigen', Status3 = 1;
                    end

                case 2, Status3 = 1;
            end

        else Status3 = 1;

    end
end

end

%% Messdaten als Bildmatrizen einlesen

if Messkurven ~= 0 && VideoStatus ~= 2

    fprintf('Eingelesene Bilddateien: \n'), fprintf('\n')
end

t = zeros(n,1);
C = zeros(Interpolation);
D = zeros(n,1);
OD = zeros(n,1);
K = zeros(n,1);

% Koeffizienten des Interpolationspolynoms für die Schichtdicken

```

```

a0 = 0;
a1 = 5.87;
a2 = -13.98;
a3 = 16.17;
a4 = 0;
a5 = 0;
a6 = 0;

% Markierungslinienarten und -farben definieren

Color = ['b','k','r','g','y'];
Marker = ['-o','-k','-r','-g','-y'; '-b','-k','-r',...
         '-g','-y'; '-s','-k','-r','-g','-y'];

Minimum = 255;   Potential = zeros(n,1);   Daten = zeros(n,1);

for m = 1 : Messkurven

    w = waitbar(0, ' ... Bitte Warten ... ');

    Umkehrpunkt = 0;   Kappa = 0;

    for j = 1 : n

        waitbar(j/n)

        try

            % Messdaten einlesen ("Video" bzw. "Bilderabfolge")

            switch VideoStatus

                case 1,
                    disp(dd(j).name);
                    PathFileName = [pname '\ ' dd(j).name];
                    I = imread(PathFileName);
                    B = double(squeeze(I(:,:,1)));

                case 2,
                    vid = read(video,j);
                    B = double(squeeze(vid(:,:,1)));

            end

            M = zeros(Interpolation,1);

            % Zweidimensionale Interpolation des betroffenen Pixels

            p = 1;

            for o = 1 : Interpolation

                C(o,p) = B(Py(m) - p + Interpolation/2, Px(m) - o + Interpolation/2);

                for p = 1 : Interpolation

                    C(o,p) = B(Py(m) - p + Interpolation/2, Px(m) - o + Interpolation/2);

                end

                M(o) = median(C(o,p),o);

            end

            D(j) = median(M,1);

            if D(j) < Minimum

                Minimum = D(j);

            end

            switch Verfahren

                case 1

                    t(j) = j * Zeitdifferenz - t0;

            end

```

```
end
switch Verfahren
    case 2
        %% Potenzialwerte für das CV aus den einzelnen Frames berechnen
        if j == 1
            Potential(1) = Startpotential;
        else
            if Umkehrpunkt == 0
                Potential(j) = Startpotential + (j - 1) * Sweeprate * Zeitdifferenz;
            elseif Umkehrpunkt == 1
                Potential(j) = UV - (j - 1 - Kappa) * Sweeprate * Zeitdifferenz;
            elseif Umkehrpunkt == 2
                Potential(j) = LV + (j - 1 - Kappa) * Sweeprate * Zeitdifferenz;
            end
            if Potential(j) >= UV && Umkehrpunkt == 0
                Umkehrpunkt = 1;
                Kappa = j;
            elseif Potential(j) <= LV && Umkehrpunkt == 1
                Umkehrpunkt = 2;
                Kappa = j;
            elseif Potential(j) >= UV && Umkehrpunkt == 2
                Umkehrpunkt = 1;
                Kappa = j;
            end
        end
    end
end
close(w)
Summe1 = 0;    Index1 = 0;
%% Kontrastwerte für die betroffenen Pixel bestimmen
for j = 1 : n
    if D(j) >= double(0.95 * Minimum) && D(j) <= double(1.15 * Minimum)
        Summe1 = Summe1 + D(j);
        Index1 = Index1 + 1;
    end
end
switch Verfahren
    case 1
        Offset1 = Summe1 / Index1;
        for j = 1 : n
            if D(j) >= Offset1
                K(j) = (D(j) - Offset1) ./ (D(j) + Offset1);
            end
        end
    end
end
```

```

        else    K(j) = 0;
    end
end
case 2
    Offset1 = median(D(1 : ceil(n/100)));
    for j = 1 : n
        K(j) = (D(j) - Offset1)./(D(j) + Offset1);
    end
end
switch Verfahren
case 1
    %% Adsorptionsverläufe erstellen
    marker = [1, 5, 9, 13; 4, 8, 12, 16];
    Weich1 = smooth(K, 'lowess');

    titl='Aufzeichnung der Messpunkte';
    figure(1)
    subplot(2,2,[3 4])

    plot(t(:,1),Weich1(:,1),Marker(k,marker(1,m):marker(2,m)), 'LineWidth',2,...
        'MarkerFaceColor',Color(m), 'MarkerEdgeColor',Color(m), 'MarkerSize',6);
    hold all

    figure(2)

    plot(t(:,1),Weich1(:,1),Marker(k,marker(1,m):marker(2,m)), 'LineWidth',2,...
        'MarkerFaceColor',Color(m), 'MarkerEdgeColor',Color(m), 'MarkerSize',6);
    hold all
    leg(end+1)=[ 'Pixel [x,y]: ' num2str(Px(m)) ', ' num2str(Py(m)) ];
case 2
    %% Relative Stromdichte aus den optischen Kontrastwerten berechnen
    Kontrast = smooth(K,21, 'sgolay',1);

    % Fast-Fouriertransformation "FFT" für die zyklische Voltammetrie:
    FFTval = 0.9;

    % Abstand zwischen der Basislinie und den Daten herausfinden
    ofs1 = median(Kontrast(1:ceil(n/100)));

    for i= 1:size(Kontrast,1)
        ofs1(i,:) = ofs1(1,:);
    end

    Kontrast = Kontrast - ofs1;

    % Setzt die Daten auf Basisniveau
    Kontrast = medfilt1(Kontrast,ceil(FFTval.^8 * 10));

    %Transformation "FFT" der optischen Kontrastwerte
    Daten = fft(Kontrast);

    [a b] = meshgrid (1:size(Daten,1),1:size(Daten,1));
    omega = (b(:,1).^0.5);
    Daten = omega.*Daten;

```

```

    %Rücktransformation "IFFT" der modulierten Daten
    Signal = abs(iff(Daten));

    % Offset der Daten nach Transformation herausfinden
    ofs2 = median(Signal(1:ceil(n/100)));

    for i= 1:size(Signal,1)
        ofs2(i,:) = ofs2(1,:);
    end

    Signal = Signal + ofs1 - ofs2;

    Signal = smooth(Signal,11,'sgolay',1);
    Stromdichte = 44.38 * Signal; % Einheit [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ]

    %% Zyklisches Voltammogramm erstellen
    figure(4)

    plot(circshift(flipud(Potential(:,1)),0),smooth(Stromdichte,41,'sgolay',1),...
        'LineWidth',3,'LineStyle','-')
    hold all

    figure(5)

    plot(circshift(flipud(Potential(:,1)),0),smooth(Kontrast(:,1),41,'sgolay',1),...
        'LineWidth',3,'LineStyle','-')
    hold all

    figure(6)

    plot(circshift(flipud(Potential(:,1)),0),smooth(Signal,41,'sgolay',1),...
        'LineWidth',3,'LineStyle','-')
    hold all

    end
end

end

%% Adsorptionsvorgänge & zyklische Voltammetrie plotten

switch Verfahren
    case 1
        % Subplots für die Adsorptionsverläufe erstellen & ausgeben

        F1 = figure(1);
        set(F1,'Color','white')

        S3 = subplot(2,2,[3 4]);
        [ax,l1,l2] = plotyy(t(:,1),K(:,1),t(:,1),OD(:,1));
        set([l1 l2],'LineStyle','none','Marker','none');
        hold off

        y11 = ylim(ax(1));
        y12 = (a6*y11.^6+a5*y11.^5+a4*y11.^4+a3*y11.^3+a2*y11.^2+a1*y11+a0);
        ylim(ax(2),y12)

        grid on
        set(1,'Name',titl,'NumberTitle','off')
        xlabel('Messzeit t [s]','FontSize',12,'FontWeight','demi','FontAngle','normal')
        set([ax(1) ax(2)],'YColor','k','ytickmode','Auto')
        set(get(ax(1),'Ylabel'),'String','Kontrast K [n.E.]','FontSize',12,'FontWeight',...
            'demi','Color','k')
        set(get(ax(2),'Ylabel'),'String','Schichtdicke d_{Thiol} [nm]','FontSize',12,...
            'FontWeight','demi','Color','k')
        title(''), legend(leg,'Location','best')

```



```

S1 = subplot(221);
set(S1,'FontSize',11,'FontWeight','demi','FontAngle','italic')
mesh(A), CLimS1 = get(S1,'CLim');
axis image, view([0 90]), colorbar, axis tight, axis on, grid on
title('Erstes Bild der Serie','FontSize',12,'FontWeight','demi','FontAngle','normal')
xlabel('x [Pixel]','FontSize',12,'FontWeight','demi','FontAngle','normal')
ylabel('y [Pixel]','FontSize',12,'FontWeight','demi','FontAngle','normal')

S2 = subplot(222);
set(S2,'FontSize',11,'FontWeight','demi','FontAngle','italic')
mesh(B), set(S2,'CLim',CLimS1)
axis image, view([0 90]), colorbar, axis tight, axis on, grid on
title('Letztes Bild der Serie','FontSize',12,'FontWeight','demi','FontAngle','normal')
xlabel('x [Pixel]','FontSize',12,'FontWeight','demi','FontAngle','normal')
ylabel('y [Pixel]','FontSize',12,'FontWeight','demi','FontAngle','normal')

F2 = figure(2);

set(F2,'Color','white')
tit2='Adsorptionsverläufe';
[ax,11,12] = plotyy(t(:,1),K(:,1),t(:,1),OD(:,1));
set([11 12], 'LineStyle', 'none', 'Marker', 'none');
hold off

y11 = ylim(ax(1));
y12 = (a6*y11.^6 + a5*y11.^5 + *y11.^4 + a3*y11.^3 + a2*y11.^2 + a1*y11 + a0);
ylim(ax(2),y12)

set(2,'Name',tit2,'NumberTitle','off'), grid on, legend(leg,'Location','best')
xlabel('Messzeit t [s]','FontSize',12,'FontWeight','demi')
set([ax(1) ax(2)], 'YColor', 'k', 'ytickmode', 'Auto')
set(get(ax(1), 'Ylabel'), 'String', 'Kontrast K [n.E.]', 'FontSize',12, 'FontWeight',...
    'demi', 'Color', 'k')
set(get(ax(2), 'Ylabel'), 'String', 'Schichtdicke d_{Thiol} [nm]', 'FontSize',12,...
    'FontWeight', 'demi', 'Color', 'k')

% Subplots für die Oberflächenabbildungen erstellen & ausgeben

F3 = figure(3);
set(F3,'Color','white')

for u = 1 : Messkurven
    A1 = zeros(100,100);          Size = size(A1);

    switch Ort
        case 1
            X1 = linspace(Px(u) - 50, Px(u) + 50, 100);
            Y1 = linspace(Py(u) - 50, Py(u) + 50, 100);
            Pixel1 = 'Pixel';
            Pixel2 = 'Pixel';

        case 2
            % Skalenfaktor für den Mikroskopieaufbau
            SKF = 7.94 * Gamma^(-1.035);

            XX1 = linspace(Size(2)/2, Size(2)/2, Size(2));
            YY1 = linspace(Size(1)/2, Size(1)/2, Size(1));

            X1 = SKF * (0 : 1 : Size(2)-1) - SKF * XX1;
            Y1 = SKF * (0 : 1 : Size(1)-1) - SKF * YY1;

            Pixel1 = 'x [µm]';
            Pixel2 = 'y [µm]';
    end
end

```

```

IP = Interpolation;

for v = 1 : 100
    for w = 1 : 100
        if Interpolation <= 100
            A1(v,w) = A(v + Px(u) - 50, w + Py(u) - 50);
        else
            A1(v,w) = A(v + Px(u) - IP/2 + 10, w + Py(u) - IP/2 + 10);
        end
    end
end

H1 = subplot(Messkurven,2,2 * u - 1);
h1 = mesh(X1,Y1,A1);
CLim1 = get(H1,'CLim');
set(h1,'LineWidth',3,'LineStyle','-')
set(H1,'FontSize',11,'FontWeight','demi','FontAngle','italic')
xlabel(Pixel1,'FontSize',12,'FontWeight','bold','FontAngle','normal','Color','k')
ylabel(Pixel2,'FontSize',12,'FontWeight','bold','FontAngle','normal','Color','k')
zlabel('GW [r.E.]','FontSize',12,'FontWeight','bold','Color','k')
title("Vor Adsorption",'FontSize',13,'FontWeight','bold','FontAngle','oblique')
shading interp, axis image, view([0 90]), grid off, colorbar

H2 = subplot(Messkurven,2,2 * u);
A2 = zeros(100,100);

for v = 1 : 100
    for w = 1 : 100
        if Interpolation <= 100
            A2(v,w) = B(v + Px(u) - 50, w + Py(u) - 50);
        else
            A2(v,w) = B(v + Px(u) - IP/2 + 10, w + Py(u) - IP/2 + 10);
        end
    end
end

h2 = mesh(X1,Y1,A2);
set(H2,'CLim',CLim1,'FontSize',11,'FontWeight','demi','FontAngle','italic')
set(h2,'LineWidth',3,'LineStyle','-');
xlabel(Pixel1,'FontSize',12,'FontWeight','bold','FontAngle','normal','Color','k')
ylabel(Pixel2,'FontSize',12,'FontWeight','bold','FontAngle','normal','Color','k')
zlabel('GW [r.E.]','FontSize',12,'FontWeight','bold','Color','k')
title("Nach Adsorption",'FontSize',13,'FontWeight','bold','FontAngle','oblique')
shading interp, axis image, view ([0 90]), colorbar, hold all
end

case 2

% Zyklisches Voltammogramm ausgeben

F4 = figure(4);
set(F4,'Color','white')
xlabel('Potenzial E vs. AgAgCl [V]','FontSize',12,'FontWeight','bold',...
'FontAngle','oblique')
ylabel('Stromdichte i [r.E.]','FontSize',12,'FontWeight','bold','FontAngle','normal')
title("Ortsaufgelöstes CV",'FontSize',13,'FontWeight','bold','FontAngle','normal')
grid on

```

```
F5 = figure(5);
set(F5,'Color','white')
xlabel('Potenzial E vs. AgAgCl [V]','FontSize',12,'FontWeight','bold',...
'FontAngle','oblique')
ylabel('Optischer Bildkontrast K [n.E.]','FontSize',12,'FontWeight','bold',...
'FontAngle','normal')
title('Kontrastfunktion des CV's','FontSize',13,'FontWeight','bold',...
'FontAngle','normal')
grid on

F6 = figure(6);
set(F6,'Color','white')
xlabel('Potenzial E vs. AgAgCl [V]','FontSize',12,'FontWeight','bold',...
'FontAngle','oblique')
ylabel('CV-Signal  $\varrho$ [r.E.]','FontSize',12,'FontWeight','bold','FontAngle','normal')
title('Ortsaufgelöstes CV','FontSize',13,'FontWeight','bold','FontAngle','normal')
grid on

end

toc
```

## Abbildungsverzeichnis

1	Elektrochemisches Wachstum eines „MOF's“ auf einer Kupferelektrode. . . . .	8
2	Darstellung der orts aufgelösten Stromdichte einer strukturierten Goldelektrode unter Reduktion eines „Ruthenium-Redoxkomplexes“ . . . . .	8
3	Versuchsaufbau zur Messung der orts aufgelösten, elektrochemischen Stromdichte mittels Oberflächenplasmonenresonanz-Mikroskopie ( <i>SPRM</i> ) . . . . .	9
4	Schematische Darstellung eines elektrischen „Dipol-Emitters“ . . . . .	11
5	Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle im Vakuum . . . . .	11
6	Darstellung der dielektrischen Funktion im optischen Resonanzbereich . . . . .	13
7	Dispersionsrelation und Anregungsbedingung eines Oberflächenplasmons . . . . .	15
8	Elektrische Feldstärkeverteilung in der Grenzflächenebene zwischen metallischer- und dielektrischer Dünnschicht . . . . .	16
9	Schematische Darstellung der Einfallsebene einer Lichtwelle und Anregung eines Oberflächenplasmons . . . . .	16
10	Anregung von Oberflächenplasmonen in der „Kretschmann-Konfiguration“ . . . . .	16
11	Dämpfung von Oberflächenplasmonenresonanzen in laterale Ausbreitungsrichtung .	17
12	Elektrische Feldstärke eines optischen Vielschichtsystems ( <i>Transfermatrix</i> ) . . . .	18
13	Monoatomare Adsorption einer fiktiven Teilchenspezies auf spezifischer Oberfläche	21
14	„Lennard-Jones-Potenzial“ für ein geladenes Teilchen im elektrischen Potenzial . . .	22
15	„Lennard-Jones-Potenzial“ für verschiedene Adsorptionsarten . . . . .	23
16	„Langmuir'sche Adsorptionsisotherme“ bei verschiedenen Temperaturen . . . . .	25
17	Adsorptionsrate für unterschiedliche Adsorbaten-Konzentrationen . . . . .	25
18	Dissoziative Chemisorption eines Moleküls mit erforderlicher Aktivierungsenergie . .	29
19	Dissoziative Chemisorption eines Moleküls ohne Aktivierungsenergie . . . . .	29
20	Energetische Beschreibung einer chemischen Reaktion mit aktiviertem Komplex . .	29
21	Darstellung von Redox-Reaktionen an den Elektrodenoberflächen . . . . .	30
22	Stern'sches Doppelschichtmodell bei spezifischer Adsorption geladener Teilchen . .	32
23	Ionenwanderung im Elektrolyten durch Einwirkung eines elektrischen Feldes . . . .	33
24	Physikalische Systeme mit unterschiedlichen Entropiewerten . . . . .	35
25	Schematische Darstellung zur Herleitung der makroskopischen Diffusionsgesetze .	35
26	Darstellung der Quellenlösung für die Diffusionsgleichung . . . . .	37
27	Freie Reaktionsenthalpie für einen Elektronenübergang von der Metallelektrode in die Elektrolytlösung . . . . .	40
28	Strom-Spannungs-Kennlinie für einen durchtrittsgehemmten Ladungstransfer . . . .	41
29	Darstellung charakteristischer Kurvenverläufe einer zyklischen Voltammetrie . . . .	42
30	Elektrisches Stromdichteprofil in unmittelbarer Umgebung des Redoxpotenzials . . .	43
31	Schematische Darstellung zyklischer Voltammogramme einer gelösten Redoxspezies für reversible Elektrodenreaktionen . . . . .	45
32	Verschiebung des Peakpotenzials mit zunehmender Sweep-Rate bei irreversiblen Elektrodenreaktionen . . . . .	46
33	Schematische Darstellung zyklischer Voltammogramme einer gelösten Redoxspezies für irreversible Elektrodenreaktionen . . . . .	46
34	Charakteristische Stromdichtekurven des allgemeinen zyklischen Voltammogramms	47
35	Darstellung der unterschiedlichen Adsorptionsschritte zur Ausbildung einer selbstorganisierten Monoschicht . . . . .	48
36	Schematische Darstellung verschiedener Wechselwirkungen unter den Adsorbaten und mit dem Adsorbens . . . . .	48
37	Spezifische Bindungsenergien des Au(1)-Thiolats auf polykristalliner Goldoberfläche	49
38	Verschiedene Adsorptionsphasen für Alkylthiole auf Goldoberflächen . . . . .	50

39	Strukturformel des Alkylthiols zur Aufzeichnung von Adsorptionskinetiken . . . . .	51
40	Ultraschallbad zur Reinigung von Sensorsubstraten . . . . .	52
41	Verdampfungsanlage zur Sensorbeschichtung . . . . .	52
42	Prinzipdarstellung eines Verdampfungsvorganges für Nanoschichten . . . . .	53
43	Sensorsubstrat mit den aufgedampften Metallschichten . . . . .	53
44	Optischer Strahlengang am rechtwinkligen Koppelprisma . . . . .	54
45	Einfallende Lichtwellen unter verschiedenen äußeren Einstrahlwinkeln . . . . .	54
46	Optisches Setup zur Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie ( <i>SPRS</i> ) . . . . .	54
47	Schema des experimentellen Aufbaus zur Kinetikmessung gegen ein Lösungsmittel . . . . .	55
48	Chemische Messzelle zur Untersuchung von Adsorptionskinetiken . . . . .	56
49	Zeitliche Darstellung eines Adsorptionsvorgangs von Alkylthiolen auf polykristallinen Goldoberflächen . . . . .	58
50	Messprinzip zur Minimumsverfolgung („ <i>Minimum – Tracking</i> “) . . . . .	59
51	Simulation von Reflexionskurven mittels Transfermatrix-Algorithmus ( <i>Winspall 3.1</i> ) . . . . .	63
52	Simulierte Minimumverschiebung für verschiedene Alkylthiol-Schichtdicken . . . . .	64
53	Aufgezeichnete Adsorptionskurven mittels „ <i>Minimutracking</i> “ bei unterschiedlichen Konzentrationen . . . . .	65
54	Simulierte Intensitätsänderung für verschiedene Schichtdicken des Alkylthiols bei konstantem Einstrahlwinkel . . . . .	67
55	Aufzeichnung des Adsorptionsverlaufes durch Intensitätsmessung bei konstantem Einstrahlwinkel . . . . .	68
56	Schematische Darstellung des experimentellen Setups zur Kinetikmessung mittels Oberflächenplasmonenresonanz-Mikroskopie („ <i>Imaging</i> “) . . . . .	69
57	Schematische Veränderung des Graustufenwertes für verschiedene Bild-Indizes . . . . .	70
58	Simulation von Kontrastkurven für unterschiedliche Schichtdicken des Alkylthiols im Bereich des Resonanzminimums . . . . .	71
59	Darstellung der funktionellen Abhängigkeit der Monoschichtdicke von den simulierten Kontrastwerten im Arbeitspunkt . . . . .	71
60	Ortsaufgelöste Adsorptionsvorgänge des Alkylthiols mittels Plasmonenmikroskopie . . . . .	73
61	Charakterisierung einer Adsorptionskinetik an einem spezifischen Oberflächenpunkt mittels Oberflächenplasmonenresonanz-Mikroskopie ( <i>SPRM</i> ) . . . . .	74
62	Scanmessungen gegen die Subphase Ethanol vor und nach der Belegung mit einer Monoschicht des Alkylthiols . . . . .	75
63	Schematische Darstellung der Lichtstreuung an Schichtinhomogenitäten . . . . .	79
64	Charakterisierung der einzelnen Schichtbildungsphasen mittels Minimumtracking . . . . .	80
65	Relative Abweichung der Langmuir'schen Regressionskurve („ <i>Langmuir – Fit</i> “) vom gemessenen Adsorptionsverlauf . . . . .	82
66	Adsorptionsisothermen zur Regression der aufgezeichneten Adsorptionskinetiken . . . . .	83
67	Ortsaufgelöste Aufzeichnung von Intensitätswerten für die Goldoberfläche vor- und nach der Adsorption einer Monolage des Alkylthiols . . . . .	84
68	Gegenüberstellung der Messmodi zur Aufzeichnung von Adsorptionskinetiken . . . . .	85
69	Experimenteller Versuchsaufbaus zur zyklischen Voltammetrie ( <i>CV</i> ) . . . . .	86
70	Entfernung des gelösten Sauerstoffs im Elektrolyten („ <i>Bubbler</i> “) . . . . .	88
71	Polarisation einer metallischen Elektrode in einer Elektrolytlösung aus Redoxpaaren . . . . .	91
72	Schematischer Aufbau einer „Silber/Silberchlorid“ - Referenzelektrode . . . . .	93
73	Umrechnungsskala zwischen den gemessenen Elektrodenpotenzialen und der Normalwasserstoffelektrode ( <i>Ag/AgCl</i> → <i>NHE</i> ) . . . . .	93
74	Zyklische Voltammogramme ( <i>CVs</i> ) einer polykristallinen Goldelektrode bei verschiedenen Potenzialänderungsgeschwindigkeiten („ <i>Sweep – Raten</i> “) . . . . .	94
75	Relative Verschiebung der Peakpotenziale mit zunehmender Sweep-Rate . . . . .	97

76	Darstellung des „Doppelschicht-Bereiches“ einer polykristallinen Goldelektrode . . .	98
77	Elektrisches Ersatzschaltbild zur Aufladung der elektrolytischen Doppelschicht . . .	99
78	Elektrische Kapazität im „Doppelschicht-Bereich“ der polykristallinen Goldelektrode	100
79	Zyklisches Voltammogramm des Hexacyanoferrat(II)-Komplex in wässriger Lösung .	101
80	Zyklische Voltammogramme der gelösten Redoxspezies unter verschiedenen Po- tentialänderungsgeschwindigkeiten („Sweep – Raten“) . . . . .	102
81	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten durch lineare Regression der reversiblen Peakstromstärken gegen die jeweiligen Sweep-Raten . . . . .	103
82	Versuchsaufbau zur Messung der orts aufgelösten Stromdichte mittels Plasmonen- mikroskopie . . . . .	104
83	Optisches Detektionsprinzip bei Ladungsübertragung an der Elektrodengrenzfläche	108
84	Simulierte Reflexionskurven für Redoxreaktionen an der Elektrodengrenzfläche . . .	109
85	Simulierte Kontrastkurven für Redoxreaktionen an der Phasengrenze von Elektrode und Elektrolytlösung . . . . .	109
86	Bestimmung der Empfindlichkeit des optischen Messaufbaus durch Aufzeichnung von elektrochemischen Kalibrierungskurven . . . . .	110
87	Prinzipdarstellung des Strukturierungsprozesses für die Goldelektrode . . . . .	112
88	Hexagonale Struktur eines „TEM-Gitters“ aus der Elektronenmikroskopie . . . . .	112
89	Strukturierung der Elektrodenoberfläche durch Kathodenzerstäubung ( <i>Sputtern</i> ) . .	113
90	Messaufbau zur Aufzeichnung der orts aufgelösten Stromdichte einer zyklischen Voltammetrie mittels optischem SPR-Signal . . . . .	113
91	Zyklisches Voltammogramm der strukturierten Goldelektrode bei elektrochemischer Potentiostatenmessung . . . . .	114
92	Videodatei des optischen Signals für die Goldelektrode während einer zyklischen Voltammetrie . . . . .	114
93	Orts aufgelöste Kontrastkurven und die zugehörigen „CV-Signale“ in schwefelsaurer Elektrolytlösung . . . . .	115
94	Orts aufgelöste Stromdichte für die strukturierte Elektrodenoberfläche in schwefel- saurer Elektrolytlösung . . . . .	116
95	Darstellung der strukturierten Elektrodenoberfläche in Abhängigkeit des angelegten Potentialwertes während der Aufzeichnung eines zyklischen Voltammogramms . . .	117
96	Zyklisches Voltammogramm der strukturierten Goldelektrode bei gelöster Redox- spezies aufgezeichnet mittels Potentiostaten . . . . .	118
97	Videodatei der strukturierten Goldelektrode bei gelöster Redoxspezies und wäh- rend einer zyklischen Voltammetrie . . . . .	118
98	Orts aufgelöste Kontrastkurven des Hexacyanoferrat(II)-Komplexes und die ausge- werteten „CV-Signale“ an entsprechender Oberflächenposition . . . . .	119
99	Orts aufgelöste Stromdichte des gelösten Hexacyanoferrat(II)-Komplexes auf der strukturierten Elektrodenoberfläche . . . . .	120
100	Elektrisches Ersatzschaltbild des elektrochemischen Messaufbaus in einer „Drei- Elektroden-Konfiguration“ . . . . .	121
101	Auswertung von orts aufgelösten zyklischen Voltammogrammen der strukturierten Goldelektrode für die verschiedenen Elektrolytlösungen . . . . .	123
102	Parametereingabe zur Plasmonenscanmessung mittels „Wasplas“ . . . . .	143
103	Aufzeichnung von Scankurven mit der internen Software „Wasplas“ . . . . .	143
104	Eingabe der Simulationsparameter eines Mehrschichtsystems in „Winspall 3.1“ . . .	144
105	Auswertung der Schichtparameter durch Simulation von Reflexionskurven mittels „Winspall 3.1“ . . . . .	144

**Tabellenverzeichnis**

1	Prozessparameter für einen Bedampfungsvorgang mit metallischen Dünnschichten	53
2	Schichtparameter zur Simulation von Reflexionskurven mit einem „Transfermatrix-Algorithmus“ ( <i>Software : Winspill 3.1</i> )	62
3	Ergebnisse der Kinetikmessung mittels „Minimumtracking“ ( <i>SPRS</i> )	64
4	Ergebnisse der Kinetikmessung mittels Intensitätsaufzeichnung unter konstantem Einstrahlwinkel ( <i>SPRS</i> )	67
5	Ergebnisse der Kinetikmessung mittels Plasmonenmikroskopie ( <i>SPRM</i> )	74
6	Bestimmung der optischen Schichtparameter aus vorhandenen Scanmessungen des adsorbierten Schichtsystems gegen die Subphase „Ethanol“	77
7	Übereinstimmung der verschiedenen Adsorptionsphasen mit dem „Langmuir’schen Adsorptionsmodell“	80
8	Charakterisierung der verschiedenen Messmodi basierend auf dem physikalischen Effekt der Oberflächenplasmonenresonanz ( <i>SPR</i> )	84
9	Physikalische- und chemische Zusammenhänge der zyklischen Voltammogramme einer polykristallinen Goldelektrode	96
10	Berechnung des Elektrodenpotenzials mittels „Sweep-Rate“ und dem Zeitverlauf eines zyklischen Voltammogramms ( <i>CV</i> )	106
11	Optische- und elektrochemische Kenngrößen zur Aufzeichnung von ortsaufgelösten zyklischen Voltammogrammen der strukturierten Goldelektrode in schwefelsaurer Elektrolytlösung mittels Plasmonenmikroskopie ( <i>SPRM</i> )	114
12	Optische- und elektrochemische Kenngrößen zur Aufzeichnung von ortsaufgelösten zyklischen Voltammogrammen der strukturierten Goldelektrode mittels Plasmonenmikroskopie ( <i>SPRM</i> ) unter gelösten Hexacyanoferrat(II)-Komplexen	118

## Literatur

- [1] AMELOOT, Rob ; STAPPERS, Linda ; FRANSAER, Jan ; ALAERTS, Luc ; SELS, Bert F. ; VOS, Dirk E. D.: Patterned Growth of Metal-Organic Framework Coatings by Electrochemical Synthesis. In: *Chem. Mater.* 21 (2009), S. 2580–2582
- [2] CARDENAS-LIZANA, Fernando ; KEANE, Mark A.: The development of gold catalysts for use in hydrogenations reactions. In: *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* 48 (2013), Nr. 2, S. 543–564
- [3] ANGERSTEIN, H. ; CONWAY, B. E. ; HAMELIN, A. ; STOICOVICIU, L.: ELEMENTARY STEPS OF ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF SINGLE-CRYSTAL PLANES OF Au-I. CHEMICAL BASIS OF PROCESSES INVOLVING GEOMETRY OF ANIONS AND THE ELECTRODE SURFACES. In: *Electrochimica Acta* 31 (1986), Nr. 8, S. 1051–1061
- [4] HAMELIN, A.: Cyclic voltammetry at gold single-crystal surfaces. Part 1. Behaviour at low-index faces. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 407 (1996), S. 1–11
- [5] SHAN, Xiaonan ; PATEL, Urmez ; WANG, Shaopeng ; IGLESIAS, Rodrigo ; TAO, Nongjian: Imaging Local Electrochemical Current via Surface Plasmon Resonance. In: *SCIENCE* 327 (2010), März, Nr. 12, S. 1363 – 1366
- [6] WAIN, Andrew J. ; POLLARD, Andrew J. ; RICHTER, Christoph: High-Resolution Electrochemical and Topographical Imaging Using Batch-Fabricated Cantilever Probes. In: *Analytical Chemistry* 86 (2014), Nr. 10, S. 5143–5149
- [7] WATANABE, H. ; VELMURUGAN, J. ; MIRKIN, M. ; SVIRSKY, M. A. ; LALWANI, A. K. ; LLINAS, R. R.: Scanning electrochemical microscopy as a novel proximity sensor for atraumatic cochlear implant insertion. In: *IEEE transactions on bio-medical engineering* 61 (2014), Nr. 6, S. 1822–1832
- [8] SHAN, Xiaonan ; WANG, Shaopeng ; WANG, Wei ; TAO, Nongjian: Plasmonic-Based Imaging of Local Square Wave Voltammetry. In: *Anal. Chem.* 83 (2011), Juli, S. 7394–7399
- [9] ROTHENHÄUSLER, B. ; KNOLL, W.: Surface-plasmon-microscopy. In: *Nature* 332 (1988), April, S. 615–617
- [10] KNOLL, W.: INTERFACES AND THIN FILMS AS SEEN BY BOUND ELECTROMAGNETIC WAVES. In: *Annu. Rev. Phys. Chem.* 49 (1998), S. 569–638
- [11] KAMBHAMPATI, Dev K. ; KNOLL, Wolfgang: Surface-plasmon optical techniques. In: *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 4 (1999), August, Nr. 4, S. 273–280
- [12] CHADWICK, B. ; GAL, M.: A hydrogen sensor based on the optical generation of surface plasmons in a palladium alloy. In: *Applied Surface Science* 68 (1993), S. 135–138
- [13] LAMBECK, P. V.: Integrated opto-chemical sensors. In: *Sensors and Actuators B* 8 (1992), S. 103–116
- [14] LIGAJ, M. ; TICHONIUK, M. ; GWIZDOWSKA, D. ; FILIPIAK, M.: Elektrochemical DNA biosensor for the detection of pathogenic bacteria *Aeromonas hydrophila*. In: *Electrochimica Acta* 128 (2014), Nr. SI, S. 67–74
- [15] LEE, Min H. ; KIM, Jung W. ; LEE, Yeon C.: Fullerene-porphyrin-ferrocene triad self-assembled monolayers (SAMs) for photovoltaic applications. In: *Journal of Organometallic Chemistry* 761 (2014), S. 20–27



- [16] VAISOCHEROVA, Hana ; SEVCU, Veronika ; ADAM, Pavel ; SPACKOVA, Barbora u. a.: Functionalized ultra-low fouling carboxy- and hydroxy-functional surface platforms: functionalization capacity, biorecognition capability and resistance to fouling from undiluted biological media. In: *Biosensors and Bioelectronics* 51 (2014), S. 150–157
- [17] SALEH, Bahaa E. A. ; TEICH, Malvin C.: *Grundlagen der Photonik*. WILEY-VCH, 2010 (2. Auflage)
- [18] PFAFF, Dipl. Ing. T.: Skript zur Vorlesung: Optik evaneszenter Felder. (2010/11), S. 24–53. – »unveröffentlicht«
- [19] FOUCKHARDT, H.: *Halbleiterlaser unter Verwendung Fourier-optischer Methoden*. Vieweg + Teubner, 2011 (1. Auflage)
- [20] ZINTH, W. ; ZINTH, U.: *Optik - Lichtstrahlen-Wellen-Photonen*. Oldenbourg Verlag, 2010 (3. Auflage)
- [21] MÜLLER, A.: *Herstellung und Untersuchung laseresorbierter Nanographenschichten*, Hochschule RheinMain, Rüsselsheim, Master-Thesis, Juli 2012
- [22] HUKLINGER, Siegfried: *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 2009 (2. Auflage)
- [23] SARID, D. ; CHALLENGER, W.: *Modern Introduction to Surface Plasmons*. CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 2010 (1. Auflage)
- [24] PODGORSET, R.: *Diffusionsinduzierte Brechungsindexänderungen in Polymerfilmen als Funktionsprinzip optischer Chemosensoren*, Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule-Duisburg, Diss., 1999
- [25] ATKINS, Peter W. ; PAULA, Julio de: *Physikalische Chemie*. WILEY-VCH, 2006 (4. Auflage)
- [26] HORN, N. ; KREITER, M.: Plasmon Spectroscopy: Methods, Pitfalls and How to Avoid Them. In: *Plasmonics* 5 (2010), S. 331–345
- [27] STETTNER: *Self assembled monolayer formation of alkanethiols on gold*, Technische Universität Graz, Diss.
- [28] MORTIMER, Charles E. ; MÜLLER, Ulrich: *Chemie*. Thieme, 2003 (8. Auflage)
- [29] IMAE, Toyoko (Hrsg.): *INTERFACE SCIENCE AND TECHNOLOGY*. Bd. 14: *Advanced Chemistry of Monolayers at Interfaces*. ACADEMIC PRESS, 2007
- [30] WEDLER, Gerd ; HANS-JOACHIM-FREUND: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. WILEY-VCH, 2012 (6. Auflage)
- [31] HAMANN, Carl H. ; VIELSTICH, Wolf: *Elektrochemie*. WILEY-VCH, 2005 (4. Auflage)
- [32] HUNGERBÜHLER, Norbert: *Einführung in Partielle Differentialgleichungen*. vdf Hochschulverlag AG, 2011 (2. Auflage)
- [33] SCHACH, Denise: *Oberflächenverstärkte Resonanz-Raman-Spektroskopie und Elektrochemie an Hämproteinen*, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, Diplomarbeit, März 2009
- [34] GILEADI, Elizier: *Physical Electrochemistry*. WILEY-VCH, 2012 (3. Auflage)
- [35] PORTER, Marc D. ; BRIGHT, Thomas B. ; ALLARA, David L. ; CHIDSEY, Christopher E. D.: Spontaneously Organized Molecular Assemblies. In: *Am. Chem. Soc.* 109 (1987), S. 3559–3568

- [36] TOSATTI, Samuele: *Selbstorganisierte Monoschichten (SAM) von Alkanthiolen auf Goldoberflächen mit hoher spezifischer Oberfläche*, ETH Zürich, Diplomarbeit, Juni 1999
- [37] KOHNERT, Jens: *Synthese und Untersuchung neuartiger chinoider und aromatischer Thiole mit konjugiertem pi-System zur Selbstorganisation von Monoschichten auf Metallen*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Dissertation, 2002
- [38] VALET, Oliver: *Bildung und Eigenschaften von 2,3-Dimercaptopropansulfonat-Schichten auf Gold (111)*, Freie Universität Berlin, Dissertation, Januar 2000. [http://www.diss.fu-berlin.de/diss/receive/FUDISS\\_thesis\\_000000000329](http://www.diss.fu-berlin.de/diss/receive/FUDISS_thesis_000000000329)
- [39] CHEN, T. H. u. a.: cell patterning/ spreading studies. In: *Science* 276 (1997), S. 1425
- [40] MRKSICH, Milan ; WHITESIDES, George M.: SPR experiments. In: *Ann. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* 25 (1996), S. 55
- [41] SCHAEFERLING u. a.: protein microarrays. In: *Electrophoresis* 23 (2002), S. 3097
- [42] PROCHIMIA: *Compounds for Surface Chemistry, Nanoparticles, Custom Synthesis, Modification*. [www.prochimia.com](http://www.prochimia.com)
- [43] ZIMMERMANN, Christian: Oberflächenplasmonenresonanz-Mikroskopie / Max-Planck-Institut für Polymerforschung. Hochschule RheinMain, November 2013. – Forschungsbericht. – »unveröffentlicht«
- [44] ASPNES, David E.: Optical-properties of thin-films. In: *Thin Solid Films* 89 (1982), Nr. 3, S. 249–262
- [45] COMPTON, Richard G. ; SANDERS, Giles H. W.: *Electrode Potentials*. Oxford Science Publications, 1996
- [46] BUTT, Hans J. ; GRAF, Karlheinz ; KAPPL, Michael: *Physics and Chemistry of Interfaces*. WILEY-VCH, 2003 (1). – Physics Textbook
- [47] WANG, W. ; FOLEY, K. ; SHAN, X. ; WANG, S. ; EATON, S. ; NAGARAJ, V. ; WIKTOR, P. ; PATEL, U. ; TAO, N.: Single cells and intracellular processes studied by a plasmonic-based electrochemical impedance microscopy. In: *nature chemistry* 3 (2011), März, S. 249–255
- [48] EROGLU, Elif ; YAPICI, Sinan: Some Transport Properties of Potassium Ferri/Ferro-Cyanide Solutions in a Wide Range of Schmidt Numbers. In: *JOURNAL OF CHEMICAL & ENGINEERING DATA* 56 (2011), Nr. 8, S. 3312–3317
- [49] SCHELLER, Andreas: *Wasplas-Software für Plasmonenresonanz-Spektroskopie / Max-Planck-Institut für Polymerforschung*. April 2003. – » unveröffentlicht «
- [50] WORM, Jürgen: *Winspall-Software für Plasmonenresonanz-Spektroskopie / Max-Planck-Institut für Polymerforschung*. November 2006. – » unveröffentlicht «

# *Lebenslauf*

---

## ■ **Persönliche Daten**

Geburtsdatum: 03. Juni 1985  
Geburtsort: Mainz  
Familienstand: ledig  
Staatsangehörigkeit: Deutsch

## ■ **Schulischer Werdegang**

1991 - 1995 Grundschole Erbes-Büdesheim, 55234 Erbes-Büdesheim  
1995 - 1998 Elisabeth-Langgässer-Gymnasium, 55232 Alzey  
1998 - 2002 Realschole Alzey, 55232 Alzey  
2006 - 2008 Duale Berufsoberschole Alzey, 55232 Alzey  
seit 01.10.2010 Studium „Physikalische Technik“  
Hochschule RheinMain, 65428 Rüsselsheim

## ■ **Ausbildung**

01.09.2003 - 19.01.2007 Kfz-Mechatroniker  
Adam Opel AG, 65428 Rüsselsheim

## ■ **Beruflicher Werdegang**

20.01.2007 - 31.03.2010 Anstellung als Kfz-Mechatroniker  
Randstad Worknet GmbH, 65428 Rüsselsheim  
seit 01.04.2010 Anstellung als Kfz-Mechatroniker  
Adam Opel GmbH, 65428 Rüsselsheim  
seit 01.10.2010 Freistellung zum Studium „Physikalische Technik“  
Hochschule RheinMain, 65428 Rüsselsheim  
seit 01.12.2013 Anstellung als wissenschaftliche Hilfskraft  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung, 55128 Mainz

## ■ **Sprachkenntnisse**

Deutsch	(Muttersprache)
Englisch	(gut in Wort und Schrift)
Französisch	(Grundkenntnisse)

## ■ **EDV-Kenntnisse**

Microsoft Office Word	(sehr gute Kenntnisse)
Microsoft Office Excel	(sehr gute Kenntnisse)
Microsoft Office Power-Point	(sehr gute Kenntnisse)
MathWorks-Matlab	(gute Kenntnisse)
Miktex-Latex	(sehr gute Kenntnisse)
Solid Works	(gute Kenntnisse)
LabView	(gute Kenntnisse)

## ■ **Praktika**

Juni 2001	Berufspraktikum bei der Adam Opel AG, 65428 Rüsselsheim (14 Tage)
018.08.2013 - 30.11.2013	Berufspraktisches Semester Max-Planck-Institut für Polymerforschung, 55128 Mainz

## ■ **Interessen**

Leichtathletik, Skifahren, Snowboarden, Mathematik

Erbes-Büdesheim, 19. Juni 2014

---

Christian Zimmermann