

Auswirkung der Chemisorption von Organothiolaten auf den  
elektrischen Widerstand dünner Goldfilme

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Chemie, Biochemie und Pharmazie  
der Johann Wolfgang Goethe - Universität  
in Frankfurt am Main

von  
Kathrin Barbe  
aus Korbach

Frankfurt 2018

vom Fachbereich Chemie, Biochemie und Pharmazie der

Johann Wolfgang Goethe - Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Clemens Glaubitz

Gutachter: (1) Prof. Dr. Andreas Terfort

(2) Prof. Dr. Michael Huth

Datum der Disputation: 15.10.2019





# Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei den vielen Personen bedanken, ohne die das Gelingen dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre:

Zunächst gilt mein Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Andreas Terfort für das interessante und anspruchsvolle Thema, das Vertrauen in meine Arbeit und die schier endlose Geduld.

An Dr. Martin Kind geht mein Dank für die vielen Stunden fruchtbarer Diskussion und die Freundschaft, die sich darüber entwickelt hat, sowie das Lektorat dieser Arbeit.

Bei meinen Studenten Annemarie Schreeb, Oksana Sizhuk, Dr. Theresa Schmidt (geb. Weber), Marijana Pejic, Pit Moebus, Annemarie Reinhardt, Manuela Frenzel, Florian Müller, Robert Brilmayer, Florian Bourdeaux und Michael Gärtner möchte ich mich für die vielen Stunden der Arbeit in meinem Labor bedanken.

Weiterhin bedanke ich mich bei den aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitskreise Prof. Terfort und Prof. Auner für die gute Arbeitsatmosphäre: Hannelore Bovermann-Naumann, Dr. Nino Papukashvili, Dr. Heidi Thomas, Dr. Konstantin Grenader, Dr. Jinliang Zhuang, Sangeetha Pethurai, Christian Schuch, Robert Heide, Alix Tröster, Dr. Christoph Partes, Dr. Theresa Schmidt (geb. Weber), Dr. Britta Kämpken, Dr. Anna Schnurr, Dr. Zibin Zhang, Gordon Keitl, Dr. Xiujun Yu, Claudia Rittmeyer, Thaleia Vavaleskou, Christina Schulze, Dr. Matthias Füser, Dr. Sebastian Schneider, Julian Scherr, Prof. Dr. Norbert Auner, Dr. Larissa Zherlitsyna, Dr. Matthias Berger und Dr. Felix Neumeyer. Insbesondere geht mein Dank an Dr. Markus Brunnbauer, Dr. Tobias Winkler, Dr. Simone Krakert, Dr. Tarek Abu-Husein und John Dauselt für die Synthese einiger von mir untersuchter Verbindungen, an Dr. Björn Schüpbach für die Unterstützung bei den wenigen eigenen Synthesen meiner Arbeit und die ausgesprochen gute Freundschaft und an meinen Laborpartner Dr. Frederic Farr für die gute Zusammenarbeit.

Bei Roland Sachser möchte ich mich für seine Hilfe bei der Ansteuerung des Multimeters bedanken.

Zudem geht mein Dank an Prof. Dr. Roskos für die Erlaubnis zur Nutzung des Reinraumes sowie an Marcus Abt und Bernhard Klug für die Unterstützung bei der Nutzung der dortigen Geräte.

An Dr. Bernd Wolf geht mein Dank für die Möglichkeit zur Nutzung der Geräte zur Messung der Diffusionskoeffizienten.

Bei Prof. Dr. em. Günter von Kiedrowski möchte ich mich für die kurze Aufnahme als Gast in seinem Arbeitskreis und die Ausführungen zur Kinetik heterogener Reaktionen bedanken.

Weiterhin gilt mein Dank den glastechnischen Werkstätten der Universität Frankfurt, ohne die die Apparatur mit Diaphragma zur Verfolgung des Abscheidungskinetik leichtflüchtiger Verbindungen nicht entstanden wäre. In diesem Zuge gilt mein Dank auch der Alcan Deutschland GmbH, die so freundlich war, das Material für die Diaphragmen zur Verfügung zu stellen.

Bei der Beilsteinstiftung möchte ich mich für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit bedanken.

Zuletzt geht mein Dank an meine Familie: An meine Eltern, die während der Fertigstellung dieser Arbeit meine Tochter Ida gehütet haben, und an meinen Partner, der bereit war, in dieser Zeit den Haushalt zu übernehmen und Wochen ohne mich und Ida zu verbringen.

Vielen Dank!





# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>v</b>
<b>1. Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretischer Hintergrund</b>	<b>7</b>
2.1. Die Struktur monomolekularer Schichten von Organothiolen auf Gold	7
2.1.1. Selbstanordnende Monoschichten	7
2.1.2. Die Goldoberfläche	11
2.1.3. n-Alkanthiole auf Gold(111)	13
2.1.4. Steife Systeme: <i>p</i> -Oligophenylthiole auf Gold(111)	21
2.1.5. Oligophenylalkanthiole auf Gold(111)	26
2.1.6. Anthracen-2-alkanthiole auf Gold(111)	29
2.1.7. Oligoethylenglycol-terminierte Alkanthiole auf Gold(111)	30
2.1.8. 1-Adamantanthiolat-SAMs auf Gold(111)	32
2.1.9. Triptycenthiolat auf Gold(111)	35
2.2. Adsorption an festen Oberflächen	37
2.2.1. Einleitende Anmerkungen	37
2.2.2. Physisorption und Chemisorption	37
2.2.3. Adsorption und Desorption im Gleichgewicht	40
2.2.4. Die Adsorption von Organothiolen auf Gold(111)	43
2.2.5. Die Adsorption von Organothioacetaten auf Gold(111)	45
2.3. Kinetik der Adsorption an Oberflächen	47
2.3.1. Nicht-dissoziative <i>Langmuir</i> -Adsorption	47
2.3.2. Alternative Adsorptionsmodelle	54
2.3.3. Adsorption mit Ausschlussmuster	61
2.3.4. Die Rolle der Diffusion während heterogener Reaktionen	68
<b>3. Methoden</b>	<b>77</b>
3.1. Analytische Methoden	77
3.1.1. Ellipsometrie	77
3.1.2. Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie	82
3.1.3. Widerstandmessung an Metallfilmen	87
3.1.4. Bestimmung von Diffusionskoeffizienten	99

3.2. Technische Verfahren . . . . .	104
3.2.1. Physikalische Gasphasenabscheidung . . . . .	104
3.2.2. Reinigung von Oberflächen . . . . .	106
3.2.3. Mikrokontaktdrucken . . . . .	108
3.2.4. Entwicklung gedruckter Strukturen auf Goldoberflächen . . . . .	110
3.2.5. Photolithographie zur Herstellung von Abgussvorlagen . . . . .	112
3.2.6. Reinigung von Ethanol zur Abscheidung selbstanordnender Mo- noschichten . . . . .	114
<b>4. Experimenteller Teil</b>	<b>117</b>
4.1. Widerstandsmessungen an dünnen Goldfilmen . . . . .	117
4.1.1. Messaufbau . . . . .	117
4.1.2. In situ-Verfahren ohne Diaphragma . . . . .	119
4.1.3. In situ-Verfahren mit Diaphragma . . . . .	120
4.1.4. Ex situ-Verfahren . . . . .	121
4.1.5. Parallele Messung des Widerstands und der Oberflächenplasmonen- resonanz (SPR) . . . . .	121
4.1.6. Reinigung der verwendeten Glasgeräte . . . . .	123
4.1.7. Verwendete Adsorptive . . . . .	123
4.2. Aufbereitung von Messdaten . . . . .	125
4.2.1. Bestimmung von $R_0$ und $R_\infty$ . . . . .	125
4.2.2. Bestimmung von $I_0$ und $I_\infty$ . . . . .	125
4.2.3. Reduktion der Datensätze für numerische Berechnungen . . . . .	126
4.3. Berechnungen . . . . .	126
4.3.1. Anpassung kinetischer Modelle an Adsorptionskurven . . . . .	126
4.3.2. Monte-Carlo-Simulation ohne Platzwechsel . . . . .	126
4.3.3. Monte-Carlo-Simulation mit Platzwechsel . . . . .	127
4.4. Mikrosystemtechnik . . . . .	127
4.4.1. Herstellung von Goldsubstraten durch Elektronenstrahlverdamp- fung . . . . .	127
4.4.2. Reinigung von Goldoberflächen und Widerstandssensoren durch Wasserstoffplasma . . . . .	129
4.4.3. Herstellung von PDMS-Stempeln für das Mikrokontaktdrucken . . . . .	129
4.4.4. Herstellung von PDMS-Flusszellen für SPR-Experimente . . . . .	130
4.4.5. Mikrokontaktdrucken zur Herstellung von Widerstandssensoren . . . . .	130

4.4.6. Nasschemisches Ätzen von Gold- und Chromschichten . . . . .	131
4.4.7. Elektrochemische Abscheidung von Gold . . . . .	132
4.5. Analytik . . . . .	132
4.5.1. Ellipsometrie . . . . .	132
4.5.2. Bestimmung von Diffusionskoeffizienten mit dem Schlierenverfahren . . . . .	133
4.5.3. Brechungsindices . . . . .	136
4.5.4. NMR-Spektroskopie . . . . .	136
4.5.5. IR-Spektroskopie . . . . .	136
4.5.6. Massenspektrometrie . . . . .	137
4.5.7. Elementaranalyse . . . . .	137
4.6. Synthesen und Aufreinigungsverfahren . . . . .	137
4.6.1. Reinigung von Ethanol durch matrix-stabilisierte Goldnanopartikel	137
4.6.2. Herstellung matrix-stabilerter Goldnanopartikel . . . . .	137
4.6.3. Darstellung von Tetrachloridogoldsäure . . . . .	138
4.6.4. Adamantan-1-thiol . . . . .	138
4.6.5. Adamantan-1-sulfinsäuremethylester . . . . .	139
4.6.6. Adamantan-1-sulfinsäurechlorid . . . . .	139
4.6.7. [1,1',4',1'']-Terphenyl-4-thiol . . . . .	140
4.6.8. ([1,1',4',1'']-Terphenyl-4-thio)triisopropylsilan . . . . .	140
<b>5. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>143</b>
5.1. Charakterisierung des Sensorsystems . . . . .	143
5.2. Einfluss der Adsorbatstruktur auf die Widerstandsänderung . . . . .	150
5.2.1. Normierung der Signalstärken . . . . .	150
5.2.2. Vergleich von in situ- und ex situ-Methode . . . . .	152
5.2.3. Signalstärken von Alkanthiolat-SAMs . . . . .	155
5.2.4. Signalstärken weiterer aliphatischer SAMs . . . . .	158
5.2.5. Signalstärken von SAMs mit aromatischen Kopfgruppen . . . . .	159
5.2.6. Variation von Adsorptiv und Temperatur bei der Abscheidung von <i>p</i> -Terphenyl-4-ethanthiolat-SAMs . . . . .	167
5.3. Die Bildungskinetik selbst-anordnender Monoschichten . . . . .	170
5.3.1. Messaufbau für in situ-Messungen mit Diaphragma . . . . .	170
5.3.2. Die Konzentrationsabhängigkeit der Adsorption . . . . .	171
5.3.3. Die Temperaturabhängigkeit der Adsorption . . . . .	184

5.3.4. Partielle Diffusionskontrolle der Adsorption . . . . .	187
5.4. Mathematische Modelle zur Beschreibung der Messergebnisse . . . . .	191
5.4.1. Einleitende Bemerkungen . . . . .	191
5.4.2. Aufbereitung der Datensätze . . . . .	192
5.4.3. Langmuir-Adsorption erster Ordnung . . . . .	194
5.4.4. Umordnungslimitierte Langmuir-Adsorption erster Ordnung . .	201
5.4.5. Diffusionslimitierte Modelle . . . . .	205
5.4.6. Adsorption unter Annahme von Wechselwirkungen zwischen den Adsorbateilchen . . . . .	218
5.4.7. Adsorption mit Ausschlussmuster . . . . .	230
5.4.8. Zusammenfassung der Adsorptionsmodelle . . . . .	253
<b>6. Ausblick</b>	<b>257</b>
<b>7. Zusammenfassung</b>	<b>259</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>261</b>
A.1. Spektren . . . . .	261
A.2. Tabellen . . . . .	271
A.3. Ausgleichsfunktionen . . . . .	271
A.4. Zeitkurven der Korrelationsexperimente . . . . .	273
A.5. Quelltext . . . . .	276
<b>Literatur</b>	<b>309</b>

# Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl
AdaSH	Adamantanthiol
AFM	Rasterkraftmikroskopie Atomic Force Microscopy
ALD	Atomlagenabscheidung Atomic Layer Deposition
Ant-0	Anthracen-2-thiolat
Ant-0SH	Anthracen-2-thiol
Ant-n	Anthracen-2-alkanthiolat (n = Anzahl der Methylenheiten)
Ant-nSH	Anthracen-2-alkanthiol (n = Anzahl der Methylenheiten)
Au-NP	Gold-Nanopartikel
BDF	Backward Differentiation Formula
BP0	<i>p</i> -Biphenylthiolat
BP0SH	<i>p</i> -Biphenylthiol
C <sub>n</sub>	Alkanthiolat (n = Anzahl der C-Atome)
C <sub>n</sub> SH	Alkanthiol (n = Anzahl der C-Atome)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DGL	Differentialgleichung
DMF	Dimethylformamid
DMM	Digitalmultimeter
dppf	1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
EG	Ethylenglycol
EI	Elektronenstoßionisation
EtOH	Ethanol
ExPMC	Ausschlussmuster-Monte-Carlo exclusion pattern Monte-Carlo
ExPMCT	Ausschlussmuster-Monte-Carlo-Platzwechsel exclusion pattern Monte-Carlo transposition
GIXRD	Röntgenbeugung bei streifendem Einfall Grazing Incidence X-Ray Diffraction
GPIB	General-Purpose Interface Bus
HAS	Heliumatom Beugung Helium Atom Scattering

HDT	Hexadecanthiol
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital Highest Occupied Molecular Orbital
HREELS	Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie High-resolution electron energy loss spectroscopy
HSC11EG6OH	11-Mercaptoundecyl-hexaethylenglycol
IRRAS	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
LAN	Local Area Network
LB	Langmuir-Blodgett
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen Low-Energy Electron Diffraction
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital Lowest unoccupied molecular orbital
MC	Monte-Carlo
$\mu$ -CP	Mikrokontaktdrucken Micro-Contact Printing
MeBPn	<i>p</i> -Methylbiphenylalkanthiolat (n = Anzahl der Methylenheiten)
MD	Moleküldynamik
MeBP0	<i>p</i> -Methylbiphenylthiolat
MEIS	Beugung von Ionen mittlerer Energie Medium Energy Ion Scattering
MeTP0	<i>p</i> -Methylterphenylthiolat
ML	Monolage
MUDA	Mercaptoundecansäure
NEXAFS	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Feinstruktur Near Edge X-ray Absorption Fine-Structure
NIXSW	Near Incidence X-ray Standing Waves
NMR	Kernspinresonanz Nuclear Magnetic Resonance
NNN	Übernächster Nachbar Next Nearest Neighbor
OEG	Oligoethylenglycol
OFET	Organischer Feldeffekttransistor
OLED	Organische lichtemittierende Diode
OPV	Organische Photovoltaik

---

PDMS	Polydimethylsiloxan
PEG	Polyethylenglycol
PC	Personal Computer
PCI	Peripheral Component Interconnect
PhSH	Thiophenol
PhS	Phenylthiolat
QCM	Quarzkristall-Mikrowaage Quartz Crystal Microbalance
RS-232	Recommended Standard 232
SAM	Selbstanordnende Monoschicht
SA-PD	Scanned-Angle Photoelectron Diffraction
SAW	Akustische Oberflächenwelle Surface Acoustic Wave
SEIRAS	Oberflächenverstärkte Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie Surface-Enhanced-Infrared-Reflection-Absorption-Spectroscopy
SE-PD	Scanned-Energy Photoelectron Diffraction
SFG	Summenfrequenzerzeugung Sum Frequency Generation
SHG	Frequenzverdoppelung Second Harmonic Generation
SPR	Oberflächenplasmonenresonanz Surface Plasmon Resonance
STM	Rastertunnelmikroskopie Scanning Tunneling Microscopy
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TDS	Thermische Desorptionsspektroskopie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
TP0	<i>p</i> -Terphenyl-4-thiolat
TP0SH	<i>p</i> -Terphenyl-4-thiol
TP <sub>n</sub>	<i>p</i> -Terphenyl-4-alkanthiolat (n = Anzahl der Methylenheiten)
TP <sub>n</sub> SH	<i>p</i> -Terphenyl-4-alkanthiol (n = Anzahl der Methylenheiten)
TP2SAc	<i>p</i> -Terphenyl-4-ethanthioacetat
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie X-ray Photoelectron Spectroscopy



# 1. Einleitung und Motivation

Ein großer Teil der heutigen Technologie basiert auf Prozessen, die an Oberflächen ablaufen oder zur Modifizierung von Oberflächen dienen. Diese lassen sich grob in oberflächenkatalytische, Trenn- und oberflächenstrukturierende Verfahren unterteilen. Beispiele für die erste Gruppe sind die Reinigung von Abgasen im Automobilbereich oder die großtechnische Synthese von Ammoniak zur Düngemittelproduktion. Zu den technisch wichtigsten Trennverfahren zählen die Gas- und Flüssigchromatographie und die Lufttrocknung, die alle auf der Adsorption eines Stoffes an funktionalisierten Oberflächen beruhen. Die Strukturierung von Oberflächen, zum Beispiel durch Ätzverfahren oder die Abscheidung anorganischer Schichten, ist wichtig bei der Herstellung von Mikroelektronik. Mit einem Weltmarktvolumen von über 400 Mrd. US-Dollar in 2017<sup>[1]</sup> besteht darin ein bedeutender Wirtschaftsfaktor. Schichten halbleitender organischer Moleküle dienen als Bestandteil organischer Elektronik, wie organischer Feldeffekttransistoren (OFETs), organischer lichtemittierender Dioden (OLEDs) oder organischer Photovoltaik (OPV). Diese haben sich seit den 1990er Jahren aus einem Nischenprodukt zu einem Wirtschaftsfaktor mit einem Umsatzvolumen von 27 Mrd. US-Dollar in 2016 entwickelt.<sup>[2]</sup> Analog zur Entwicklung in der klassischen Halbleiterindustrie ist auch im Bereich der organischen Elektronik eine Leistungssteigerung durch eine fortschreitende Miniaturisierung der Bauelemente zu erwarten. Durch eine Funktionalisierung unterhalb der organischen Schichten kann deren Haftung verbessert und es können noch geringere Schichtdicken realisiert werden.

Eine vielversprechende Methode zur Funktionalisierung unterschiedlichster Oberflächen mit organischen Molekülen sind selbst-anordnende Monoschichten (SAMs). Das sind monomolekulare Schichten organischer Moleküle auf Oberflächen, die aus einem organischen Rest, der das molekulare Rückgrat bildet, und einer sogenannten Ankergruppe bestehen. Über die Ankergruppe gehen die Moleküle eine chemische Bindung zu der Substratoberfläche ein. Damit sich eine Monolage ausbilden kann, müssen Substrat und Ankergruppe zueinander passen. So können Ankergruppen, die „weiche“ Donor-Atome wie S, Se oder Te enthalten, gut auf den „weichen“ Übergangsmetallen wie Ag, Au oder Pt adsorbieren. Oxidische Oberflächen und auch sauerstoffhaltige Polymere können hingegen durch die starke Si-O-Si-Bindung meist gut mit Organochlorsilanen funktionalisiert werden.<sup>[3]</sup>

Über die bis heute wichtigste Kombination von Organothiolen auf Goldoberflächen wurde das erste Mal 1983 von *Nuzzo* und *Allara*<sup>[4]</sup> berichtet. Die Thiolat-Funktion fungiert als Donorgruppe und bildet eine kovalente Bindung zu der durch das Adsorbat oxidierten Goldoberfläche aus. Die organischen Reste helfen bei der Selbstorganisation einer SAM. Sie gehen Wechselwirkungen mit Nachbarmolekülen ein und gewährleisten damit zusammen mit der Wechselwirkung zwischen der Ankergruppe und dem Substrat eine hohe Ordnung der Monolage, die nach der vollständigen Ausbildung einen zweidimensionalen kristallinen Zustand erreicht. In der dicht gepackten Monolage weisen die organischen Reste von der Oberfläche weg. Sie bilden eine neue Oberfläche mit Eigenschaften, die sich von denen der Substratoberfläche unterscheiden und von der Terminierung des organischen Rests bestimmt werden. Durch die richtige Wahl des Adsorbats können also Oberflächen mit bestimmten Eigenschaften erschaffen werden.<sup>[3,5]</sup>

Hydrophobe Oberflächen entstehen durch endständige Methylgruppen, wie sie bei Alkanthiolat-SAMs vorhanden sind.<sup>[6]</sup> In einer dicht gepackten SAM wirken die Methylgruppen wie eine Barriere zwischen der metallischen Oberfläche und einer wässrigen Lösung. Da SAMs auch durch einen Stempel mit einer definierten Struktur auf eine Oberfläche gebracht werden können, werden sie häufig in der Mikrosystemtechnik verwendet, um bestimmte Oberflächenbereiche vor dem Angriff durch wässrige Ätzbäder zu schützen<sup>[7]</sup> und so Leiterbahnen oder andere elektronische Bauelemente zu erzeugen. Der Austausch der Methylgruppe durch eine ausreichend lange Oligoethylenglycol-(OEG)-Einheit ändert die Eigenschaften der exponierten Oberfläche extrem. Sie wird stark hydrophil, so dass bei Kontakt mit einer wässrigen Phase Wassermoleküle in die SAM eindringen und nur sehr schwer wieder entfernt werden können. Die sprunghafte Änderung der physikalischen Eigenschaften, durch die eine Grenzfläche definiert wird, tritt dadurch kaum auf. Dies hat zur Folge, dass die Oberfläche von Proteinen und Mikroorganismen nicht mehr als solche erkannt wird. Solche Oberflächen sind biorepulsiv, d. h., die Anhaftung von Zellen wird unterdrückt.<sup>[8,9]</sup> Umgekehrt fördern bestimmte Funktionalitäten die Anbindung spezieller Proteine. Um geordnete Proteinarrays zu erhalten, kann es günstig sein, den Abstand zwischen den funktionalen Gruppen zu erhöhen. Dies kann durch Verdünnung in Form gemischter SAMs<sup>[10]</sup> geschehen oder durch die Verwendung sterisch besonders anspruchsvoller SAM-Bildner wie von Adamantan- oder Triptycenthiolen.<sup>[11]</sup> Auch sterisch weniger anspruchsvolle, aber dennoch steife Moleküle wie *p*-terphenylterminierte Thiole können in dieser Hinsicht interessant sein. Zudem sind sie aufgrund ihrer Aromatizität elektrisch leitend,<sup>[12-15]</sup>

---

wodurch sie ebenso wie die Anthracenderivate erfolgversprechende Kandidaten für die molekulare Elektronik sind. Dies gilt insbesondere für Bauteile wie OFETs, die auf den halbleitenden Eigenschaften großer aromatischer Systeme basieren.<sup>[16]</sup>

Das große Anwendungspotential der SAMs hat nach ihrer ersten Beobachtung durch *Nuzzo* und *Allara* zu einer enormen Menge an Studien zur Struktur und Entstehung der Organothiolat-SAMs Anlass gegeben.<sup>[3,5,17–21]</sup> Die daraus gewonnenen Erkenntnisse umfassen die Prozesse in und an der monomolekularen Schicht während der Entstehung einer SAM. Am besten wurden bisher die n-Alkanthiolat-SAMs untersucht. Die Struktur dieser SAMs ändert sich deutlich mit dem Bedeckungsgrad, also der Menge an adsorbiertem Material normiert auf die maximal auf einer Oberfläche adsorbierbare Menge. Bei niedrigen Bedeckungsgraden haben die organischen Reste der SAM-bildenden Moleküle ausreichend Platz und können über *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen auf der Oberfläche haften. Sie werden leicht durch weitere Adsorbatmoleküle verdrängt, was zur Folge hat, dass sich die adsorbierten Moleküle mit zunehmender Oberflächendichte aufrichten. Auch zwischen den Resten bestehen *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen, die dafür sorgen, dass die Moleküle leicht zusammenrücken und schließlich jene hoch geordnete Struktur einnehmen, die einer geschlossenen Oberfläche gleichkommt.<sup>[3,5]</sup> Neben der Struktur der SAM und ihrer Änderung während des Entstehungsprozesses ist auch die Kinetik der SAM-Bildung von Bedeutung, um ein vertieftes Verständnis zur Herstellung speziell funktionalisierter Oberflächen, die auf ihre spätere Anwendung fein abgestimmt sind, zu erhalten.

Die Präparation der SAMs kann sehr einfach erfolgen. SAMs von Organothiolaten auf Gold werden üblicherweise durch den Kontakt einer Goldoberfläche mit der Lösung eines Thiols, Thioacetats oder Disulfids hergestellt. Bei den meisten SAM-Bildnern ist es ausreichend, das Substrat über Nacht einzulegen, um eine nahezu vollständige SAM zu erhalten. Zudem sind Goldoberflächen leicht zu reinigen und bilden aufgrund ihres edlen Charakters keine native Oxidschicht aus. Damit sind Organothiolat-SAMs auf Gold hervorragende Laborsysteme zur Untersuchung funktionalisierter Oberflächen. Sie zeichnen sich außerdem durch die Vielfalt der verwendbaren organischen Reste aus, die die Eigenschaften der funktionalisierten Oberfläche bestimmen.<sup>[3,4]</sup>

Für viele Anwendungen ist die Anordnung und Dichte der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche einer SAM von zentraler Bedeutung. Dies ist beispielsweise der Fall,

wenn bei der Herstellung von Proteinarrays oder organischer Elektronik weitere Schichten auf der SAM aufgebracht werden sollen, die für eine gute Haftung auf der Oberfläche einen bestimmten Abstand der funktionellen Gruppen erfordern. Solche Informationen können durch bildgebende Verfahren wie die Rastertunnelmikroskopie (engl. scanning tunneling microscopy, STM) erhalten werden.<sup>[22-24]</sup> Dieses Verfahren ist jedoch sehr aufwändig und setzt atomar glatte Substrate voraus. Einblick in die Struktur der organischen Reste in einer SAM kann durch Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS),<sup>[25-27]</sup> Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (near-edge x-ray absorption fine structure, NEXAFS)<sup>[28-32]</sup> und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)<sup>[33-36]</sup> erlangt werden. XPS liefert Informationen über die Atomverhältnisse innerhalb der SAM, worüber auf die Oberflächendichte von Thiolaten geschlossen werden kann, und kann über die Oxidationsstufe bzw. die chemische Umgebung der Atome Auskunft geben. IRRAS und NEXAFS sind geeignet, um den Kippwinkel der Moleküle in einer SAM zu bestimmen. Die Bandenintensität im Schwingungsspektrum ist abhängig vom Winkel zwischen der Oberflächennormalen und der Richtung des Übergangsdipolmoments der jeweiligen Schwingung, wodurch die Konformationsänderung der Moleküle während des Schichtwachstums beobachtet werden kann.

Sofern eine IR-aktive Schwingung vorliegt, deren Übergangsdipolmoment während der Bildung der SAM einen konstanten Winkel zur Oberflächennormalen einnimmt, kann man anhand der zugehörigen Signaländerung das Schichtwachstum, also die SAM-Bildungskinetik, verfolgen.<sup>[37,38]</sup> Ist die Struktur der idealen SAM bekannt, kann die relative Oberflächendichte der Adsorbatmoleküle mit wesentlich weniger Aufwand über die Schichtdicke der SAM bestimmt werden. Beide sind proportional zur Masse an adsorbiertem Material. Damit ist die Schichtdicke, sofern die Schicht nur aus chemisorbiertem Material besteht, zur Bestimmung des Bedeckungsgrades geeignet. Sie ist durch Methoden wie XPS oder Ellipsometrie<sup>[39,40]</sup> zugänglich. Leider eignen sich diese Verfahren nur sehr eingeschränkt zur Beobachtung der Schichtentstehung. Besser eignen sich zu diesem Zweck die SPR-Spektroskopie (Oberflächenplasmonenresonanz, engl. surface plasmon resonance),<sup>[41-43]</sup> die Quarzkristall-Mikrowägung (engl. quartz crystal microbalance, QCM)<sup>[44-49]</sup>, die elektrochemische Impedanz Spektroskopie<sup>[47,50,51]</sup> und die SAW-Sensorik (engl. surface acoustic waves, akustische Oberflächenwellen).<sup>[52]</sup> Diese Methoden können sehr viel direkter die aufgebrachte Stoffmenge messen und auch in-situ eingesetzt werden. Sie haben jedoch den Nachteil, dass sie nicht zwischen chemi-

---

sorbiertem und physisorbiertem Material auf der Oberfläche der SAM unterscheiden. Bei der Frequenzverdopplung von Licht an einer metallischen Oberfläche durch ein Oberflächenadsorbat (second harmonic generation, SHG)<sup>[34,53–59]</sup> und der Summenfrequenzerzeugung (sum frequency generation, SFG),<sup>[54]</sup> sowie der Röntgenbeugung bei streifendem Einfall (engl. grazing incidence X-ray diffraction, GIXRD)<sup>[33,60,61]</sup> und bei normalen Einfall (engl. normal incidence X-ray standing waves, NIXSW)<sup>[62]</sup> wird nicht die SAM, sondern die Grenzfläche zwischen der SAM und dem Substrat untersucht, die sich durch die Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung ändert. Damit lässt sich neben der Struktur der Substratoberfläche unterhalb einer SAM die Menge an adsorbiertem Material in der ersten Monolage bestimmen. Die Menge an chemisorbiertem Material kann selektiv durch die Messung des elektrischen Widerstands eines dünnen Goldfilms bestimmt werden. Diese Methode basiert auf den Arbeiten von *Fuchs*<sup>[63]</sup> und *Sondheimer*<sup>[64]</sup> über die Abhängigkeit des elektrischen Widerstands eines Metallfilms von der Reflektivität, die die Grenzfläche für Elektronen aufweist. Diese wird nach *Wißmann*<sup>[65,66]</sup> durch die Anhäufung von Elektronendichte an den Bindungsstellen zum Oberflächenadsorbat beeinflusst.<sup>[65,66]</sup> Das Maß der Widerstandsänderung hängt sowohl mit der Zahl an Bindungen, also mit der Oberflächendichte des Adsorbats, als auch mit dem Stoßquerschnitt der Elektronen an diesem Streuzentrum zusammen. Ende der 90er Jahre wurde dieses Verfahren von *Zhang et al.* auf Organothiolat-SAMs angewendet, um die Schichtbildung zu beobachten.<sup>[67,68]</sup> Die Messung kann direkt in der Abscheidungslösung erfolgen und ist geeignet, um die Kinetik bei einem sehr guten Signal-zu-Rausch-Verhältnis im Millisekundenbereich zu verfolgen.

Inspiziert von diesen Arbeiten wurde von *Kevin Raiber* als Teil seiner Dissertation<sup>[69]</sup> in der Gruppe von Prof. *A. Terfort* ein Sensorsystem entwickelt, das die Verfolgung der SAM-Entstehung durch eine Zweipunktmessung des elektrischen Widerstands an einem dünnen Goldfilm ermöglicht. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Anwendung dieser Sensoren auf aliphatische und aromatische SAMs mit unterschiedlichen Packungsdichten, um die oben genannten Effekte und die Schichtbildungskinetik näher zu beleuchten. Dazu ist die Kenntnis des Aufbaus der untersuchten SAMs notwendig. Nach einer Einführung in die allgemeine Chemie selbst-anordnender Monoschichten wird daher ausführlich auf die Struktur der Goldoberfläche und der untersuchten SAMs eingegangen. Nachfolgend werden dem Leser die Theorie der Adsorptionskinetik nach *Langmuir* und der diffusionskontrollierten Kinetik sowie verschiedene alternative kinetische Modelle vorgestellt. Die Ausarbeitung der physikalischen Hintergründe

der angewendeten Methode findet sich im Methodenteil. Die Diskussion der Ergebnisse beginnt mit einer erneuten Validierung des Sensorsystems und beschäftigt sich anschließend mit dem Einfluss der Oberflächendichte und der elektronischen Eigenschaften verschiedener Adsorbatmoleküle auf die maximale Widerstandsänderung des Goldfilms. Die Konzentrationsabhängigkeit der Schichtbildungskinetik von Thiolat-SAMs aus Hexadecanethiol (HDT), Adamantan-1-thiol (AdaSH), *p*-Terphenyl-4-ethanthiol (TP2SH) und -thioacetat (TP2SAc) sowie die Temperaturabhängigkeit der Schichtbildungskinetik von HDT-SAMs wird in den nachfolgenden Abschnitten besprochen. Abgeschlossen wird die Arbeit mit der numerischen Anpassung verschiedener, zum Teil literaturbekannter, kinetischer Modelle auf die Messdaten von HDT, AdaSH und TP2SH.

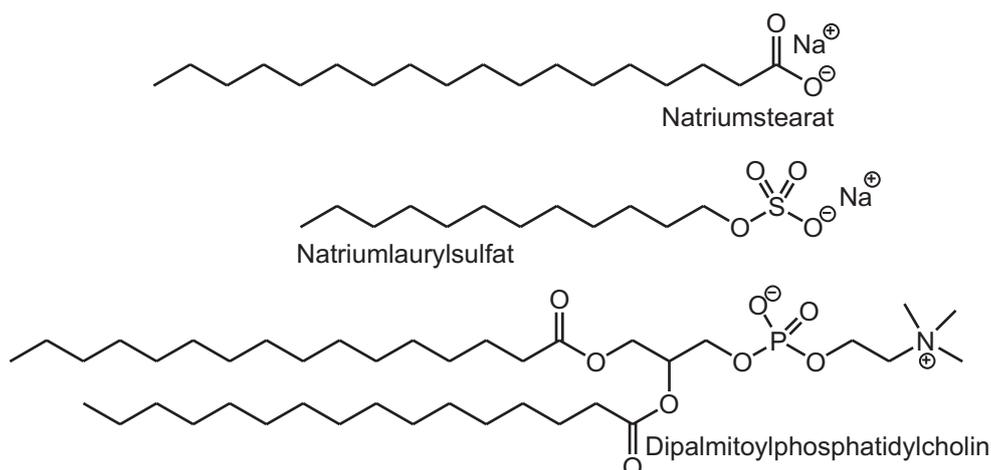
## 2. Theoretischer Hintergrund

### 2.1. Die Struktur monomolekularer Schichten von Organothiolaten auf Gold

#### 2.1.1. Selbstanordnende Monoschichten

Selbstanordnung beschreibt die spontane und durch gegenseitige Wechselwirkungen dirigierte Bildung geordneter Strukturen aus zuvor ungeordneten Einheiten. Beispiele für das Vorkommen von Selbstanordnungsprozessen sind Kristallisation, Proteinfaltung sowie die Ausbildung von Micellen. Die durch den Verlust an Freiheitsgraden bewirkte Erniedrigung der Entropie wird während der Selbstanordnung durch das Freiwerden von Enthalpie ausgeglichen, die durch bindende Wechselwirkungen in Form von *Van-der-Waals*- oder *Coulomb*-Kräften gewonnen wird. Da auch die Wechselwirkung von Teilchen mit einer Phasengrenze zu einer Energieerniedrigung des Systems führt, ist die Selbstanordnung ein Grenzflächenphänomen.

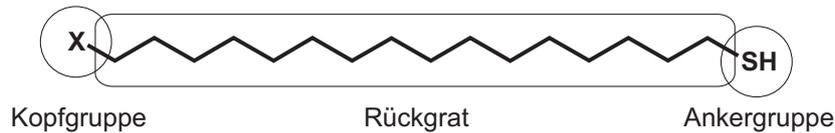
Bestimmte organische Moleküle neigen dazu, sich in Schichten an Phasengrenzen anzuordnen. Oft sind dies lineare, langkettige Moleküle, die über eine endständige funktio-



**Abbildung 2.1.:** Beispiele grenzflächenaktiver Moleküle: Die natürliche Seife Natriumstearat, das Detergenz Natriumlaurylsulfat und ein Lipid aus der Gruppe der O-Phosphatidylcholine (Lecithine) mit zwei Palmitinsäureresten.

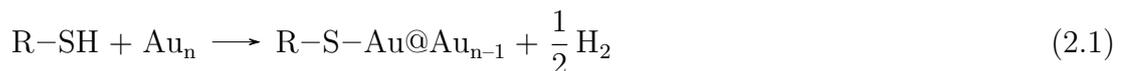
nelle Gruppe mit einer der Phasen bevorzugt wechselwirken und mit ihrem Rückgrat merkliche *Van-der-Waals*-Wechselwirkungen untereinander auszubilden vermögen. Bekannte Vertreter sind die Seifen, die sich bevorzugt zwischen einer polaren und einer unpolaren Flüssigkeit anordnen und so z. B. Fetttröpfchen in Wasser innerhalb von Micellen einschließen. An der Wasseroberfläche bilden sie aufgrund der schlechten Löslichkeit ihres Rückgrats monomolekulare Schichten, die sich auf feste Substrate als *Langmuir-Blodgett*-Filme<sup>[70]</sup> übertragen lassen.

Stabilere selbstanordnende Monoschichten (engl. self-assembled monolayers, SAMs) bilden sich, wenn die Ankergruppe eine echte chemische Bindung zu einer festen oder flüssigen Phase auszubilden vermag. Ein prominentes Beispiel sind die intensiv erforschten Monolagen von Thiolaten auf Goldoberflächen.



**Abbildung 2.2.:** Allgemeiner Aufbau eines Monoschichten bildenden Moleküls am Beispiel eines Alkanthiols aus Ankergruppe, molekularem Rückgrat (Spacer) und Kopfgruppe.

Es wird davon ausgegangen, dass sich aus organischen Thiolen auf Goldoberflächen unter Bildung von Wasserstoff Thiolatmonolagen ausbilden.<sup>[5,71,72]</sup>



Die Dissoziationsenergie der Schwefel-Gold-Bindung ist sehr hoch. In einkernigen Goldkomplexen beträgt sie 418 kJ/mol,<sup>[73]</sup> was zu einer Favorisierung des Thiolats als Ankergruppe gegenüber anderen reaktiven Gruppen wie z. B. einem Carboxylat führt.<sup>[74]</sup> Neben diesem klassischen Modellsystem gibt es noch weitere gute Kombinationen von Substrat und Ankergruppe. Eine Auflistung häufig verwendeter Systeme, wie sie von *Love et al.* sehr viel ausführlicher vorgenommen wurde,<sup>[3]</sup> ist in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

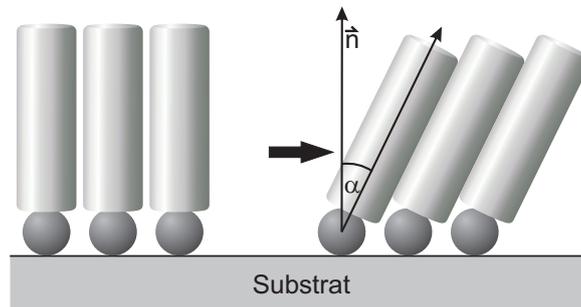
Organosilane und -phosphate bilden über mehrere kovalente Si–O und P–O Bindungen pro Molekül zwar stabilere, aber sehr statische und damit weniger dichte SAMs als Thiole und Disulfide.<sup>[6]</sup> Aus den zwei letztgenannten Stoffgruppen entstehen Thiolat-SAMs,

**Tabelle 2.1.:** Beispiele für häufig verwendete Monolagen-Präkursoren mit typischen Ankergruppen und dazu passenden Substraten. R und R' stellen organische Reste dar.<sup>[3]</sup>

Präkursor	Ankergruppe	Substrat
R-SH	$\xi-S^-$	Cu, <sup>[75]</sup> Ag, <sup>[75,76]</sup> Au, <sup>[75-77]</sup> Pd, <sup>[78]</sup> Pt, <sup>[76,79]</sup> Ge <sup>[80]</sup>
R-S-S-R'	$\xi-S^-$	Ag, <sup>[81]</sup> Au, <sup>[4,77,82]</sup> Pd, <sup>[78]</sup> Ge <sup>[80]</sup>
R-S-Ac	$\xi-S^-$	Au <sup>[40,83,84]</sup>
R-SiX <sub>3</sub> ; X= Cl, OMe, OEt	$\xi-SiO_3^{3-}$	SiO <sub>2</sub> <sup>[85]</sup>
R-O-P-O(OH) <sub>2</sub>	$\xi-O-PO_3^{2-}$	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[86]</sup>
R-NC	$\xi-NC$	Au <sup>[87]</sup>

die durch die Beweglichkeit der Thiolate auf der Oberfläche<sup>[88]</sup> eine ähnlich hohe Dichte wie in der festen Phase erreichen. In diesen Systemen sind die Moleküle so angeordnet, dass möglichst viele Moleküle auf einem Oberflächenteil gebunden werden, wodurch die freie Enthalpie der Adsorption maximiert wird. Die organischen Reste weisen von der Oberfläche weg und die Kopfgruppen werden als neue Oberfläche exponiert.<sup>[6,74]</sup> Die Orientierung der Moleküle in der SAM hängt im Wesentlichen von der Art der intermolekularen Wechselwirkung, der Gitterkonstante des Oberflächenadsorbats und dem *Van-der-Waals*-Radius des molekularen Rückgrats ab.<sup>[89]</sup> Sofern die Gitterkonstante größer ist als der doppelte *Van-der-Waals*-Radius der organischen Reste, würden sich die Moleküle nicht berühren, wenn sie senkrecht auf der Oberfläche ständen. Durch eine Verkippung ihrer Hauptachsen um einen Winkel  $\alpha$  zur Oberflächennormalen  $\vec{n}$  wie in Abb. 2.3 können sich die Moleküle einander annähern, was zu einer Energieminimierung der Struktur durch die Maximierung der intermolekularen Wechselwirkungen führt.

Dass die Gitterkonstante in vielen SAMs größer ist als der *Van-der-Waals*-Durchmesser, ist ein Resultat der Substratstruktur. Durch die Anordnung der Substratotope an der Grenzfläche (s. Abschnitt 2.1.2) ergibt sich ein zumeist periodisches Oberflächenpotential. Eine Begünstigung bestimmter Positionen als Bindungsstelle ist die Folge, wodurch



**Abbildung 2.3.:** Eine optimale energieminimierende Wechselwirkung zwischen den organischen Resten der adsorbierten Moleküle wird durch die Verkippung um einen Winkel  $\alpha$  zwischen der Molekülhauptachse und der Oberflächennormalen  $\vec{n}$  erreicht.

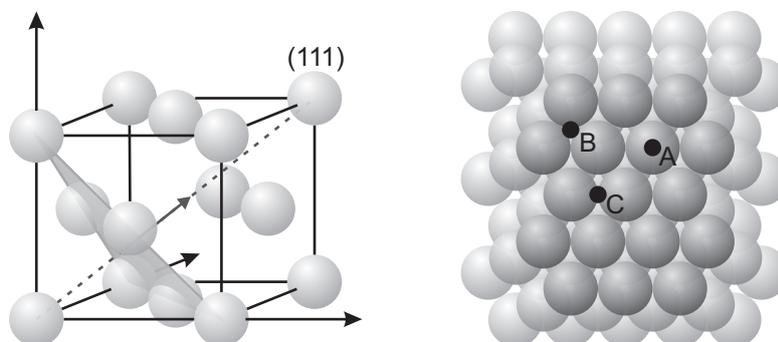
die Abstände zwischen den Adsorbatmolekülen und die Anordnung der Moleküle miteinander von der Substratoberfläche vorgegeben werden.

Um die Abhängigkeit zwischen der Struktur einer SAM und des darunter liegenden Substrats aufzuzeigen, widmet sich der folgende Abschnitt der in dieser Arbeit als Substrat dienenden Goldoberfläche. Erst im Anschluss sollen, in der Reihenfolge aufsteigender Komplexität, die Strukturen der untersuchten organischen Thiolate auf der Au(111)-Oberfläche aus der Literatur zusammengefasst werden. Dazu gehören unter anderem die Besetzungsdichte der jeweiligen SAMs, das stöchiometrische Verhältnis von Adsorbatmolekülen zu Oberflächenatomen, die Positionen der Adsorbatmoleküle auf der Oberfläche und die Art und Stärke der Bindung zwischen den Molekülen in der SAM und den Atomen in der Substratoberfläche.

Ferner werden Informationen über den Bildungsmechanismus der SAMs zusammengetragen, um die Entwicklung eines kinetischen Modells zu unterstützen. Die in der Literatur postulierten Bildungsmechanismen werden im Rahmen dieser Arbeit anhand der kinetischen Modelle diskutiert. Obwohl alle Stadien der SAM-Bildung Teil des Bildungsmechanismus sind, ist es durchaus möglich, dass sich ein Großteil der beobachteten Stadien nur minimal auf die Bildungsgeschwindigkeit auswirkt. Diese Stadien können in einem späteren Modell vernachlässigt werden, sollten aber dennoch bekannt sein.

## 2.1.2. Die Goldoberfläche

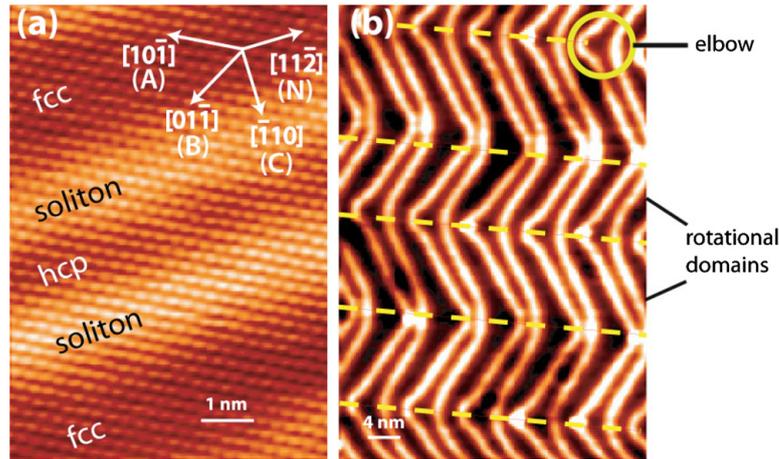
Die Oberfläche eines kristallinen Festkörpers entsteht theoretisch durch einen Schnitt durch dessen Elementarzelle entlang einer Kristallebene, die durch einen Ortsvektor der Elementarzelle definiert ist. Welche der möglichen Ebenen bevorzugt als Oberfläche exprimiert wird, ergibt sich aus der Zahl nächster Nachbarn, die ein Atom einer idealen Oberfläche hat. Mit jedem Nachbarn können Wechselwirkungen ausgebildet werden, die einen Beitrag zur Stabilisierung leisten. Ausgehend von einer kubisch-flächenzentrierten Elementarzelle, wie sie Gold und die anderen Münzmetalle aufweisen, ist die stabilste Oberfläche die (111)-Ebene (s. Abb. 2.4). Jedes Atom in dieser hexagonalen Oberfläche hat neun nächste Nachbarn, sechs in der Oberflächenebene und drei in der Atomlage darunter. Ein Atom einer (100)-Oberfläche hat acht und eines der (110)-Oberfläche sieben nächste Nachbarn. Tatsächlich ordnen sich aus der Gasphase auf einer Oberfläche kondensierende Au-Atome zu Kristalliten mit (111)-Oberfläche an.<sup>[74]</sup> Solche Substrate werden als Gold(111) bezeichnet. Substrate mit anders orientierten Oberflächen werden üblicherweise gewonnen, indem Gold-Einkristalle entlang der gewünschten Kristallebenen geschnitten werden.



**Abbildung 2.4.:** Darstellung der (111)-Ebene in der kubisch-flächenzentrierten Packung und Draufsicht auf die (111)-Ebene. In schwarz sind die möglichen Adsorptionspositionen direkt oberhalb eines Oberflächenatoms („on top“, A), in der durch drei Oberflächenatome gebildeten Mulde („three-fold hollow“, B) und auf einer Brückenposition zwischen zwei Oberflächenatomen („bridged“, C) markiert.

Eine Goldoberfläche entspricht allerdings nicht ganz dem glatten Schnitt durch die Elementarzelle, in welcher die Atome einen Abstand von  $2,884 \text{ \AA}$ <sup>[90]</sup> haben. Durch Beugungsexperimente mit Heliumatomen (engl. helium atom scattering, HAS)<sup>[91]</sup> und niederenergetischen Elektronen (engl. low energy electron diffraction, LEED)<sup>[92]</sup> sowie

durch STM-Untersuchungen<sup>[93]</sup> (engl. scanning tunneling microscopy, Rastertunnelmikroskopie) wurde die sogenannte  $(22 \times \sqrt{3})$  „herringbone reconstruction“ gefunden. Der Name leitet sich vom Erscheinungsbild im STM ab, das Zickzack-Linien aufweist und damit dem Fischgrat ähnelt. Im Unterschied zu diesem sind die Linien jedoch nicht unterbrochen, so dass es sich eigentlich um ein Spitzgrat-Muster (engl. chevron) handelt.



**Abbildung 2.5.:** STM-Bilder einer unbelegten Gold(111)-Oberfläche, übernommen von *P. Maksymovych* und *D. B. Dougherty*.<sup>[94]</sup> (a) In atomarer Auflösung sind die Bereiche kubisch dichtester (fcc) und hexagonal dichtester (hcp) Packung sowie die kristallographischen Richtungen gekennzeichnet. (b) Größerer Ausschnitt der Oberfläche, auf dem das Spitzgratmuster gut zu erkennen ist. Gelbe gestrichelte Linien kennzeichnen die Grenzen der Rotationsdomänen. Einkreist ist ein „elbow“, ein speziell geformter Winkel, der sich durch die Rotation der kristallographischen Richtung der anisotropen Gitterkontraktion um  $60^\circ$  ergibt.

Zur Ausbildung dieses Musters kommt es, weil die Atome der obersten Goldschicht eine kleinere Gitterkonstante als im inneren Volumen des Feststoffs bevorzugen. Dadurch resultiert eine Kompression von 4,4% der obersten Atomlage. Die zwischen den Atomlagen im inneren Volumen und der Oberfläche entstehende Spannung wirkt sich auch auf tiefere Atomlagen aus, so wird die zweite Lage um ca. 2% komprimiert.<sup>[91,95]</sup> Damit verteilen sich 46 Atome der Oberfläche auf je 44 Plätze des Festkörpers. Als Konsequenz wechseln sich kubisch und hexagonal dichtest gepackte Bereiche der Oberfläche ab, die durch erhöhte Reihen von je 23 Atomen pro Elementarzelle in  $\langle 110 \rangle$  Richtung geteilt werden. Diese entstehen durch die Besetzung von Brückenplätzen der darunterliegenden Schicht.<sup>[96,97]</sup> Bei dem Spitzgratmuster handelt es sich also um ein Interferenzmuster, weshalb in diesem Zusammenhang auch von Solitonwellen<sup>[91]</sup> gesprochen

wird. Da die Oberfläche zweidimensional komprimiert wird, erstrecken sich die Solitonen nicht unendlich in einer Richtung. Sie werden alle 15 nm um 60° rotiert,<sup>[94]</sup> wodurch das Spitzgratmuster entsteht.

Das beschriebene Verhalten ist ein Resultat der besonders starken Gold-Gold-Bindung unter Beteiligung der 6s-Elektronen, die aus der relativistischen Kontraktion der Atomhülle folgt. Diese führt im isolierten Au<sub>2</sub>-Molekül zu einer Bindungsdissoziationsenergie von 221 kJ/mol.<sup>[90]</sup> Die im Vergleich mit einem Atom innerhalb des Kristalls erniedrigte Zahl nächster Nachbarn erhöht die Energie der Oberflächenatome entsprechend. Durch eine Verkürzung der interatomaren Bindungen an der Kristalloberfläche von 2,887 Å auf ca. 2,8 Å kann dieser Stabilitätsverlust teilweise ausgeglichen werden. Im Au<sub>2</sub>-Molekül zeigt sich dieser Effekt noch deutlicher und die Bindungslänge sinkt sogar auf 2,50 Å<sup>[90]</sup> ab. Durch Physisorption<sup>[98]</sup> und Chemisorption von Adsorbaten erhalten die Oberflächenatome eine zusätzliche Stabilisierung. Die Abstände zwischen den Oberflächenatomen erreichen schon bei einer unvollständig ausgeprägten SAM wieder die Werte der Abstände zwischen Atomen im Kristallinneren. Die Rekonstruktion wird durch Adsorption also wieder aufgehoben.

### 2.1.3. n-Alkanthiole auf Gold(111)

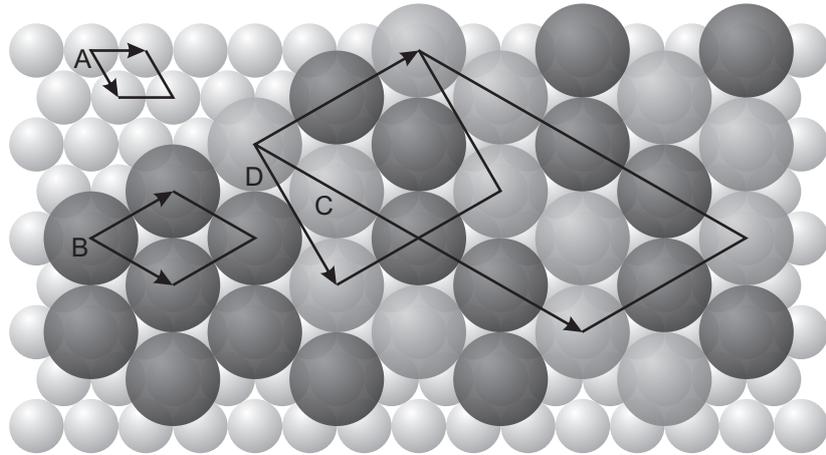
n-Alkanthiolat-SAMs sind das in den letzten 30 Jahren am ausführlichsten untersuchte System selbstanordnender Monolagen auf Gold. Es handelt sich um ein Modellsystem, das aufgrund der einfachen Struktur und Zugänglichkeit der Alkylkette vom Methylthiol bis zum Tritriakontanthiol, der verglichen mit aromatischen Thiolen relativ geringen Oxidationsempfindlichkeit und der einfachen Präparation gewählt wurde. Die Abscheidung ist sowohl aus Lösung als auch aus der Gasphase möglich. Die aus Lösung abgeschiedenen SAMs der längeren Alkanthiole mit mehr als 11 C-Atomen sind auch dann dicht gepackt, wenn zuvor leichte Verunreinigungen auf dem Substrat vorhanden waren.<sup>[6,55,99]</sup> Die experimentell<sup>[41,100,101]</sup> gefundenen Desorptionenthalpien sind hoch und liegen in einem Bereich von 117 kJ/mol bis 167 kJ/mol. Das bedeutet, dass SAMs von n-Alkanthiolen besonders stabil sind.

Die Struktur dicht gepackter Alkanthiolat-SAMs ist für alle Kettenlängen ähnlich.<sup>[102]</sup> Dabei ist es nicht relevant, ob zur Abscheidung der SAM ein Thiol oder das entsprechende Disulfid verwendet wird. Beugungsexperimente an Oberflächen (x-ray standing

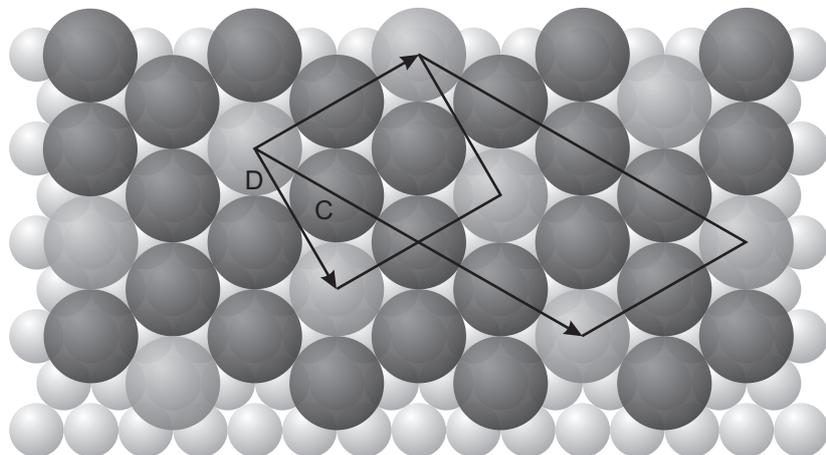
waves, NIXSW; scanned-energy photoelectron diffraction, SE-PD; scanned-angle photoelectron diffraction, SA-PD) ergaben einen Abstand von  $2,3\text{--}2,5\text{ \AA}$  zwischen den Schwefelatomen und der Oberfläche. Dieser entspricht der Summe der Kovalenzradien von Gold und Schwefel und ist mit der Vorstellung vereinbar, dass die Schwefelatome direkt oberhalb der Goldatome lokalisiert sind.<sup>[36,62,103–106]</sup>

Auf der Au(111)-Oberfläche bilden die Alkanthiolat-SAMs Domänen mit Durchmessern von ca. 10 nm.<sup>[107]</sup> Die Kopfgruppen nehmen eine  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur ein.<sup>[22,102,107–111]</sup> Diese Angabe in der Notation nach Wood<sup>[112]</sup> gibt an, dass die Gittervektoren des Adsorbats die  $\sqrt{3}$ -fache Länge der Gittervektoren der Au(111)-Struktur haben und gegenüber diesen Gittervektoren um einen Winkel von  $30^\circ$  gedreht sind. Neben dieser sehr einfachen Struktur existieren mindestens drei weitere Überstrukturen, die nach Vergrößerung der Elementarzelle auf die achtfache Fläche in Analogie zur  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur als  $c(4\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur, kurz  $c(4 \times 2)$ , beschrieben werden (s. Abb. 2.6 und 2.7).<sup>[89,92,93,95,111,113–116]</sup> Die eigentliche primitive Elementarzelle ist rechtwinklig<sup>[115]</sup> und enthält nur 4 Adsorbat-Moleküle. Die beschriebenen Überstrukturen sind Modifikationen der ersten Struktur und werden aus unterschiedlichen Tunnelstromstärken an den Stellen der Kopfgruppen in STM-Aufnahmen abgeleitet, die als unterschiedliche Höhen interpretiert werden. Diese Strukturen koexistieren in einer SAM und können sich ineinander umwandeln.<sup>[111,114]</sup> Die Phasenumwandlung von der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - in die  $c(4 \times 2)$ -Struktur, die durch Alterung der SAM<sup>[89]</sup> oder Erwärmen auf 325 K und anschließendes Abkühlen auf Raumtemperatur bewirkt wird,<sup>[111]</sup> deutet auf eine höhere thermodynamische Stabilität der  $c(4 \times 2)$  Phasen hin.

Die Dichte der Thiolate auf der Oberfläche ist in allen vier Strukturen gleich. Ausgehend von einem Platzbedarf von  $21,6\text{ \AA}^2$  pro Adsorbat-Molekül ergibt sich eine maximale Bedeckung von  $4,63 \cdot 10^{14}$  Molekülen/cm<sup>2</sup> oder  $7,68 \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>.<sup>[22,118–120]</sup> Die experimentellen Literaturdaten stimmen mit diesen theoretischen Werten sehr gut überein. Sowohl aus STM-Daten von Dodecanthiol<sup>[114]</sup> als auch durch TEM-Messungen (Transmissionselektronenmikroskopie) an Schichten von Docosanthiol<sup>[119]</sup> ergibt sich ein Flächenbedarf von  $21,5$  bzw.  $21,4\text{ \AA}^2$  ( $7,72\text{--}7,76 \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>) pro Molekül. Andere Daten liefern noch größere Oberflächenbedeckungen. So fanden Widrig et al. in STM-Messungen an Schichten von Butanthiol bis zu Nonadecanthiol eine Bedeckung von  $8,4 \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>.<sup>[22]</sup> Schlenoff et al. fanden anhand einer Isotopenmarkierung von Octadecanthiol mit  $^{35}\text{S}$ <sup>[76]</sup> sogar  $6,44 \cdot 10^{14}$  Moleküle/cm<sup>2</sup> ( $10,7 \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>). Dieser



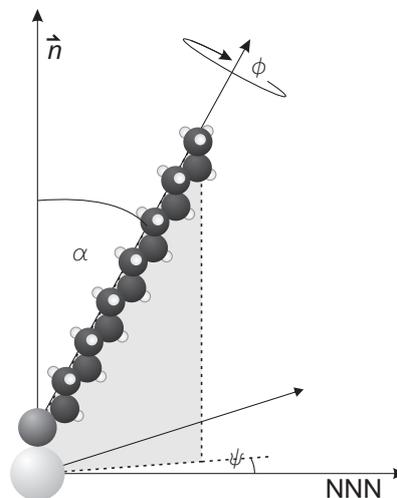
**Abbildung 2.6.:**  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - (links) und  $c(4\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur (rechts) einer n-Alkanthiolat-SAM auf einer unrekonstruierten, idealisierten Au(111) Oberfläche in der Notation nach Wood. Zum besseren Vergleich sind beide Strukturen nebeneinander dargestellt. Die kleineren Kugeln repräsentieren die Gold-, die größeren die Schwefelatome samt dem sterischen Anspruch der an sie gebundenen Alkylreste. Die Tönung gibt die unterschiedlichen Tunnelstromstärken im STM-Bild an. A: Elementarzelle der Goldoberfläche, B: Elementarzelle der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur der Kopfgruppen. C:  $c(4\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur. D: Die eigentliche primitive Elementarzelle der Struktur C ist rechtwinklig und kann mit den Basisvektoren der Zelle A über die Transformationsmatrix<sup>[117]</sup>  $\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ -2 & 4 \end{pmatrix}$  beschrieben werden.<sup>[115]</sup>



**Abbildung 2.7.:** Mit den Strukturen in Abb. 2.6 im Gleichgewicht stehende Überstruktur der Kopfgruppen einer SAM auf einer unrekonstruierten, idealisierten Au(111) Oberfläche in der Notation nach Wood. C:  $c(4\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur. D: Die eigentliche primitive Elementarzelle der Struktur C ist rechtwinklig und kann mit den Basisvektoren der Substratstruktur (s. A, Abb. 2.6) über die Transformationsmatrix<sup>[117]</sup>  $\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ -2 & 4 \end{pmatrix}$  beschrieben werden. Die gleiche Geometrie existiert auch als inverse Form.<sup>[114]</sup>

Wert ist allerdings nicht um die Oberflächenrauigkeit korrigiert. In einem Review<sup>[17]</sup> wird von *Dubois* und *Nuzzo* der deutlich geringere Wert von  $4,16 \cdot 10^{14}$  Moleküle/cm<sup>2</sup> ( $6,91 \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>) angegeben, der aus unveröffentlichten Untersuchungen *Nuzzos* mit Tritium-markierten Thiolen stammt. Diese Daten legen nahe, dass sich eine dicht gepackte SAM auf dem gesamten Substrat ausbildet. Unter Normalbedingungen findet kaum Desorption statt, was bei den Adsorptionseenthalpien, die deutlich über 100 kJ/mol liegen, zu erwarten ist.

Die theoretische Flächendichte von  $4,63 \cdot 10^{14}$  Molekülen/cm<sup>2</sup> entspricht einem stöchiometrischen S-Au-Verhältnis von 1:3. Diese Flächendichte kann aufgrund des sterischen Anspruchs der organischen Reste nicht überschritten werden. Dies gilt auch bei der experimentell beobachteten fast vollständigen all-trans Konfiguration der Alkylreste.<sup>[25,75,100,121–124]</sup> Daraus ergibt sich ein mittlerer Abstand von ca. 5 Å zwischen den nächsten Nachbarn auf der Oberfläche, der durch Beugungsexperimente bestätigt werden konnte.<sup>[107,108,119]</sup> Durch eine Verkippung der Ketten um einen Winkel  $\alpha \approx 30^\circ$  gegen die Oberflächennormale  $\vec{n}$ <sup>[25,28,74,75,99,100,122,125–129]</sup> nähern sich die Alkylreste auf ca. 4,5 Å an,<sup>[107,108,119]</sup> was dem Abstand von Alkanen im Festkörper entspricht. Die



**Abbildung 2.8.:** Kippwinkel  $\alpha$ , Drehwinkel  $\psi$  und Torsion  $\phi$  von n-Alkanthiolaten auf einer Goldoberfläche relativ zur Oberflächennormalen  $\vec{n}$  und der Richtung übernächster Nachbarn (NNN).<sup>[130]</sup>

Ebene, die daraufhin durch die Alkylkette senkrecht zur Oberfläche aufgespannt wird, weicht nach *N. Camillone III et al.* um  $\psi \approx 8^\circ$  von der Richtung der übernächsten Nachbarn (NNN) ab.<sup>[107]</sup> Aus dieser Ebene ist die C-C-C-Ebene der Alkylketten um einen Torsionswinkel  $\phi \approx 50^\circ$  heraus gedreht (s. Abb. 2.8).<sup>[74,100,122,125–127]</sup>

Während der Adsorption der Thiolate werden Defekte in der Goldoberfläche gebildet, die sich als Löcher in STM- und AFM-Aufnahmen zeigen und 5–30 % der Oberfläche bedecken.<sup>[131]</sup> Diese Löcher sind meist trigonal, eine Goldatomlage tief, und auch der Boden der Defekte ist mit einer SAM besetzt.<sup>[109,110,132]</sup> Von *Poirier* und *Tarlov* wurde unter Vakuumbedingungen beobachtet, dass sich die Anzahl der Defekte im Verlauf von einer Woche verringert, wobei die größeren Defekte in einer Art *Ostwald*-Reifungsprozess auf Kosten der kleineren wachsen.<sup>[133]</sup> Durch Erwärmen der SAMs, wobei die Temperatur unterhalb der Desorptionstemperatur der Thiolatmoleküle gehalten wird, kann die Ausheilung der Defekte beschleunigt werden.<sup>[88,109]</sup>

Eine mögliche Erklärung der Entstehung solcher Defekte in der Goldoberfläche ist die Annahme eines Ätzprozesses, weshalb sie als „etch-pits“ bezeichnet werden. Von *Edinger* et. al.<sup>[132]</sup> wurden in einer ethanolischen Lösung von Docosanthiol nach der Abscheidung auf einer Fläche von 10 cm<sup>2</sup> 150 ng Gold gefunden. Dies entspricht ungefähr der Hälfte der obersten Atomlage, sofern man von einer stufenlosen Goldoberfläche ausgeht. Die durchgeführten STM-Messungen haben ergeben, dass tatsächlich ca. 1/3 der ursprünglichen Oberfläche entfernt wurde. Unter der Einbeziehung der Oberflächenrauigkeit entspricht das der in der Abscheidungslösung wiedergefundenen Goldmenge.

Dies lässt den Schluss zu, dass die Au-Thiolat-Komplexe nicht nur auf der Oberfläche mobil sind, sondern diese auch verlassen können. Diese Desorption geschieht umso häufiger, je unvollständiger die SAM und je kürzer die Alkylkette ist.<sup>[131]</sup> Die lateralen Wechselwirkungen zwischen den Adsorbaten stabilisieren die SAM, was zu einer Verringerung der Desorptionswahrscheinlichkeit eines Teilchens mit steigender Zahl an Nachbarn führt.<sup>[134–136]</sup> Sobald die SAM dicht gepackt ist, kommt es zu keiner weiteren Änderung der Gesamtfläche der „etch-pits“. Die Konzentration an Gold in der Abscheidungslösung ändert sich ebenfalls nicht mehr, die Oberfläche ist also geschützt. Allerdings bilden sich die „etch-pits“ auch durch die Abscheidung von Alkanthiolen aus der Gasphase. Dies macht einen reinen Ätzprozess unwahrscheinlich, da Goldthiolate nicht genügend Dampfdruck aufweisen sollten, um die Oberfläche zu verlassen.<sup>[137]</sup>

Die Umstrukturierung der Oberfläche während der Adsorption, die im vorhergehenden Kapitel angesprochen wurde, scheint also zumindest im Fall der Thiolat-SAMs die reine Dekompression der obersten Atomlage zu übersteigen. Durch Desorptionsexperimente

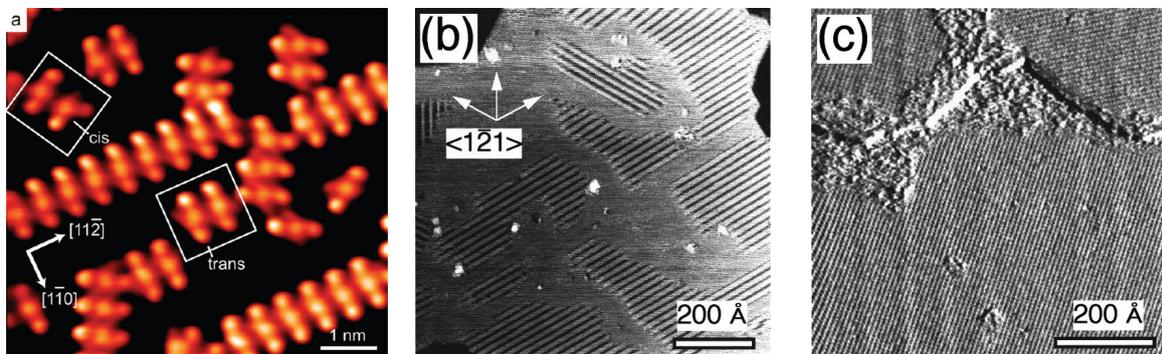
mit Wasserstoff-Radikalen konnte gezeigt werden, dass sich ein Goldatom auf sechs Atome der idealisierten Oberfläche an den Stufen des Substrats anlagert,<sup>[138]</sup> während sich die  $(22 \times \sqrt{3})$  Rekonstruktion wieder ausbildet.<sup>[93]</sup> Dies deckt sich mit den Ergebnissen von *Sondag-Huethorst et al.*,<sup>[131]</sup> die, im Gegensatz zu *Edinger et al.*,<sup>[132]</sup> deutlich weniger als die Hälfte der in ihren STM-Bildern fehlenden Oberflächenatome in der Abscheidungslösung wiederfanden.

Offensichtlich ist der Ätzprozess in Lösung nicht der einzige Weg, der zur Bildung der „etch-pits“ führt. Ein weiterer in der Literatur<sup>[105,106,128,138–143]</sup> diskutierter Mechanismus ist die Adsorption der Thiolate über Adatome, die durch die Adsorption aus der (111)-Oberfläche herausgezogen werden. Auf die Existenz dieser Adatome deuten auch Rechnungen hin, die die oben diskutierte Position des Schwefelatoms oberhalb eines Goldatoms auf Au(111) („on-top“, s. Abb. 2.4) durchgehend als den energiereichsten und die Position in einer durch drei Goldatome gebildeten Mulde („three-fold hollow“) oder eine Brückenposition („bridged“) als den energieärmsten Zustand finden.<sup>[82,124,144,145]</sup>

Vor allem in jüngeren Publikationen wird die Grenzfläche zwischen SAM und Gold näher betrachtet. Rechnungen von *Molina et al.*<sup>[139]</sup> haben schon 2002 ergeben, dass eine Leerstellenstruktur der Goldoberfläche die SAM erheblich stabilisiert. Unter anderem wurde eine Struktur gefunden, in der die oberste Goldatomlage nur zu 1/3 vorhanden ist und eine inverse Wabenstruktur annimmt, die auch als  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur von Adatomen beschrieben werden kann. Die Thiolate sitzen in dieser Struktur direkt oberhalb der Adatome. Dieses Modell steht im Einklang mit dem durch Oberflächendiffraktion bestimmten Abstand zwischen Thiolat und Goldoberfläche, da sich das Adatom in einer translationssymmetrischen Position des Kristalls befindet. Es sitzt bevorzugt in der fcc-Position, die hcp-Position hat eine leicht höhere Energie. Durch Überqueren der Brückenposition kann das Adatom die Bindungsstelle wechseln. Als Resultat der möglichen Verhältnisse von fcc zu hcp ergeben sich die  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  und  $c(4 \times 2)$ -Strukturen (s. Abb. 2.6 und 2.7).<sup>[105,141]</sup> Die Adatome stammen zunächst aus der Menge überzähliger Atome der  $(22 \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion. Sobald diese aufgebraucht sind, werden Atome aus der Oberfläche und aus Stufen gezogen.<sup>[140]</sup> Nach der Desorption einer SAM sammeln sich diese zusätzlichen Oberflächenatome wieder an den Stufen und füllen Leerstellen auf. Durch den Vergleich von STM-Bildern vor und nach der Desorption haben *Kautz et al.* die Zahl dieser Atome auf ca. 0,2 Atomlagen bestimmt.<sup>[138]</sup> Dieses Ergebnis entspricht eher einem Modell, in dem, anders als in den

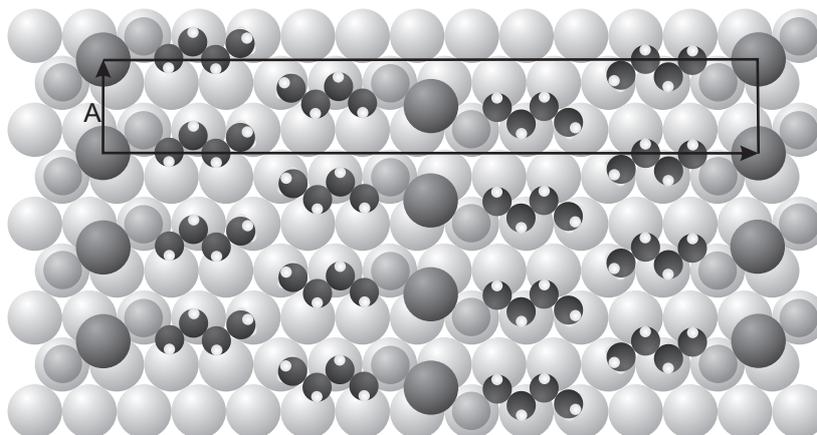
oben beschriebenen Rechnungen, zwei Adsorbate an ein Adatom gebunden sind. Auf dieses Ergebnis kommen auch *Sheppard et al.*, die die Grenzschicht per MEIS (engl. medium energy ion scattering, Beugung von Ionen mittlerer Energie) untersucht haben.<sup>[142]</sup> Zumindest bei sehr niedrigen Bedeckungsgraden sind solche Komplexe für eine Reihe von Alkanthiolaten auch gefunden worden. Das Adatom befindet sich in einer Brückenposition, wodurch die gebundenen Schwefelatome jeweils über einem regulären Goldatom in der (111)-Oberfläche Platz finden.<sup>[106,128,140,143]</sup>

In dieser sehr frühen Phase der Adsorption haben die Adsorbatmoleküle ausreichend Platz auf der Oberfläche, um mit ihren organischen Resten auf der Oberfläche physisorbieren zu können. Die Alkylketten orientieren sich parallel zur Oberfläche und weisen vom Adatom weg. Da der Au-S-C-Bindungswinkel von  $180^\circ$  abweicht (s. Abb. 2.10), sind die Oberflächenkomplexe chiral. Ausgehend von einer stark fluktuierenden sehr ungeordneten Phase, die sich bevorzugt auf den fcc-gepackten Bereichen zwischen den Soliton-Wellen der Goldoberfläche bildet,<sup>[116]</sup> lagern sich die Oberflächenkomplexe zu Reihen zusammen. Aus diesen Reihen entwickelt sich eine Phase, die in STM-Aufnahmen gestreift wirkt (s. Abb. 2.9b) und deshalb als gestreifte Phase bezeichnet wird.<sup>[116,146]</sup>



**Abbildung 2.9.:** a) Hochauflösende STM-Aufnahme von Methanthiolat-Dimeren auf einer Gold(111)-Oberfläche mit Angabe der Oberflächenvektoren;<sup>[146]</sup> b) STM-Aufnahme einer Hexanthiolat-SAM bei sehr niedriger Bedeckung. Bereiche mit gestreifter Phase koexistieren mit ungeordneten Phasen, die nicht weiter aufgelöst werden konnten; c) Aufnahme einer fast vollständig ausgeprägten Hexanthiolat-SAM mit  $c(4 \times 2)$ -Struktur. Noch immer existieren Bereiche mit einer ungeordneten Phase auf der Oberfläche.<sup>[116]</sup>

Die Elementarzelle dieser Phase ist doppelt so lang wie die Elementarzelle der in früheren Arbeiten bestimmten  $(p \times \sqrt{3})$ -Struktur<sup>[126,147,148]</sup> und viermal so lang wie die Moleküllänge.<sup>[104,106]</sup> Mit zunehmendem Bedeckungsgrad rücken die Streifen zusammen



**Abbildung 2.10.:** Gestreifte Phase einer Butylthiolat-SAM. Die Gold-Adatome sind dunkler als die Goldoberfläche dargestellt und besetzen Brückenplätze. An jedes Adatom sind zwei Thiolatmoleküle gebunden, die Schwefelatome liegen jeweils über einem Goldatom der Goldoberfläche. Die Alkylketten sind an der Oberfläche adsorbiert und gegeneinander versetzt. Dadurch entstehen Streifen mit einem Abstand, der der doppelten Moleküllänge entspricht, und eine  $(12 \times \sqrt{3})$ -Zelle (A) mit der vierfachen Moleküllänge.<sup>[106]</sup>

und die Moleküle richten sich zur stehenden Phase auf.<sup>[92]</sup> Während dieses Prozesses zeigen sich verschiedene kristalline Phasen mit kürzer werdender Periodizität. Das Auftreten der kristallinen Phasen wird während des gesamten Entstehungsprozesses von ungeordneten Phasen unterbrochen, die sich als zweidimensionale Flüssigkeit beschreiben lassen.<sup>[116]</sup>

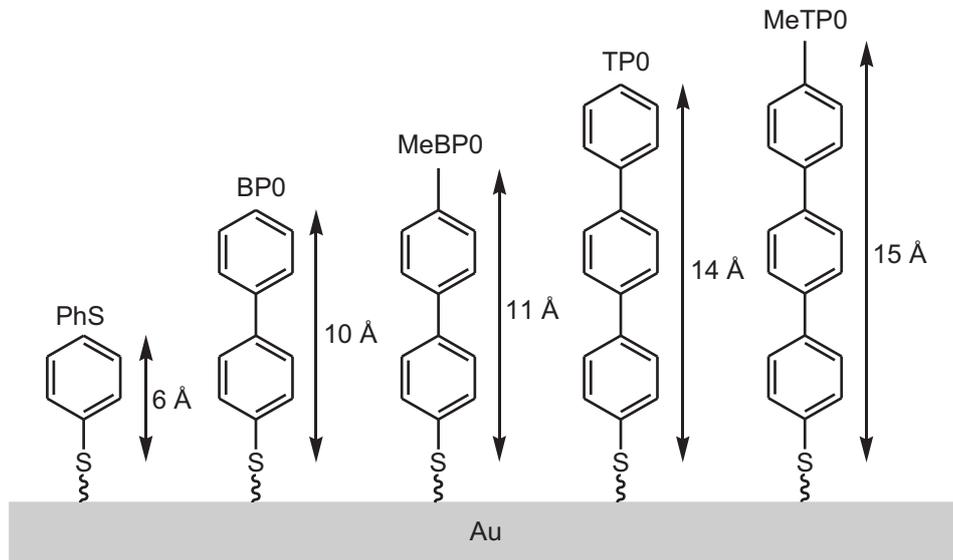
Die auftretende Unordnung beruht auf der hohen Flexibilität der Alkylketten. Sie ist bei den reinen Alkanthiolat-SAMs ein schnell vorübergehendes Phänomen. Anders verhält es sich jedoch, wenn SAMs aus anderen Thiolen abgeschieden werden sollen, die eine Funktionalität an der Kopfgruppe aufweisen. Sofern die Kopfgruppen miteinander und mit der Goldoberfläche wechselwirken können, entstehen mit höherer Wahrscheinlichkeit ungeordnete Phasen, die lange auf der Oberfläche existieren. Um eine höhere Ordnung in solchen SAMs zu erreichen, kann die Wahl eines weniger beweglichen organischen Rückgrats sinnvoll sein.<sup>[149]</sup>

### 2.1.4. Steife Systeme: *p*-Oligophenylthiolate auf Gold(111)

Durch ihr starres molekulares Rückgrat sind die *p*-Oligophenylthiolate geeignete Kandidaten, um SAMs mit einer geringen molekularen Unordnung zu bilden.<sup>[149]</sup> Bei niedrigen Bedeckungsgraden zeigen sie auf Gold ein ganz ähnliches Verhalten wie die *n*-Alkanthiolate. Von *Maksymovych et al.*<sup>[150]</sup> wurde auch bei Thiophenol (PhSH) die Bildung von bevorzugt trans-ständigen Dimeren auf der Oberfläche beobachtet, die den Schluss auf ein verbindendes Adatom zwischen den Molekülen zulassen. Aufgrund des sterischen Anspruchs der Phenylreste werden aus den Dimeren jedoch keine Ketten gebildet. Die Wechselwirkung zwischen den Molekülen scheint insgesamt eher schwach zu sein.

*Whelan et al.* fanden nach der Adsorption aus der Gasphase eine Oberflächendichte von  $5,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$  ( $3,3 \cdot 10^{14} \text{ Molekülen/cm}^2$ ), woraus sich ein Kippwinkel der Phenylreste von  $80 \pm 10^\circ$  zur Oberflächennormalen ableiten lässt.<sup>[151]</sup> Auch über die Abscheidung aus Lösung wurde, außer durch die Bildung von Multilagen,<sup>[152]</sup> trotz langer Einlegezeit kein höherer Bedeckungsgrad erreicht. So wurde durch reduktive Desorption von *Wan et al.*<sup>[38]</sup> nach der Abscheidung aus wässriger Lösung eine Bedeckung von  $5,3 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$  gefunden. Mittels oberflächenverstärkter Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (SEIRAS, engl. surface enhanced infrared reflection absorption spectroscopy) haben die Autoren einen Kippwinkel von ca.  $30^\circ$  zu  $\vec{n}$  bestimmt und interpretieren ihre Ergebnisse daher als stehende Phase. Aus ethanolischer Lösung scheiden sich weniger dichte Schichten mit lediglich  $4,4 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$  ab,<sup>[153]</sup> vermutlich aufgrund der besseren Löslichkeit des Thiophenols in diesem Lösungsmittel. Aufgrund der geringen Schichtdicke von  $1,3 \text{ \AA}$ , die unterhalb der Moleküldimensionen liegt, gehen *Tao et al.*<sup>[153]</sup>, anders als *Wan et al.*, von einer unvollständigen SAM aus, die ungeordnet ist. Aus der Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (engl. near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy, NEXAFS spectroscopy) ergibt sich ein Kippwinkel von  $49^\circ$  zur Oberflächennormalen, wobei die Intensitäten der NEXAFS-Resonanzen eine sehr geringe Abhängigkeit vom Einstrahlwinkel aufweisen. Eine zufällige Orientierung der Reste ist damit nicht auszuschließen<sup>[154]</sup> und stünde sowohl mit den sehr unterschiedlichen Kippwinkeln als auch mit dem Domänendurchmesser von weniger als  $20 \text{ nm}$ <sup>[155]</sup> im Einklang.

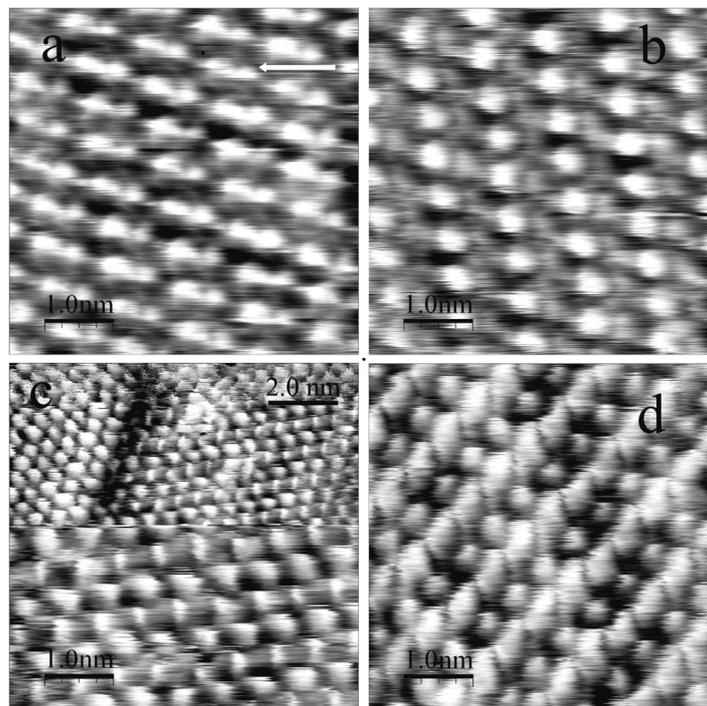
Schichten aufrecht stehender Moleküle mit höherer Ordnung werden von den längeren Vertretern der Substanzklasse, *p*-Biphenylthiolat (BP0), *p*-Methylbiphenylthiolat (MeBP0), *p*-Terphenylthiolat (TP0) und *p*-Methylterphenylthiolat (MeTP0), gebildet.



**Abbildung 2.11.:** Skizze einiger (Oligo)phenylthiolate auf einer Goldoberfläche in aufrechter Konformation. Angegeben sind die Längen der Reste ab dem Schwefelatom.<sup>[156–158]</sup> Der Abstand zwischen Schwefelatom und Goldoberfläche liegt im Bereich von 2,3–2,5 Å.<sup>[62,103–106,159–161]</sup>

Sowohl die ellipsometrisch ermittelten als auch die mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) bestimmten Schichtdicken der Monolagen von Oligophenylthiolaten liegen nahe an den theoretischen Werten für aufrecht stehende Moleküle. Für BP0 werden, abhängig von der Konzentration der Abscheidungslösung, 8–10,2 Å erreicht.<sup>[153,156,161,162]</sup> Filme von MeBP0 sind mit 13 Å etwas dicker.<sup>[26,163]</sup> Für TP0-SAMs auf Gold(111), die aus gesättigter ethanolischer Lösung abgeschieden wurden, wird ein relativ großer Bereich von 11 Å<sup>[156]</sup> bis 16 Å<sup>[149]</sup> angegeben. Dies ist möglicherweise ein Resultat der deutlich unterschiedlichen Abscheidungszeiten von 3 h bzw. 24 h und weist auf eine verlangsamte Abscheidungskinetik hin. Die Schichtdicke von MeTP0 setzt mit 17 Å nach 18 h den allgemeinen Trend fort. Alle längeren Vertreter dieser Reihe weisen in der aus dichten Phasen bestehenden SAM Kippwinkel von 20°–30° zur Oberflächennormalen auf.<sup>[24,149,154,156–158,164]</sup> Zur Interpretation von NEXAFS-Daten wurde von Frey et al.<sup>[154]</sup> angenommen, dass die Phenylringe um 32° bzw. -32° aus der Ebene, die zwischen der Hauptachse des Moleküls und der Oberflächennormalen aufgespannt

wird, herausgedreht sind. Diese Konformation entspricht der Fischgratanordnung, die im STM unter anderem an TP0-SAMs von *Korolkov et al.*<sup>[24]</sup> und *Fuxen et al.*<sup>[164]</sup> gefunden wurde. Durch den eher ovalen Querschnitt der Phenylreste mit *Van-der-Waals*-Durchmessern von 6,4 Å und 3,8 Å<sup>[164]</sup> können auf diese Weise eine höhere Packungsdichte und stärkere intermolekulare Wechselwirkungen erreicht werden als ohne Torsion. Eine interessante Konsequenz dieser Form ist, dass das Aussehen der Reste im STM eine deutliche Abhängigkeit vom Scanwinkel zeigt (s. Abb. (2.12)). Dennoch ist die hexagonale Struktur der Packung gut zu erkennen, mit einem Abstand der nächsten Nachbarn von ca. 5 Å.



**Abbildung 2.12.:** STM-Aufnahmen von *Korolkov et al.* einer dicht gepackten TP0-SAM. Die Gittervektoren der gezeigten Überstrukturen sind unterschiedlich zur Scanrichtung orientiert. Der weiße Pfeil in Bild a gibt die Scanrichtung an. In den Bildern c und d ist die Fischgratstruktur, die von den Resten gebildet wird, gut zu erkennen.<sup>[24]</sup>

Die Existenz des Fischgratmusters lässt sich nur mit einer auf mindestens zwei Moleküle erweiterten Elementarzelle ( $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur) vereinbaren. Diese Struktur ist jedoch leicht verzerrt: Die nächsten Nachbarn mit unterschiedlichem Drehwinkel haben einen mittleren Abstand von 5,2 Å, die mit gleicher Orientierung sind mit 5,7 Å etwas weiter voneinander entfernt. Der Winkel zwischen den Zellvektoren beträgt nur

52°, die Packung ist also nicht streng hexagonal.<sup>[24]</sup> Ausgehend von diesen Zellparametern ergibt sich eine Fläche von ca.  $23 \text{ \AA}^2$  pro Molekül ( $4,3 \cdot 10^{14}$  Moleküle/cm<sup>2</sup>,  $7,1 \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>). Diese Struktur hat damit nur 93 % der Packungsdichte einer Alkanthiolat-SAM. Während diese Abstände der Packung von Terphenyl im Festkörper entsprechen,<sup>[156]</sup> wurde in einer früheren Arbeit eine dichtere Packung gefunden, die sehr gut der  $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur entspricht und durch eine leichte Verzerrung sogar etwas weniger Platzbedarf hat.<sup>[164]</sup> Eine ähnlich verzerrte, aber aufgeweitete Struktur wurde für MeTP0 beobachtet. Der zwischenmolekulare Abstand beträgt  $5,3 \text{ \AA}$ ,<sup>[158]</sup> woraus eine Packungsdichte von 89 % bezogen auf eine Alkanthiolat-SAM folgt.

Das gleiche Strukturmotiv als dichteste Phase wurde auch für die kürzeren Homologen der Reihe gefunden. Von *Matei et al.* wurde jedoch festgestellt, dass sich BP0 nicht in einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -, sondern in einer  $(2 \times 2)$ -Überstruktur anordnet.<sup>[162]</sup> Die Fischgratstruktur wird in dieser Notation vernachlässigt. Der Abstand zwischen den nächsten Nachbarn ist mit  $5,8 \text{ \AA}$  größer und die Molekülreihen laufen parallel zu den Stufen des Substrats. Die maximale theoretische Packungsdichte liegt damit bei 74 % einer Alkanthiolat-SAM. Erstaunlich ist das abweichende Verhalten von MeBP0-SAMs, die die gleiche Packungsdichte und Gitterkonstante aufweisen wie Alkanthiolate.<sup>[153,165]</sup> Allerdings weisen die Gitterkonstanten innerhalb der SAM eine weite Verteilung von 18 % um  $5 \text{ \AA}$  auf.<sup>[157]</sup> Im hochaufgelösten XPS, aufgenommen am Synchrotron-Beschleuniger MAX II in Lund, haben diese Schichten sehr schmale S  $2p_{3/2}$ -Signale gezeigt. Die Halbwertsbreite von nur  $0,5 \text{ eV}$ <sup>[166]</sup> ist schmaler als für Alkanthiolat-SAMs beobachtet. Im Gegensatz dazu zeigen die nicht-methylterminierten SAMs Halbwertsbreiten des S  $2p_{3/2}$ -Signals von  $0,64 \text{ eV}$  (PhS),  $0,65 \text{ eV}$  (BP0) und  $0,75 \text{ eV}$  (TP0).<sup>[155]</sup> Den Autoren<sup>[155,166]</sup> zufolge könne die Verbreiterung des Signals durch leicht unterschiedliche Zustände des Schwefelatoms hervorgerufen werden und deute damit auf unterschiedliche Bindungskonfigurationen der Adsorbatmoleküle innerhalb der SAM hin. Hier zeigt sich, dass sich methylterminierte Oligophenylat-SAMs von den phenylterminierten in ihrer Packung und damit in der Bindungsposition unterscheiden und nicht einfach verglichen werden können.

Bei der Betrachtung der Oligophenylthiolat-SAMs fällt auf, dass die Elementarzelle nicht gut zur Oberflächenstruktur von Gold(111) passt. Der, verglichen mit Alkylresten, größere Querschnitt der Oligophenyle und die Steifheit der Moleküle erzeugen lateralen Stress, da sich die Ankergruppen zwar am Oberflächengitter orientieren, die Reste diese enge Packung aber nicht einnehmen können und daher auseinander streben.<sup>[158]</sup>

Aus den verbreiterten Signalen im XPS lässt sich schließen, dass dadurch die Ankergruppen aus der für sie günstigsten Position herausgedrängt werden.<sup>[155]</sup> Aufgrund der Energielandschaft der Oberfläche kann eine nach der Elementarzelle einzunehmende Position so ungünstig werden, dass sie nicht besetzt wird. Erst wenn sich das Gitter der Adsorbatschicht und der Oberfläche wieder decken, wird die Ordnung in der SAM erneut hergestellt. Durch Tempern oder Abscheidung bei 60–100 °C heilt die Struktur aus und es entstehen von Fehlreihen unterbrochene Streifen, wenn die Differenz zwischen Adsorbat- und Oberflächengitter nicht mehr ausgeglichen werden kann.<sup>[24,162,164]</sup> Die Bereiche höherer Ordnung haben aufgrund der besseren elektronischen Kopplung der organischen Reste untereinander eine etwas größere elektrische Leitfähigkeit und erscheinen dadurch im STM leicht erhöht.<sup>[167]</sup>

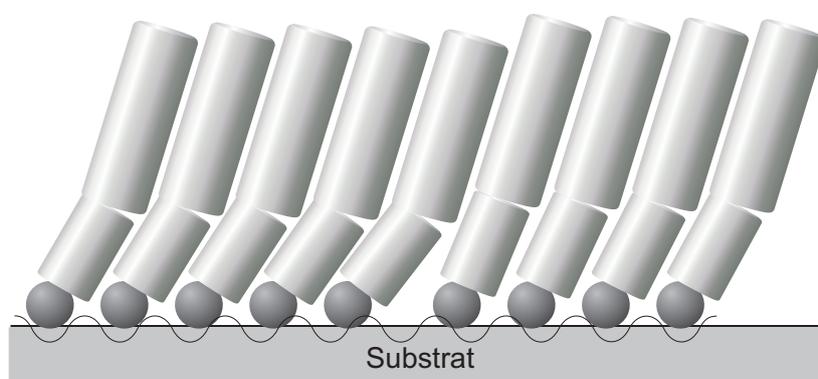
Die per STM bestimmte Höhe der geordneten Inseln ist abhängig von ihrem Durchmesser, was eine laterale elektrische Leitfähigkeit innerhalb der SAM anzeigt und die *p*-Oligophenylthiolat-SAMs zu interessanten Schichten für die organische Elektronik macht.<sup>[168]</sup> Gleichzeitig ist das Schwefelatom der Ankergruppe Teil des aromatischen Systems, wodurch der aromatische Rest an der Bindung zur Oberfläche beteiligt wird.<sup>[13]</sup> Die Bindung wird gestärkt, wodurch verglichen mit den Alkanthiolat-SAMs stabilere Gold-Thiolat-Komplexe auf der Oberfläche entstehen.

Neben den Fehlstellen in der Goldoberfläche durch die Adatombildung, wie sie für Alkanthiolat-SAMs auf Seite 16 besprochen wurde, entstehen bei Oligophenylthiolat-SAMs in den Bereichen mit hexagonaler Packung<sup>[165]</sup> zusätzlich um 2,5 Å erhöhte Inseln, die sich deutlich abheben und für die vollaromatischen Thiolate charakteristisch sind.<sup>[158,162,164,169]</sup> Sie werden aufgrund ihrer Höhe mit Inseln von Goldatomen in Verbindung gebracht, die sich durch eine höhere Beweglichkeit der Gold-Thiolat-Komplexe auf der Oberfläche aus den Adatomen zusammenlagern. Auffällig ist die geringe Dichte der Inseln an den Terrassenstufen. Es scheint, als würden die Inseln mit den Stufen verschmelzen. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass sie aus Goldatomen bestehen. Durch Tempern wird dieser Prozess beschleunigt, so dass solche Defekte vollständig ausgeheilt werden können.<sup>[24]</sup> Bevor sie jedoch kleiner werden und am Ende ganz verschwinden, wächst die durch die Inseln bedeckte Oberfläche auf bis zu 50 % an. Während dieser Phase wachsen die Inseln kontinuierlich in die Höhe, wobei bereits existierende Inseln als Keim dienen können.<sup>[170]</sup>

### 2.1.5. Oligophenylalkanthiolate auf Gold(111)

Ein Nachteil der *p*-Oligophenylthiolat-SAMs, vor allem für den Einsatz in der organischen Elektronik, ist die geringe Ordnung innerhalb der SAMs. Mit der Einführung von Methylengruppen zwischen dem aromatischen Rest und der Ankergruppe wird die Ordnung innerhalb der SAM besser. Die höhere Ordnung wird durch eine elektronische Entkopplung zwischen dem aromatischen System und der Oberfläche erkauft.<sup>[171]</sup> Monoatomare Goldinseln werden daher an aromatischen SAMs mit einer Alkylkette zwischen Aromat und Ankergruppe für gewöhnlich nicht gefunden. Sie wurden bisher lediglich bei SAMs von *p*-Methylbiphenylmethanthiolat (MeBP1), die bei 70 °C abgeschieden wurden, beobachtet.<sup>[23]</sup>

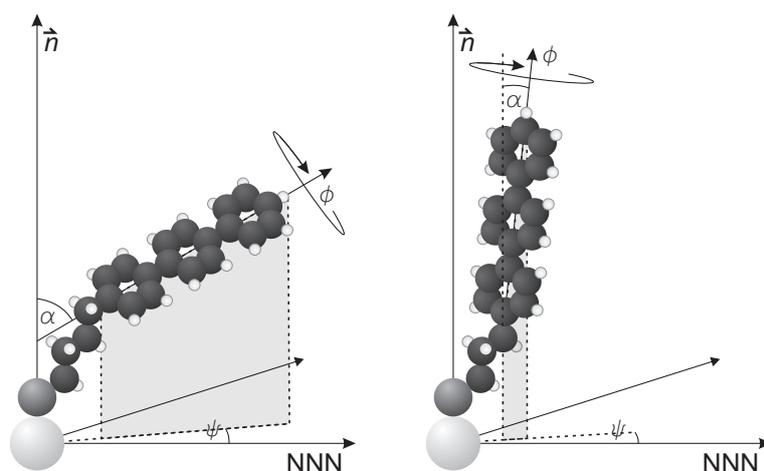
Die zusätzliche Flexibilität durch die Alkylkette erlaubt einen Ausgleich zwischen der bevorzugten Packung der Reste und der durch die Oberfläche vorgegebenen Struktur. Besonders deutlich wird dies an getemperten oder bei erhöhter Temperatur abgeschiedenen Schichten.<sup>[172]</sup> Der Einbau von Fehlreihen in gleichmäßigen Intervallen führt zu unterschiedlichen Abständen der Ankergruppen. Dadurch ändern sich die Winkel der Alkylketten zur Oberflächennormalen kontinuierlich, um einen gleichmäßigen Abstand der Reste zu erreichen (s. Abb. 2.13).



**Abbildung 2.13.:** Anpassung von Oligophenylalkanthiolaten an zu nah aneinander liegende Bindungsstellen. Das Oberflächenpotential und damit die Lage der günstigsten Bindungsstellen ist als Wellenlinie dargestellt.

Die darauf basierende Veränderung der Schichtdicke resultiert in einer Wellenstruktur bzw. einem Moiré-Muster. In STM-Bildern wechseln sich also hellere und dunklere Bereiche ab, so dass sich ein schachbrettartiges oder flechtmusterähnliches Erscheinungsbild ergibt.<sup>[173]</sup>

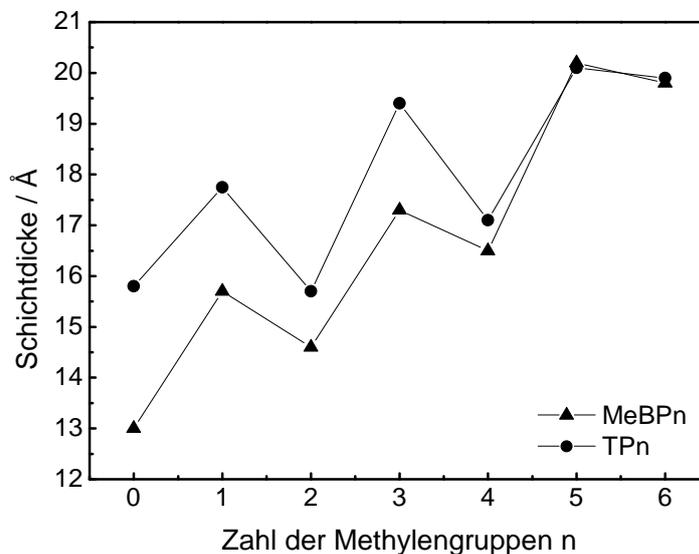
Allerdings scheint sich der Au-S-C-Bindungswinkel dabei nur wenig zu ändern. Je nachdem, ob die Alkylkette aus einer geraden oder ungeraden Anzahl  $n$  an Methylengruppen besteht, ist der aromatische Rest, z. B. *p*-Methylbiphenyl, stark oder weniger stark gegen die Oberflächennormale  $\vec{n}$  gekippt.<sup>[29,30,172]</sup> Die in der Literatur angegebenen Werte bewegen sich für Ketten mit einer geraden Anzahl von CH<sub>2</sub>-Gruppen zwischen 40° und 60° und für Ketten mit einer ungeraden Anzahl von CH<sub>2</sub>-Gruppen zwischen 16° und 23°.



**Abbildung 2.14.:** Die Stellung der Arylfunktionalität am Beispiel von TP<sub>n</sub> für gerade  $n$  (links) und ungerade  $n$  (rechts).  $n$  gibt die Zahl an Methylengruppen zwischen dem aromatischen Rest und der Ankerfunktion an.

Entsprechende Kippwinkel zeigen auch die *p*-Terphenylalkanthiolate (TP<sub>n</sub>).<sup>[149,174,175]</sup> Diese Abhängigkeit ist nur durch einen Bindungswinkel an der Ankerfunktion zu erklären, der sich in einem konstanten Bereich bewegt. Durch die Größe und Starrheit des aromatischen Restes wirkt sich der unterschiedliche Kippwinkel sowohl auf die Packungsdichte als auch auf die Schichtdicke aus. Letztere wächst mit der Moleküllänge nicht linear an, sondern stufig, wie in Abb. 2.15 gezeigt.

Aufgrund des höheren Kippwinkels und des damit steigenden Platzbedarfes der Moleküle mit geradzahlgiger Alkylkette nimmt der Abstand zwischen den nächsten Nachbarn auf der Oberfläche zu. An Stelle der  $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R_{30^\circ}$ -Struktur,<sup>[23,175,176]</sup> wie sie die ungeradzahlgigen Vertreter der Molekülreihe und die Oligophenylthiolat-SAMs zeigen, nehmen sie eine rechtwinklige  $(5\sqrt{3} \times 3)$ -Struktur ein.<sup>[172,175–177]</sup> In dieser Packung nimmt jedes Molekül eine Fläche von 27 Å<sup>2</sup> ein, das sind 25 % mehr als für ein Alkanthiolat. Nach 15 h tempern an Luft bei 60 °C wurde an zuvor bei Raumtemperatur



**Abbildung 2.15.:** Ellipsometrisch bestimmte Schichtdicken von *p*-Methylbiphenylalkanethiolat- (MeBPn)<sup>[26,30]</sup> und Terphenylalkanethiolat-SAMs (TPn)<sup>[174]</sup> mit unterschiedlich langen Alkylketten.

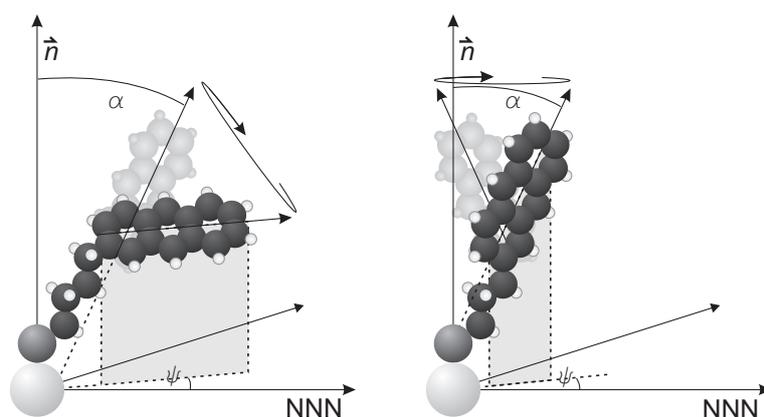
aus ethanolischer Lösung abgeschiedenen Schichten der *p*-Methylbiphenylalkanethiolate (MeBPn) mit  $n=4$  und  $n=6$  eine Phasenumwandlung beobachtet. Die Packung weitet sich in eine  $(6\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur auf. Damit erhöht sich der Platzbedarf pro Molekül auf  $32,4 \text{ \AA}^2$ . Da  $60^\circ\text{C}$  weit unterhalb der Desorptionstemperatur der Thiolate liegt, kann sich die Anzahl der auf der gesamten Oberfläche gebundenen Moleküle während des Experimentes nicht ändern. Die Strukturauflösung wird daher durch die Entstehung von Phasen einer neuen, dichteren  $(2\sqrt{3} \times 13)$ -Packung mit  $25,2 \text{ \AA}^2$  pro Molekül ausgeglichen.<sup>[172]</sup> Die gleiche  $(6\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur nimmt auch die TP6-SAM ein, sofern sie aus  $60^\circ\text{C}$  warmer Lösung abgeschieden wird.<sup>[175]</sup>

Eine Ausnahme von diesem Verhalten zeigt das *p*-Terphenylethanthiol (TP2SH), dessen SAM, aus Ethanol abgeschieden, nur bei erhöhter Temperatur ( $60^\circ\text{C}$ ) in die aufgeweitete  $(5\sqrt{3} \times 3)$ -Phase übergeht. Wird die SAM bei Raumtemperatur abgeschieden, zeigt sie dieselbe  $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur wie die ungeradzahligen Vertreter der Reihe.<sup>[175]</sup> Obwohl sich dieses Verhalten auch an den Schichtdicken bemerkbar machen sollte, ist das nach Abb. 2.15 nicht der Fall. Die vermessenen Schichten wurden allerdings aus THF und nicht aus Ethanol abgeschieden,<sup>[174]</sup> was ein Grund für die Diskrepanz sein könnte.

### 2.1.6. Anthracen-2-alkanthiolate auf Gold(111)

Eine weitere Gruppe von SAMs, die sich aufgrund ihres aromatischen Systems für den Aufbau molekularer Elektronik eignet, ist die der Anthracen-2-alkanthiolat-SAMs (Ant-n).<sup>[178]</sup> Trotz ihres Aufbaus aus flexibler Alkylkette und steifem aromatischem Rest zeigen diese SAMs keine derart ausgeprägte Abhängigkeit ihrer Struktur von einer geraden oder ungeraden Alkylkettenlänge wie solche von Oligophenylalkanthiolaten. Während bei letzteren eine Drehung des Restes keine Änderung der Orientierung bewirkt, ist das Gegenteil für asymmetrisch substituierte Reste der Fall. Der Aromat kann unabhängig von der Kettenlänge eine aufrechte Position (s. Abb. 2.16) einnehmen und so bei allen Kettenlängen die Packungsdichte maximieren. Die Moleküle können damit Abstandsänderungen der Ankergruppen leicht ausgleichen und günstigere Positionen auf der Oberfläche einnehmen, was die Ordnung im System erhöht. Die durchschnittliche Schwankung in der Packungsdichte von 20 %, <sup>[174]</sup> die die Oligophenylalkanthiolat-SAMs aufweisen, wird so auf 3 bis 6 % <sup>[179]</sup> reduziert. Diese Möglichkeit ist, wie die Größe der Moleküle, eine strukturgebende Komponente, die nicht vernachlässigt werden darf.

Die Packungsdichte erreicht mit  $4,2 \cdot 10^{14}$  Molekülen/cm<sup>2</sup> ( $6,9 \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>, 24 Å<sup>2</sup> pro Molekül) dennoch nicht ganz die der reinen Alkanthiolat-SAMs, was wiederum auf den sterischen Anspruch des aromatischen Restes zurückzuführen ist. In der für Aromaten typischen Fischgratstruktur sind die Ringebenen um 52° gegeneinander verdreht und um ca. 12° gegen die Oberflächennormale  $\vec{n}$  verkippt. <sup>[179]</sup>



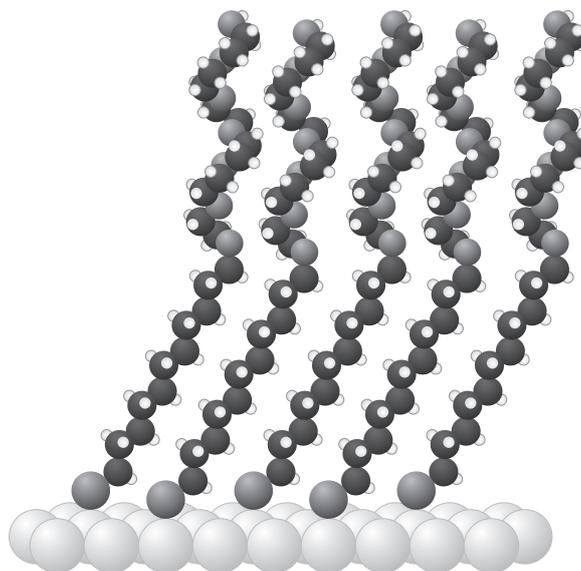
**Abbildung 2.16.:** Die Stellung der Arylfunktionalität von an 2-Position substituierten Anthracenen auf einer Oberfläche für eine gerade Anzahl an CH<sub>2</sub>-Gruppen (links) und eine ungerade Anzahl an CH<sub>2</sub>-Gruppen (rechts).

Ohne Alkylkette haben die Moleküle einen noch weiter erhöhten Platzbedarf von  $28,7 \text{ \AA}^2$  pro Molekül ( $3,48 \cdot 10^{14}$  Moleküle/cm<sup>2</sup>,  $5,79 \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>). Anthracen-2-thiolat-SAMs (Ant-0) bilden eine leicht aufgeweitete ( $2\sqrt{3} \times 4$ )-Struktur, in der die Moleküle die für Aromaten typische Fischgratstruktur mit einem Drehwinkel zwischen den Ringebenen von  $50^\circ$  und einem recht großen Kippwinkel von  $43^\circ$  einnehmen. Diese Zelle ist mit der Periodizität der Oberfläche nicht kommensurabel. Der dadurch entstehende Stress wird durch Versetzungen ausgeglichen, die zu kleinen Domänen von lediglich 5 bis 10 nm Durchmesser führen.<sup>[180]</sup> Ein ganz ähnliches Verhalten lässt sich an SAMs des kleineren Verwandten Naphthalin-2-alkanthiol beobachten. Durch die Rotationsmöglichkeiten bilden sich neben den kleinen, wenig geordneten Domänen allerdings auch zwei unterschiedliche koexistierende Phasen aus. Sie unterscheiden sich in der Größe der Elementarzelle, aber nicht im Platzbedarf der Moleküle. Dieser ist mit  $34,9 \text{ \AA}^2$ <sup>[181]</sup> noch größer als der des Anthracenthioats, was mit den geringeren lateralen Wechselwirkungen der kürzeren Moleküle korreliert.

### 2.1.7. Oligoethylenglycol-terminierte Alkanthiolate auf Gold(111)

Einen ganz anderen Anwendungsbereich als die aromatischen SAMs haben Oligoethylenglycol (OEG)-terminierte Alkanthiolat-SAMs. Sie zeigen nach Hydratisierung eine deutliche Resistenz gegen die Ablagerung von Proteinen, was sie für den Einsatz als biorepulsive Beschichtung interessant macht.<sup>[8,182]</sup>

OEG-SAMs zeigen, trotz der im Vergleich mit der Alkylkette größeren Ethylenglycol (EG)-Einheit, die strukturellen Einschränkungen der aromatischen SAMs nicht. In auf Gold(111) abgeschiedenen SAMs weisen die OEG-Einheiten eine helikale Struktur auf, die der (7/2)-Helix im kristallinen Polyethylenglycol (PEG) ähnelt.<sup>[8]</sup> Das heißt, eine Periode der Helix umfasst sieben EG-Einheiten und zwei Umdrehungen.<sup>[183]</sup> Die Struktur des PEGs passt mit einer Querschnittsfläche von  $21,3 \text{ \AA}^2$  sehr gut auf das von der Goldoberfläche vorgegebene Muster der Alkylketten, die in Konformation und Kippwinkel einer reinen Alkanthiolat-SAM gleichen.<sup>[184]</sup> Die Abstände zwischen den Helices sind in diesem Fall jedoch kleiner als im kristallinen PEG.<sup>[183]</sup> Die Helices müssen sich mit ihrer Hauptachse parallel zur Oberflächennormalen orientieren, um den Abstand von  $5 \text{ \AA}$  zwischen den Adsorptionsplätzen einzuhalten.<sup>[185]</sup>



**Abbildung 2.17.:** Idealisiertes Bild einer hexaethylglycolterminierten Undecanthiolat-SAM (C11EG6OH) auf einer regulären Gold(111)-Oberfläche. Während die Alkylketten die für Alkanthiolat-SAMs typische all-trans-Konformation einnehmen und um ca.  $30^\circ$  gegen die Oberflächennormale verkippt sind, bilden die Ethylglycol-Einheiten eine helikale Struktur aus, deren Hauptachse senkrecht auf der Oberfläche steht.<sup>[186]</sup>

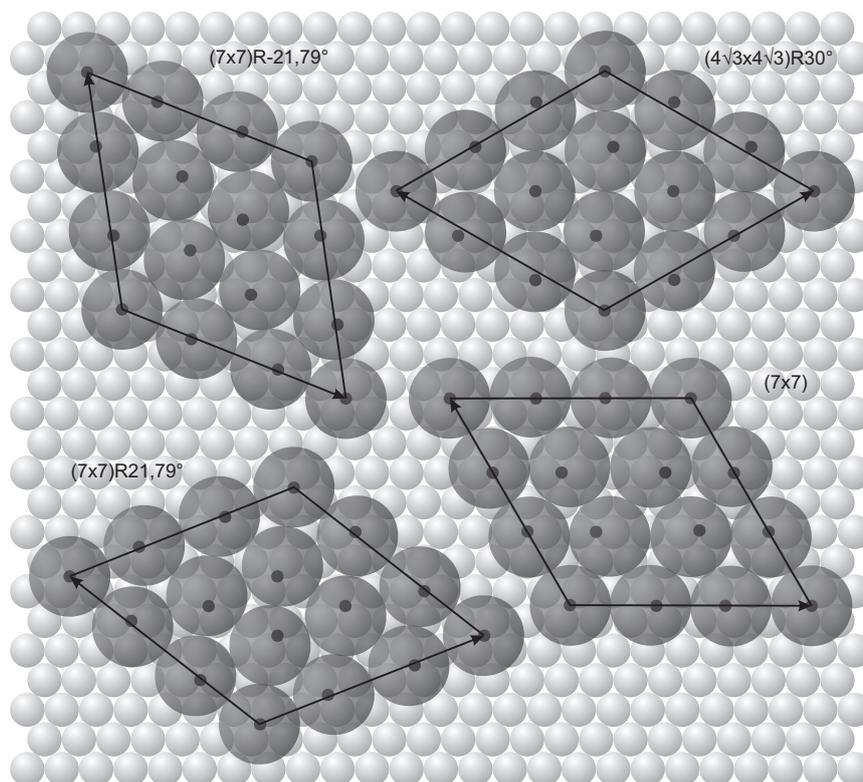
Dieses Bild ist stark idealisiert und gibt eher die Verhältnisse einer wasserfreien SAM wieder. Durch die Fähigkeit, in protischen Lösungsmitteln Wasserstoffbrückenbindungen zu den umgebenden Lösungsmittelmolekülen auszubilden, sind die Ketten an der Grenzfläche zum Lösungsmittel solvatisiert.<sup>[187,188]</sup> Nach Monte-Carlo-Simulationen von *Pertsin* und *Grunze* sind etwa 75 % der Sauerstoffatome,<sup>[189]</sup> die an der Oberfläche der SAM exponiert werden,<sup>[190,191]</sup> an solchen Wechselwirkungen beteiligt. Die Reste verlieren dadurch ihre helikale Konformation, also auch ihre Ordnung. Obwohl die Ausbildung der Helix in Abwesenheit protischer Lösungsmittel stark begünstigt sein sollte,<sup>[191]</sup> nimmt ein großer Teil der Adsorbat-Moleküle sowohl an Luft als auch im Vakuum keine helikale Konformation ein. Dieser Anteil wächst mit der Anzahl der EG-Einheiten, so dass bei 3 EG-Einheiten ca. 50 % und bei 6 EG-Einheiten nur noch 30 % der Reste eine helikale Struktur zeigen<sup>[186]</sup> und eine Koexistenz zwischen einer kristallinen und einer amorphen Phase besteht.<sup>[8]</sup> Der Grad der Kristallinität einer solchen EG-terminierten SAM zeigt eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Bei etwa  $60^\circ\text{C}$  gehen die EG-Einheiten fast vollständig und reversibel in die all-trans Konformation über.<sup>[192]</sup> Im Gegensatz dazu zeigt sich keine Abhängigkeit von der Abscheidungs- oder Liegezeit und von der Konzentration des Adsorbats in der Abscheidungslösung.

Es scheint also ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der all-trans und der helikalen Struktur vorzuliegen, das, verglichen mit den Alkyleinheiten, mit der hohen Variabilität der molekularen Konformation zusammenhängt.<sup>[8]</sup>

### 2.1.8. 1-Adamantanthiolat-SAMs auf Gold(111)

Die bisher beschriebenen SAMs ähneln sich im Abstand der Kopfgruppen auf der Oberfläche. Um eine niedrigere Oberflächendichte möglicher funktionaler Kopfgruppen zu erreichen, werden SAM-Bildner mit einem größeren Querschnitt benötigt. Diese Eigenschaft trifft auf Käfigmoleküle zu, die zudem sehr starr sind und damit keine strukturellen Änderungen auf der Oberfläche erwarten lassen, die die Abscheidungskinetik beeinflussen. Das macht ihre SAMs zu guten Modellsystemen. Ein kleiner Vertreter der Käfigmoleküle ist das Adamantan, das kleinste Molekül mit Diamantstruktur. Seine zehn Kohlenstoffatome bilden ein trizyklisches System aus Sechsringen, wodurch es hochsymmetrisch ist und in seiner räumlichen Ausdehnung einer Kugel ähnelt. Aufgrund dieser Struktur ist es sehr starr und wenig reaktiv, was der Grund für die Namensgebung ist: „*ἀδάμας* – der Unbesiegbare“. <sup>[193]</sup> Im Kristall sind die Moleküle kubisch flächenzentriert gepackt mit einem Abstand zum nächsten Nachbarn von 6,67 Å. <sup>[193]</sup> Damit ist der sterische Anspruch deutlich größer als es die Packung einer Alkanthiolat-SAM mit einem Abstand zum nächsten Nachbarn von 5 Å zulassen würde. Die Überstruktur der Kopfgruppen einer solchen SAM wird folglich nicht vom idealen Bindungsort des Schwefels, sondern vom *Van-der-Waals*-Radius des Moleküls bestimmt. Dementsprechend ist durch einen Wechsel der Ankerfunktion von Schwefel auf sein größeres Homologes, das „weichere“ Selen, möglicherweise ein Einfluss auf Details der SAM, nicht aber auf die Überstruktur zu erwarten. Tatsächlich adsorbieren 1-Adamantanselenolat und -thiolat sowie das 1-Adamantanmethylthiolat in den gleichen Überstrukturen. Das sind eine hexagonale ( $7 \times 7$ ) und zwei dazu äquivalente ( $7 \times 7$ )R21,8°-Überstrukturen (s. Abb. 2.18) sowie eine ( $4\sqrt{3} \times 4\sqrt{3}$ )R30°-Überstruktur, die eine etwas kleinere Gitterkonstante aufweist. <sup>[194,195]</sup> Mit  $7,0 \pm 0,4$  Å <sup>[195]</sup> für die Selenolat- und  $6,9 \pm 0,4$  Å <sup>[196–198]</sup> bzw.  $6,8 \pm 0,1$  Å <sup>[199]</sup> für die Thiolat-SAM sind die Abstände zum nächsten Nachbarn sehr ähnlich und nur geringfügig größer als im Adamantankristall. In dieser Struktur liegt der Flächenbedarf eines Moleküls bei  $40 \pm 1$  Å<sup>2</sup>, <sup>[199]</sup> was eine theoretische maximale Oberflächendichte von  $(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^{14}$  Moleküle/cm<sup>2</sup> oder  $(4,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> ergibt. Das sind 54 % der Oberflächenbedeckung, die durch

Alkanthiolate erreicht werden kann (vgl. S. 14). Das Verhältnis der Bedeckungsgrade wurde durch reduktive Desorption der SAMs bestätigt. Je nachdem, ob der zur Desorption benötigte Strom oder die verbrauchte Ladung verglichen wurde, ergaben sich Werte von 52–60%.<sup>[197,198,200]</sup>



**Abbildung 2.18.:** Überstruktur einer 1-Adamantanmethylthiolat-SAM auf Gold(111).<sup>[194]</sup> Gezeigt sind die  $(7 \times 7)$ -, die zwei dazu äquivalenten  $(7 \times 7)R-21,79^\circ$ - und  $(7 \times 7)R21,79^\circ$ - sowie die etwas kleinere  $(4\sqrt{3} \times 4\sqrt{3})R30^\circ$ -Zelle. Der Punkt innerhalb eines Adamantanrestes gibt die jeweilige Brückenposition auf der Goldoberfläche an, die dem Mittelpunkt des Adsorbatmoleküls am nächsten liegt. Das Modell, in dem sich alle Schwefelatome oberhalb von Brückenplätzen befinden, ist nach Fujii et al. energetisch am günstigsten.<sup>[194]</sup>

Da sich die Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektren (IRRAS) der Adamantanthiolat- und Selenolat-SAMs nicht unterscheiden,<sup>[195]</sup> ist von einer ähnlichen Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche auszugehen. Über den Winkel, den die Schwefel-Kohlenstoffbindung in der 1-Adamantanthiolat-SAM gegen die Oberflächennormale  $\vec{n}$  einnimmt, herrscht in der Literatur allerdings noch kein Konsens. Aufgrund der geringen Abhängigkeit der intermolekularen Wechselwirkungen vom Kippwinkel und der Größe des Adamantanrestes gehen viele Autoren von einer aufrechten Konformation

aus.<sup>[196,198,201]</sup> Diese Vorstellung deckt sich mit Ergebnissen, die durch IRRA-Spektroskopie an Schichten von 1-Adamantanselenolat erzielt wurden. Die Schwingungsmoden, deren Dipolmomentsvektor parallel zur Se-C-Bindung ist, werden kaum abgeschwächt, während die Moden, deren Übergangsdipolmomente rechtwinklig dazu stehenden, stark abgeschwächt werden.<sup>[195]</sup> Allerdings erlaubt die geringe Abhängigkeit der intermolekularen Wechselwirkungen von der Orientierung auch eine Abweichung zwischen der Bindungsstelle und der Position exakt unterhalb des Restes, so dass eine günstigere Bindungsstelle eingenommen werden kann, ohne dass sich dies auf die Überstruktur sichtbar auswirkt. Außerdem handelt es sich um Ergebnisse für ein Selenolat, dessen Au-Se-C-Bindungswinkel nicht mit dem Au-S-C-Bindungswinkel des korrespondierenden Thiolats übereinstimmen muss.

In STM-Aufnahmen mit submolekularer Auflösung sollten senkrecht zur Oberfläche stehende Moleküle eine dreizählige Symmetrie zeigen, die von *Korolkov et al.* allerdings nicht gefunden werden konnte.<sup>[199]</sup> Stattdessen zeigen die Adamantan-Reste eine eher zweizählige Symmetrie. Aufgrund dessen wird ein Winkel von  $66^\circ$  zur Oberflächennormalen angenommen, der sehr nah am Bindungswinkel in Alkanthiolat-SAMs liegt und eine Erhöhung der Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Oberfläche bewirken soll. Nach *Willey et al.* ist ein so hoher Winkel wegen der Sterik des Moleküls allerdings nicht erreichbar. Aufgrund dieser Überlegungen schränken sie die mit den NEXAFS-Daten korrelierenden Paare aus Kipp- und Drehwinkel auf einen Bereich des Kippwinkels um  $30^\circ$  ein.<sup>[202,203]</sup> Dieser Bereich ist auch nach der Berücksichtigung der Abstände zwischen dem Mittelpunkt der Kopfgruppenposition und der günstigsten Bindungsstelle in Brückenposition zu erwarten (s. Abb. 2.18). Außerdem stimmt er mit den Ergebnissen von Dichtefunktional (DFT)- und Moleküldynamik (MD)-Rechnungen überein, die für die stabilste Konformation einen Winkel von  $36^\circ$  vorhersagen.<sup>[204]</sup> Diese Überlegungen basieren jedoch auf der Annahme einer glatten Gold(111)-Oberfläche, ein Szenario, das aufgrund der Untersuchungen an Alkanthiolat-SAMs unwahrscheinlich ist und durch die Arbeit von *Jobbins et al.* widerlegt wurde.<sup>[205]</sup> Durch STM-Messungen an 1-Adamantanthiolat-SAMs vor und nach der Desorption durch atomaren Wasserstoff haben die Autoren  $0,18 \pm 0,03$  Monolagen (ML) Adatome gefunden. Bei der Dichte der SAM von  $0,184$  ML bezogen auf die Anzahl der Goldatome entspricht das einem Adatom pro Adsorbatmolekül.

Die Anzahl der Adatome pro Flächeneinheit einer voll ausgebildeten Adamantanthiolat-SAM mit einem Adatom pro Thiolat entspricht damit der einer Alkanthiolat-

SAM, in der an jedes Adatom zwei Thiolate<sup>[106,128,140,142,143]</sup> gebunden sind. Beim Austausch des Adamantanthiols durch ein Alkanthiolat muss demnach kaum Energie für die Entstehung von Adatomen aufgebracht werden. Hingegen werden pro Mol Adamantanthiolat, das durch ca. 1,8 mol Dodecanthiolat ausgetauscht wird,<sup>[198]</sup> 94 kJ/mol allein durch die höhere Anzahl an Substrat-Adsorbat-Bindungen frei.<sup>[118]</sup> Hinzu kommen weitere 32–72 kJ/mol\* aus den, verglichen mit den Adamantanresten, stärkeren intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten.<sup>[100]</sup> Insgesamt entspricht das einem Energiegewinn von 70–92 kJ pro Mol Dodecanthiol, das sich nach dem Austausch auf der Oberfläche befindet. Das ist ein sehr hoher Wert, bedenkt man, dass für die Desorption langkettiger Alkanthiolat-SAMs bis zu 167 kJ/mol verbraucht werden (vgl. S. 13). Entsprechend findet der Austausch schon bei Anwesenheit von Alkanthiolen im Konzentrationsbereich von 0,1 mM vollständig statt<sup>[197,206]</sup> und die Koadsorption von Adamantanthiol und Decanthiol führt trotz der schnelleren Abscheidungskinetik des Adamantanthiols bei gleicher Konzentration der SAM-Bildner in der Lösung zu reinen Decanthiolat-SAMs.<sup>[196]</sup>

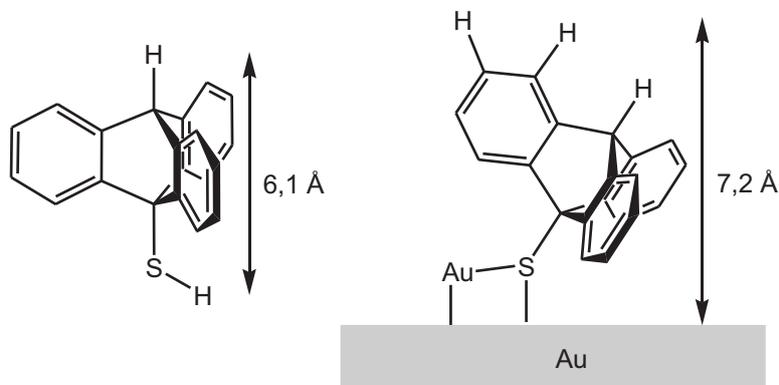
### 2.1.9. Triptycenthiol auf Gold(111)

Ein weiterer SAM-Bildner mit hohem sterischem Anspruch ist das Triptycenthiol. Der sterische Anspruch des Triptycen-Restes ist deutlich größer als der des Adamantan-Restes und kann zum Beispiel dazu dienen, den Abstand funktioneller Gruppen für die Adsorption weiterer Schichten einzustellen. Drei Phenylringe sind ortho-substituiert und über zwei Kohlenstoff-Brückenköpfe verknüpft, so dass sich ein schaufelradartiger Aufbau ergibt. Einer der Brückenköpfe trägt das Thiol als Ankerfunktionalität.<sup>[11,207]</sup> Auf Au(111) ist die Hauptachse des Moleküls, die durch eine Gerade durch die Brückenkopfatome definiert ist, um einen Winkel zwischen 33°<sup>[207]</sup> und 55°<sup>[11]</sup> gegen die Oberflächennormale verkippt. Aufgrund des symmetrischen Aufbaus ist dies auf einer glatten Oberfläche eigentlich nicht zu erwarten. Durch die drei nach unten weisenden Wasserstoffatome sollten repulsive Wechselwirkungen mit der Oberfläche eine Verkipfung um

---

\*In Ermangelung eines besseren Wertes für die intermolekularen Wechselwirkungen der CH<sub>3</sub>-Gruppen wurden die von Nuzzo et al. angegebenen 3,3 kJ/mol pro CH<sub>2</sub>-Gruppe auch für die CH<sub>3</sub>-Gruppe angewendet. Die Spanne von 40 kJ/mol basiert auf der von Dameron et al.<sup>[198]</sup> gemachten Annahme, dass die intermolekularen Wechselwirkungen des Adamantanrestes zwischen der Wechselwirkungsenergie von Dodecanthiol und 0 kJ/mol liegt.

mehr als 20° verhindern. Hingegen kann durch die Beteiligung eines Adatoms an der Bindung eine entsprechende Verkippung erreicht werden.<sup>[11,207]</sup>



**Abbildung 2.19.:** Triptycenthiol als Einzelmolekül (links) und als Thiolat über ein Adatom gebunden auf einer Goldoberfläche (rechts) mit einer Verkippung um ca. 33°.<sup>[207]</sup> Angegeben sind als theoretische Schichtdicken der Abstand zwischen dem Thiol-Wasserstoff und dem Wasserstoff am Brückenkopf im Einzelmolekül<sup>[11]</sup> und der Abstand zwischen der Goldoberfläche und dem am höchsten liegenden Wasserstoffatom unter der Annahme der Verkippung um 33° und einem Gold-Schwefel-Bindungsabstand von 2,45 Å.

Die mittels XPS bestimmten Schichtdicken von 6,8 Å<sup>[207]</sup> bis 7,4 Å<sup>[11]</sup> entsprechen ungefähr den theoretischen Schichtdicken. Es ist daher von einer dichtest gepackten SAM auszugehen. Aufgrund des großen Durchmessers der Triptyceneinheit sollte eine Methylengruppe zwischen dieser Gruppe und dem Schwefelatom keinen Einfluss auf die maximale Packungsdichte haben, wie es auch bei adamantanterminierten Thiolen der Fall ist. Es ist daher auch für das Triptycenthiol ein Flächenbedarf von 86,2 Å<sup>2</sup><sup>[208]</sup> pro Molekül anzunehmen, der dem des 10-(Mercaptomethyl)triptycens entspricht. Das sind umgerechnet  $1,93 \cdot 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> ( $1,16 \cdot 10^{14}$  Moleküle/cm<sup>2</sup>), also nur gut die Hälfte im Vergleich zu einer Adamantanthiolat-SAM. Allerdings ist die Bindungsenergie der Schwefel-Gold Bindung verglichen mit den Alkanthiolaten erhöht. Die Desorptionenthalpie ist mit 160 kJ/mol<sup>[207]</sup> mit den Desorptionenthalpien mittellanger Alkanthiolat-SAMs vergleichbar, nur dass nicht von starken intermolekularen Wechselwirkungen auszugehen ist. Dies bedeutet, dass bei einem Austausch durch Alkanthiolate wegen zusätzlicher Adsorbat-Substrat-Bindungen mindestens eine Energiemenge frei wird, die dem analogen Prozess bei der Adamantanthiolat-SAM entspricht. Es ist damit sehr schwer, SAMs von Triptycenthiol ohne Verunreinigungen, die sich z. B. in IRRA-Spektren durch zusätzliche Alkylschwingungen bemerkbar machen, abzuschneiden.<sup>[207]</sup>

## 2.2. Adsorption an festen Oberflächen

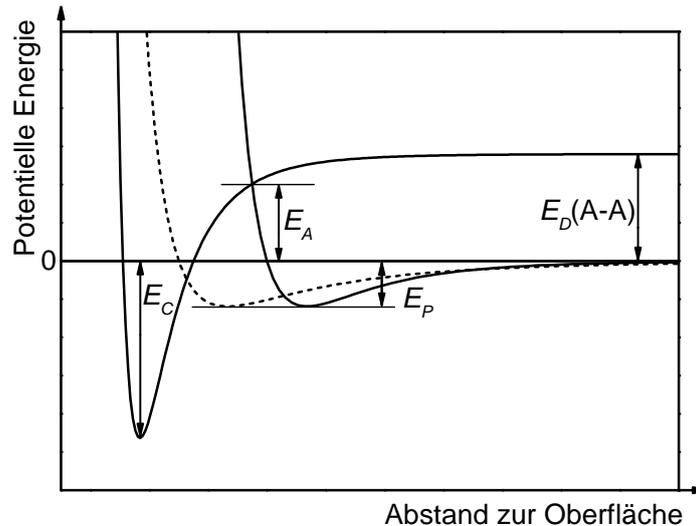
### 2.2.1. Einleitende Anmerkungen

Während in den vorhergehenden Abschnitten die Struktur selbst-anordnender Monoschichten beschrieben wurde, soll in den folgenden Abschnitten der Vorgang der Monoschichtentstehung betrachtet werden. Dabei handelt es sich um einen allgemeinen Prozess, der nicht nur die Bildung organischer Monoschichten beschreibt. Auch die Entwicklung von Kondensaten, das Wachstum von Kristallen oder die Anlagerung von Gasen auf Oberflächen, wie sie für die heterogene Katalyse von Bedeutung ist, finden auf diese Weise statt. Bei all diesen Prozessen adsorbieren Teilchen aus einem Adsorptiv, also einer Menge an adsorptionsfähigen Teilchen, auf eine Oberfläche, dem Substrat oder Adsorbens, und bilden ein Adsorbat.

### 2.2.2. Physisorption und Chemisorption

Sobald sich ein Adsorptivteilchen, das sich in einer flüssigen oder gasförmigen Phase aufhält, einer Oberfläche annähert, kann es durch Wechselwirkungen mit der Oberfläche einen energetisch günstigeren Zustand erreichen. Die überschüssige Energie kann es durch Stöße mit der Oberfläche an das Gitter des Festkörpers abgeben. Innerhalb der Dauer eines Stoßes von ca.  $10^{-13}$  s kann ein Großteil dieser Energie über Gitterschwingungen abtransportiert werden. Der Energietransport im Gitter ist letztlich nichts anderes als Wärmeleitung und entsprechend schnell.<sup>[209]</sup> Anschließend ist das Teilchen als Einheit, also ohne dass Bindungen gebrochen wurden, über *van-der-Waals*-Wechselwirkungen an die Oberfläche gebunden.<sup>[210]</sup> Dieser Zustand wird als physisorbiert bezeichnet.<sup>[211]</sup> Das Teilchen befindet sich jetzt in einer ersten flachen Potentialmulde (s. Abb. 2.20), in einem Zustand, der um die Physisorptionsenergie  $E_P$  günstiger ist als der Zustand als freies Teilchen.  $E_P$  ist in den meisten Fällen gering und liegt für die Adsorption kleiner Moleküle, wie der zweiatomigen Gase, im Bereich von 20 kJ/mol.<sup>[211]</sup> Die vergleichsweise großen Alkane und Alkanthiole setzen je nach Kettenlänge zwischen 50 kJ/mol und 180 kJ/mol durch den Eintritt in das Oberflächenpotential frei. Davon entfallen 6,1 kJ/mol auf jede Methyleneinheit, 15,5 kJ/mol auf eine Methylgruppe und 33,5 kJ/mol auf die Mercaptofunktion.<sup>[101,212]</sup> Bei der Adsorption aus Lösung muss ein Teilchen für diesen Prozess erst einen Enthalpiebetrag

aufbringen, der der Solvatationsenthalpie entspricht, um die Solvathülle abzustreifen und Lösungsmittelmoleküle von der Oberfläche zu verdrängen. Die Solvatationsenthalpien organischer Moleküle in Ethanol sind mit Werten zwischen -30 und -200 kJ/mol<sup>[213]</sup> allerdings bei weitem nicht so hoch wie für Ionen in Wasser, für die Werte zwischen -700 und -1000 kJ/mol<sup>[214]</sup> gefunden wurden.



**Abbildung 2.20.:** Energieverhältnisse bei der Adsorption eines Moleküls A-A aus der Gasphase an einer Oberfläche. Mit Annäherung an die Oberfläche wird es zunächst unter Gewinn der Energie  $E_P$  physisorbiert. Durch zusätzliches Aufbringen der Aktivierungsenergie  $E_A$  kann es dissoziieren und mit dem Energiegewinn  $E_C$  chemisorbieren.  $E_A$  ist kleiner als die in der Gasphase nötige Dissoziationsenergie  $E_D(A-A)$  und hängt vom genauen Potentialverlauf ab. So ist es auch möglich, dass für die Chemisorption keine zusätzliche Energie benötigt wird, wie der gestrichelte Potentialverlauf zeigt.<sup>[210]</sup>

Aus der ersten Potentialmulde der Physisorption kann ein Molekül in den chemisorbierten Zustand übergehen,<sup>[211]</sup> wobei für die Bildung von Alkanthiolaten auf Gold aus Alkanthiolen 124 kJ/mol<sup>[101]</sup> frei werden. Bei diesem Übergang handelt es sich um eine chemische Reaktion, bei der Bindungen entstehen und meist auch gebrochen werden, wozu eine Potentialbarriere überwunden werden muss. Diese kann oberhalb der Energie des freien Moleküls liegen, was bedeutet, dass eine zusätzliche Aktivierungsenergie  $E_A$  benötigt wird. Dies verlangsamt die Chemisorption verglichen mit der reinen Physisorption. Abhängig vom Potentialverlauf kann die Barriere aber auch kleiner sein als  $E_P$ , wie es in Abb. 2.20 durch den gestrichelten Potentialverlauf gezeigt ist. Die durch

die Physisorption gewonnene Energie reicht hier vollkommen aus, um den chemisorbierten Zustand zu erreichen. Die Reaktionsgeschwindigkeit unterscheidet sich bei diesem Reaktionstyp kaum von der Geschwindigkeit der Physisorption und ist damit nicht geeignet, um die Zustände zu unterscheiden. Auch die Adsorptionsenthalpie ist kein Unterscheidungskriterium, wie das obige Beispiel der Adsorption von Alkanthiolaten an Goldoberflächen zeigt. Ob es sich um physi- oder chemisorbierte Adsorbate handelt, lässt sich nur durch spektroskopische Methoden feststellen. Im Fall von Organothiولات-SAMs konnte mittels der Verschiebung in der Energie des S  $2p_{3/2}$ -Signals im XPS um 1,3 eV auf 162 eV<sup>[215]</sup> und einer Bande bei  $235\text{ cm}^{-1}$  im hochauflösenden Elektronenenergieverlustspektrum (high-resolution electron energy loss spectroscopy, HREELS), die einer Schwingung der Schwefel-Gold-Bindung zugeordnet wird,<sup>[118]</sup> gezeigt werden, dass sie an die Oberfläche chemisorbiert sind.

Auf kristallinen Oberflächen, wie der in Abschnitt 2.1.2 beschriebenen Goldoberfläche, hängt das Potential von der Position relativ zu den Oberflächenatomen ab. Die Oberfläche lässt sich damit in ein oder mehrere Elementarplätze aufteilen, die sich in ihrer potentiellen Energie voneinander unterscheiden. Mit einer Restenergie, die ausreicht um die Potentialbarriere zwischen den Adsorptionsplätzen zu überwinden, kann sich ein Adsorbat unabhängig davon, ob es physi- oder chemisorbiert ist, in der Energielandschaft der Oberfläche bewegen. Durch die Oberflächendiffusion kann es Kanten- oder Fehlstellenpositionen erreichen, die gegenüber den Plätzen der glatten Oberfläche durch eine erhöhte Zahl an Nachbarn energetisch begünstigt sind. Während sich bereits chemisorbierte Teilchen dort bevorzugt aufhalten, kann die höhere Energie der Oberfläche für physisorbierte Teilchen zu einer Hilfe werden, um eine mögliche Adsorptionsbarriere zu überwinden.<sup>[211]</sup>

Auf die gleiche Weise können Adsorbatteilchen auf einer heterogenen Oberfläche, die reaktive und nicht-reaktive Bereiche beinhaltet, die Positionen erreichen, auf denen sie chemisorbieren können. Dieser Mechanismus hat einen direkten Einfluss auf die Wahrscheinlichkeit, mit der Teilchen, die auf eine Oberfläche treffen, adsorbieren. Diese wird durch den Chemisorptionskoeffizienten  $s$  ausgedrückt. Das ist der Anteil der Teilchen, die innerhalb einer Zeiteinheit chemisorbieren, an allen Teilchen, die innerhalb dieser Zeiteinheit auf die Oberfläche treffen. Ohne die Möglichkeit zur Physisorption, also wenn ein Teilchen gezwungen ist, an der Stelle zu chemisorbieren, an der es auf die Oberfläche trifft, ist  $s$  proportional dem Anteil der reaktiven Bereiche auf der Oberfläche. Daraus folgt eine Abhängigkeit der Chemisorptionswahrscheinlichkeit von der Menge

an bereits adsorbiertem Material. Durch die Möglichkeit einer Physisorption oberhalb von nicht-reaktiven Bereichen, also auch auf einer bereits bestehenden Adsorbatschicht, geht diese Abhängigkeit zurück. Wie sehr die Chemisorptionswahrscheinlichkeit beeinflusst wird, hängt davon ab, wie groß das Verhältnis zwischen den Wahrscheinlichkeiten für die Desorption eines physisorbierten Teilchens und der direkten Chemisorption eines Teilchens ist.<sup>[216]</sup>

### 2.2.3. Adsorption und Desorption im Gleichgewicht

Die im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Prozesse der Physisorption und Chemisorption sind grundsätzlich umkehrbar. Ein Adsorbattteilchen kann aus jedem Zustand heraus desorbieren. Durch Wärmeenergie, also Gitterschwingungen, kann es einen Impuls erhalten, der das Teilchen von der Oberfläche wegbringt. Dies wird z. B. bei der thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) zur Bestimmung von Adsorptionswärmen genutzt.<sup>[212]</sup> Bei der Betrachtung von Adsorptionsprozessen handelt es sich damit immer um die Beobachtung der Einstellung dynamischer Gleichgewichte zwischen der Adsorption und der Desorption von Teilchen.

Die Lage dieses Gleichgewichts wird durch den Bedeckungsgrad im Gleichgewicht,  $\Theta_{eq}$ , ausgedrückt und ist eine Funktion von der Temperatur  $T$  und der Menge an angebotenen Adsorptiv. Letztere wird bei der Adsorption aus der Gasphase als Druck  $p$  und bei der Adsorption aus Lösung als Konzentration  $c(A)$  des Adsorptivs  $A$  angegeben. Der Funktionsverlauf von  $\Theta_{eq}$  ist abhängig von dem gewählten Substrat-Adsorbat-Paar und der chemischen Umgebung der Adsorbattteilchen, die die Oberfläche noch nicht erreicht haben. Daraus folgt für die Adsorption aus Lösung, die Gegenstand dieser Arbeit ist, eine Lösungsmittelabhängigkeit der Lage des Adsorptionsgleichgewichtes.

Um die Darstellung von  $\Theta_{eq}(T, c(A))$  zu vereinfachen, kann entweder die Temperatur oder die Konzentration konstant gehalten werden. Die Darstellung bei konstanter Temperatur wird als Isotherme bezeichnet. Die Darstellung bei konstanter Konzentration entspricht der Isobare in der Gasphasenadsorption und müsste als Isokonzentration bezeichnet werden. Sie ist jedoch aufgrund des geringen möglichen Temperaturfensters in Lösung von untergeordneter Bedeutung und findet daher nur wenig Beachtung.

Die Funktion  $\Theta_{eq}(T, c(A))$  kann aus dem Gleichgewichtsfall abgeleitet werden. Dieser tritt ein, sobald innerhalb einer bestimmten Zeit die Anzahl an adsorbierenden und desorbierenden Teilchen übereinstimmt. Der Bedeckungsgrad  $\Theta$  zeigt dann keine Änderung mehr mit der Zeit, d. h.  $d\Theta/dt = 0$ , und die Raten von Adsorption und Desorption können gleichgesetzt werden. Dieses Vorgehen entspricht der Theorie der absoluten Rate und ist die einfachste Möglichkeit, eine Isotherme herzuleiten.<sup>[217]</sup> Die bekannteste auf diese Weise erhaltene Isotherme ist die *Langmuir*-Isotherme.  $k_a$  und  $k_d$  sind die Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption und der Desorption.

$$\Theta_{eq} = \frac{k_a c(A)}{k_d + k_a c(A)} \quad (2.2)$$

Die Herleitung wird in Abschnitt 2.3.1 zusammen mit der Vorstellung des Adsorptionsmodells gezeigt. Die Vorgaben des kinetischen Modells gelten auch für die Isotherme, was bedeutet, dass die *Langmuir*-Isotherme nur für die Adsorption nicht miteinander wechselwirkender Teilchen auf homogenen Oberflächen angewendet werden kann.

Die Adsorption auf heterogenen Oberflächen, auf denen die Adsorptionsenergie von einer Bindungsstelle zur anderen variiert,<sup>[218]</sup> lässt sich besser durch die *Freundlich*-Isotherme mit den Parametern  $A$  und  $f$  beschreiben.<sup>[219]</sup>

$$\Theta_{eq} = A c(A)^{1/f} \quad (2.3)$$

Anders als die *Langmuir*-Isotherme ist die *Freundlich*-Isotherme keine Sättigungsfunktion. Mit ihr lassen sich daher sowohl die Gleichgewichte der Mono- als auch der Multilagenadsorption beschreiben. Auch wenn Gleichung (2.3) zunächst empirisch gefunden wurde,<sup>[219]</sup> existieren inzwischen unterschiedliche Interpretationen in der Literatur. Mitte des vergangenen Jahrhunderts gelang *Halsey* und *Taylor* die Herleitung aus der *Langmuir*-Isotherme über die Einführung einer exponentiellen energetischen Verteilung der Adsorptionsplätze.<sup>[220,221]</sup> Hieraus folgt die erste Interpretation des Parameters  $f$ , der mit der Verteilungsfunktion der Energie der Adsorptionsplätze korrespondiert.<sup>[221]</sup> Nach der thermodynamischen Betrachtung von *Tóth* ist  $f$  hingegen ein 2-dimensionaler Kompressibilitätsfaktor. Wenn  $f > 1$  ist, bedeutet das, dass die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen kleiner sind als diejenigen zwischen der Oberfläche und dem Adsorptiv.<sup>[222]</sup> Die Herleitung von *Yang* innerhalb der statistischen Thermodynamik verbindet beide Interpretationen. Er hat für  $f$  sowohl eine

Abhängigkeit von der Wechselwirkungsenergie zwischen den Adsorbatteilchen, die mit dem Produkt aus der Koordinationszahl der Adsorbatteilchen  $z$  und einer charakteristischen Konstante  $g$  skaliert, als auch von der energetischen Oberflächenheterogenität, die durch den Parameter  $a$  beschrieben wird, gefunden.<sup>[223]</sup>

$$f = \frac{z g}{2 k_B T} - a \quad (2.4)$$

Das bedeutet, dass die *Freundlich*-Isotherme für Adsorptionssysteme mit variablem Grad an Oberflächenheterogenität und variablem Grad an lateralen Wechselwirkungen gültig ist.<sup>[223]</sup> Findet die Adsorption aus Lösung statt, wird der Austausch von Lösungsmittelmolekülen auf der Oberfläche durch Adsorbatmoleküle durch einen weiteren Parameter beschrieben, der  $f$  beeinflusst. Dabei ist  $1/f \propto n_s/n_{tot}$ , was den Anteil von Lösungsmittelmolekülen, die vor dem Austausch auf der Oberfläche waren, an allen durch die Adsorption freigegebenen Lösungsmittelmolekülen darstellt.<sup>[224]</sup> Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass schon *Freundlich* festgestellt hat, dass das Gleichgewicht der Adsorption aus Lösung durch die *Freundlich*-Isotherme besser wiedergegeben wird als das der Adsorption aus der Gasphase.<sup>[219]</sup>

Eine weitere empirisch gefundene Isotherme ist die *Temkin*-Isotherme.<sup>[221,225]</sup> Auch hier sind  $A$  und  $f$  für das Adsorptionssystem spezifische Parameter. Die Isotherme beschreibt das Gleichgewicht der Adsorption an Oberflächen mit starker Heterogenität und wird daher häufig für katalytische Systeme genutzt.<sup>[218]</sup>

$$\Theta_{eq} = A \ln(f c(A)) \quad (2.5)$$

Wie schon am Beispiel der *Freundlich*-Isotherme zu erkennen ist, können unterschiedliche kinetische Modelle zu der gleichen Isotherme führen. Die Anwendbarkeit einer Isotherme erlaubt daher keine Aussage über das dahinter liegende kinetische Modell. Diesem Umstand entspricht auch die Erfahrung, dass die *Langmuir*-Isotherme für die Adsorption aus der Gasphase oftmals erfolgreich angewendet werden kann, das *Langmuir*-Modell selbst in diesen Fällen jedoch nicht zum Erfolg führt.<sup>[217]</sup>

### 2.2.4. Die Adsorption von Organothiolen auf Gold(111)

Genauso wie für die Untersuchung der Eigenschaften vollständig ausgeprägter Monoschichten, ist die Abscheidung von Alkanthiolen auf Gold(111) die bisher am umfassendsten studierte Modellreaktion zum Studium der Abscheidungskinetik selbstanordnender Monoschichten. Im Allgemeinen geht man in der Literatur davon aus, dass Alkanthiolat-SAMs aus Alkanthiolen in einem mindestens zweistufigen Prozess entstehen. In einem ersten schnellen Schritt werden innerhalb weniger Minuten 80 bis 90 % der Schicht gebildet.<sup>[19,20]</sup> Die adsorbierten Moleküle weisen in Übereinstimmung mit der Beobachtung ungeordneter Phasen<sup>[116]</sup> zu Beginn der Adsorption viele gauche-Defekte auf.<sup>[99,226]</sup> Bei einem Bedeckungsgrad von 0,6 zeigen sich erste kleinkristalline und noch defektreiche Domänen, die von *Kawasaki et al.*<sup>[35]</sup> durch STM-Messungen an Schichten von Oktanthiol beobachtet wurden. Mit dem Ansteigen des Bedeckungsgrades auf 0,7 konnten sie erste Inseln aufrecht stehender Moleküle abbilden. Damit einhergehend fanden sie in zeitabhängig aufgenommenen IRRA-Spektren eine Änderung der Intensitätsverhältnisse im Bereich der C-H-Streckschwingungen, die auf ein Aufrichten der Moleküle hindeutet. Während die symmetrischen und antisymmetrischen Moden der Methylgruppe stärker werden, verändert sich die Intensität der Banden, die den Methylengruppen zugeordnet werden, trotz des steigenden Bedeckungsgrades kaum.

Es gibt einen Trend, dass die Geschwindigkeit dieses Schrittes mit zunehmender Kettenlänge abnimmt,<sup>[52,227,228]</sup> was möglicherweise in der geringeren Zahl konformativer Freiheitsgrade, der geringeren Fähigkeit bei liegender Adsorption zusätzliche Bindungsstellen zu blockieren oder der höheren Diffusionsgeschwindigkeit kleinerer Moleküle begründet liegt. In einem zweiten, sehr viel langsameren Schritt werden durch Nachordnungsprozesse Bindungsstellen zur weiteren Besetzung freigegeben. Eine starke Änderung der IRRA-Spektren findet in dieser Phase nicht mehr statt.<sup>[226]</sup> Das bedeutet, dass weitere Bindungsstellen weniger durch die Aufrichtung oder Streckung der Ketten freigegeben werden als vielmehr durch den Platzwechsel einzelner Moleküle. Ein solches Verhalten entspricht einer *Ostwald-Reifung*, wie sie von *Poirier* und *Tarlov* per STM beobachtet wurde,<sup>[133]</sup> und führt zu einer Verkleinerung der für Domänengrenzen benötigten Fläche. Dies zeigt sich auch im Absinken der Elektronentransferrate durch eine SAM während des Wachstums und Ausheilungsprozesses.<sup>[47]</sup>

Der Endzustand wird mit zunehmender *Ostwald-Reifung* der SAM nur sehr langsam erreicht. Obwohl die Adsorptionsenergie mit über 100 kJ/mol<sup>[101]</sup> für langkettige Alkan-

thiole ausreichend hoch liegt, um die Desorption unter üblichen Abscheidungsbedingungen (Konzentrationen im millimolaren Bereich, Raumtemperatur) vernachlässigen zu können, befindet sich die SAM im Endzustand in einem dynamischen Gleichgewicht von Adsorption und Desorption. *Schlenoff* et al.<sup>[76]</sup> haben Desorption und Selbstaustausch über den Rückgang der Radioaktivität von <sup>35</sup>S markierten SAMs beobachtet. In welcher Form die Thiolate desorbieren, ist noch nicht vollständig geklärt. Da die Desorptionsrate unabhängig von der angebotenen Wasserstoffmenge ist, ist dieser nicht zwingend an der Desorption beteiligt.<sup>[76]</sup> Die Adsorption findet bei Raumtemperatur jedoch unter dem Bruch der S–H-Bindung statt. Weder in Oberflächenramanspektren<sup>[122]</sup> noch in hochaufgelösten Elektronenenergieverlustspektren<sup>[151]</sup> wurden Schwingungen einer S–H-Bindung beobachtet. Lediglich in Niedertemperaturstudien, bei denen die Adsorption aus der Gasphase unterhalb von 220 K durchgeführt wurde, konnte die nicht-dissoziative Adsorption von Methanthiol und Propanthiol auf Gold beobachtet werden.<sup>[118,229]</sup> Da die Adsorption von Wasserstoff auf Gold bei Raumtemperatur wenig begünstigt ist und hauptsächlich an defektreichen Stellen mit hoher Oberflächenkrümmung stattfindet,<sup>[230]</sup> ist von einer raschen Desorption des Sulfhydryl-Wasserstoffs nach erfolgter Rekombination zu H<sub>2</sub> auszugehen. Tatsächlich fanden *Kodama* et al.<sup>[71]</sup> per TDS die Desorption von Wasserstoff aus Oktanthiol-Schichten bei ca. 290 K. Da molekularer Wasserstoff bereits bei 120 K desorbiert, wurde die Desorption bei 290 K mit der Entstehung von Thiolen auf der Oberfläche in Zusammenhang gebracht. Der bei der Adsorption von Thiolen freigesetzte Wasserstoff ist in der Lage, Nitrogruppen einer SAM teilweise zum Amin zu reduzieren. Dieser Effekt tritt weder ein, wenn das entsprechende Disulfid abgeschieden wird, noch, wenn die Abscheidung aus Lösung stattfindet.<sup>[72]</sup>

Da der Sulfhydryl-Wasserstoff die Oberfläche verlässt, wird eine vollständig reversible Adsorption nach



unwahrscheinlich. Für die Desorption müssen alternative Reaktionswege existieren. Vorstellbar ist die Desorption als Disulfid, die durch die Bildung von Dimeren auf der Oberfläche<sup>[140]</sup> begünstigt sein könnte. Diese Oberflächenkonformation kann während der Abscheidung aus Lösung auch zur Bildung von Goldthiolat-Komplexen führen, deren Goldanteil anschließend in der Abscheidungslösung wiedergefunden wird.<sup>[131,132]</sup>

Gleichsam ist es aber auch möglich, dass die Thiolate als Radikale desorbieren, wie sie von *Kodama et al.* in der Gasphase gefunden wurden.<sup>[71]</sup> In Lösung ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass diese nach dem Verlassen der Oberfläche mit dem Lösungsmittel zum Thiol reagieren. In protischen Lösungsmitteln ist auch die Desorption als Thiolat möglich, das im Anschluss Lösungsmittelmoleküle oder neu ankommende Adsorptivmoleküle deprotoniert.<sup>[76]</sup> Der letzte Fall wäre eine Form des von *Schlenoff et al.* beobachteten Selbstaustauschs.

### 2.2.5. Die Adsorption von Organothioacetaten auf Gold(111)

Eine Alternative, um Organothiolatmonoschichten zu erhalten, besteht in der Abscheidung von Organothioacetaten anstatt der jeweiligen Thiole. Aufgrund der Möglichkeit, eine Thiolfunktionalität über die Umsetzung der jeweiligen Bromverbindung mit Thioessigsäure und anschließender hydrolytischer Spaltung des Thioesters einzuführen, ist das Thioacetat sowohl ein Intermediat als auch eine beliebte Schutzgruppe in der Synthese von Organothiolen, die die Oxidation der Thiole durch Luftsauerstoff zu Disulfiden verhindert. Die direkte Abscheidung des Thioacetats ist daher mit der Einsparung einer Synthesestufe verbunden und eine gute Möglichkeit, um Moleküle abzuscheiden, die eine thiolempfindliche Gruppe besitzen oder oxidationsempfindlich sind.<sup>[40,161]</sup>

Häufig wird die Monoschichtbildung aus Thioacetaten unter saurer<sup>[231–233]</sup> oder basischer<sup>[161,231–236]</sup> Esterhydrolyse in der Abscheidungslösung durchgeführt. Die Abscheidungsgeschwindigkeit hängt dann von der vorangegangenen Zeit für die Hydrolyse ab.<sup>[235]</sup> Da bei diesem Vorgehen tatsächlich das entsprechende Thiol abgeschieden wird, entspricht die Qualität der erhaltenen Schichten der Qualität der direkten Abscheidung des Thiols.<sup>[161]</sup>

Auch bei der direkten Abscheidung der Thioacetate ohne zusätzliche Reagenzien werden Thiolat-SAMs gebildet.<sup>[40,161,237–239]</sup> Es gibt nur geringe Unterschiede in den IR-Spektren von aus Thiolen und aus Thioacetaten hergestellten SAMs, die aus den unterschiedlichen Packungsdichten resultieren, die bei gleichen Abscheidungsbedingungen erreicht werden.<sup>[40]</sup> Insbesondere fehlen in den Spektren der Letzteren die charakteristischen Carbonylbanden der Acetylgruppen.<sup>[238]</sup> Auch DFT-Rechnungen von *Jacob et al.*<sup>[240]</sup> sowie XPS-Messungen von *Béthencourt et al.*<sup>[40]</sup> haben ergeben, dass es sich um eine Chemisorption unter Verlust der Acetylgruppe handelt. Ein deutliches O 1s-Signal

deutet allerdings darauf hin, dass sich Überreste dieser Gruppe noch nach 48 h auf der Oberfläche befinden. Ein schwaches Signal von ca. einem Drittel der Fläche wurde auch in den XP-Spektren der durch das jeweilige Thiol abgeschiedenen Schichten gefunden, das durch Lösungsmittelreste erklärt wurde.<sup>[40]</sup> Wird dieses Signal als Hintergrund betrachtet und von dem Signal der thioacetatbasierten Schichten abgezogen, kann nach Korrektur der Signale um den Wirkungsquerschnitt der Photoionisation<sup>[241]</sup> das Stoffmengenverhältnis von Schwefel zu Sauerstoff berechnet werden. Dieses liegt für die von *Béthencourt* et al. untersuchte Decanthiolat-SAM bei 1,6 und für die Oktadecanthiolat-SAM bei 1,0. Dieses Ergebnis kann allerdings nur qualitativ bewertet werden, da die Signale im XPS durch die SAM selbst abgeschirmt werden und umso schwächer werden, je näher sich die jeweiligen Atome an der Substratoberfläche befinden. Der Unterschied in den Schwefel-Sauerstoff-Verhältnissen kann also sowohl daher rühren, dass ein größerer Teil der sauerstoffhaltigen Spezies die Decanthiolat-SAM verlassen hat als aus der Oktadecanthiolat-SAM ausgetreten ist, als auch daher, dass sich die sauerstoffhaltige Spezies nicht direkt auf der Goldoberfläche befindet und das S 2p-Signal durch die Oktadecylketten stärker abgeschirmt wird als durch die Decylketten. Die Identität der sauerstoffhaltigen Spezies konnte durch *Béthencourt* et al. nicht geklärt werden, da kein Signal für den oxidierten Kohlenstoff des Acetylrestes gefunden wurde. Es ist allerdings möglich, dass dieses Signal nicht auftaucht, wenn die Acetylgruppen sehr oberflächennah und damit durch die Alkylketten verdeckt sind.<sup>[40]</sup>

Die Bildung von Monoschichten aus Organothioacetaten verläuft langsamer als beim korrespondierenden Thiol.<sup>[40,161,239]</sup> Entsprechend ist die Packungsdichte der thioacetatbasierten Schichten unter gleichen Abscheidungsbedingungen geringer als bei SAMs, die aus den korrespondierenden Thiolen gebildet wurden.<sup>[40,237]</sup> Dafür kann eine, verglichen mit der S–H-Bindung, geringere Geschwindigkeit der S–C-Bindungsspaltung verantwortlich sein, die mit der niedrigeren Elektronendichte am Schwefelatom durch den elektronenziehenden Acetylrest einhergeht.<sup>[242]</sup> Es handelt sich um einen polaren Übergangszustand, der DFT-Rechnungen von *Jacob* et al.<sup>[240]</sup> zufolge in einer homolytischen Bindungsspaltung endet. Allerdings weist der von ihnen berechnete Übergangszustand eine niedrigere freie Enthalpie auf als der Übergangszustand der S–H-Bindungsspaltung, woraus eigentlich eine Beschleunigung der Reaktion resultieren sollte.

Bezüglich der Ordnung der SAMs besteht eine kontroverse Literaturlage, die möglicherweise auf der Reinheit des eingesetzten Adsorptivs beruht. Einige Autoren berichten

von wenig geordneten Schichten mit geringer Kristallinität,<sup>[40,161,237]</sup> die auch nach langen Abscheidungszeiten von einem Tag noch viele Fehlstellen aufwiesen.<sup>[242]</sup> *Badin* et al. konnten wiederum aus einer ethanolischen Lösung von mehrfach aufgereinigtem Dodecathioacetat hoch geordnete Schichten liegender Moleküle abscheiden.<sup>[84]</sup> Eine ähnlich hohe Ordnung wurde auch über die Abscheidung aus der Gasphase erreicht.<sup>[243]</sup> Obwohl Inseln einer stehenden  $c(4 \times 2)$ -Phase gefunden wurden, nahmen diese auch nach fünftägiger Abscheidung nicht mehr als 40 % der Oberfläche ein. Daraus und aus der Tatsache, dass die stehende Phase nur an Defekten und Domänengrenzen der liegenden Phase gefunden wurde, folgerten *Badin* et al., dass der Kontakt zur Goldoberfläche für die S–C-Bindungsspaltung notwendig ist. Diese wird durch die Ausbildung der liegenden Phase unterbunden, was zu einer kinetischen Hemmung der weiteren Schichtbildung führt.<sup>[84]</sup> Darauf deutet auch der Unterschied zwischen den Abscheidungsgeschwindigkeiten der Thioacetate und Thiole hin, der mit zunehmender Länge des organischen Restes zunimmt.<sup>[40]</sup>

## 2.3. Kinetik der Adsorption an Oberflächen

### 2.3.1. Nicht-dissoziative *Langmuir*-Adsorption

Die nicht-dissoziative Adsorption nach *Langmuir*<sup>[244]</sup> ist eines der bekanntesten kinetischen Modelle zur Beschreibung einstufiger reversibler Adsorptionsprozesse aus der Gasphase auf festen Oberflächen. Obwohl die Herleitung aus der kinetischen Gastheorie stammt, kann das Modell bei einer homogenen Verteilung der Adsorbateilchen in der oberflächenangrenzenden Phase auch auf die Adsorption aus Lösung angewendet werden. Aus diesem Grund wurde es in zahlreichen Arbeiten zur Kinetik der Entstehung von SAMs aus Thiolen an Goldoberflächen angewendet,<sup>[34,45,46,55,58,245,246]</sup> obwohl es sich eigentlich um eine dissoziative Adsorption unter dem Bruch der S-H-Bindung handelt. Der entstehende Wasserstoff ist im Vergleich mit dem adsorbierenden Thiolat sehr klein und scheint die Oberfläche schnell zu verlassen (vergl. S. 44), wodurch er nicht weiter an der Adsorption beteiligt ist und keine zusätzlichen Adsorptionsstellen blockiert. Die Adsorption kann also genähert als nicht-dissoziativ betrachtet werden. Da die nicht-dissoziative Adsorption als Grundlage für die Entwicklung weiterer Modelle diente,<sup>[43,58,60,99,247,248]</sup> hat sie eine besondere Relevanz für die Bildungskinetik

selbst-anordnender Monoschichten erlangt und soll daher basierend auf den Arbeiten von *Langmuir*<sup>[244,249]</sup> vorgestellt werden.

Eine feste Oberfläche, wie zum Beispiel die eines Kristalls, hat eine feste Anzahl  $N_0$  an energetisch gleichen Elementarplätzen pro  $\text{cm}^2$ . Da jeder dieser Plätze ein Adsorbatteilchen beherbergen kann, ist die maximale Anzahl an adsorbierten Teilchen durch  $N_0$  vorgegeben. Wie stark eine solche Oberfläche besetzt ist, lässt sich nicht nur absolut durch die Anzahl  $N$  an Adsorbaten pro  $\text{cm}^2$ , sondern auch relativ durch den Bedeckungsgrad  $\Theta = N/N_0$  ausdrücken. Dieser ändert sich mit der Anzahl an Teilchen, die pro Zeiteinheit an die Oberfläche adsorbieren sowie desorbieren, was durch die Adsorptionsrate  $\alpha$  und die Desorptionsrate  $\nu$  ausgedrückt wird:

$$\frac{d\Theta}{dt} = \alpha - \nu \quad (2.7)$$

Auf einer Oberfläche, auf der die Adsorbate nicht mobil sind und die Adsorptionswahrscheinlichkeit für einen bestimmten Platz nicht davon abhängt, ob ein Nachbarplatz besetzt ist, ist  $\Theta$  ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, mit der ein mit der Oberfläche stoßendes Teilchen auf einen besetzten Adsorptionsplatz trifft. Daher wird die Adsorptionsrate  $\alpha$  nicht nur durch die Adsorptionswahrscheinlichkeit  $\alpha_1$  pro Stoß eines Teilchens mit der Oberfläche und die Anzahl auftreffender Teilchen  $\mu$  pro  $\text{cm}^2$  und Sekunde bestimmt, sondern auch durch die Menge freier Adsorptionsplätze  $(1 - \Theta)$ :

$$\alpha = \alpha_1 \mu (1 - \Theta) \quad (2.8)$$

Sofern ein Teilchen mit derselben Identität desorbiert, mit der es adsorbiert ist, ist die Desorptionsrate proportional zu  $\Theta$ . Damit lässt sich die Desorptionsrate  $\nu$  mit der Entstehung freier Plätze auf der Oberfläche durch die Desorptionsrate bei maximaler Bedeckung  $\nu_1$  ausdrücken:

$$\nu = \nu_1 \Theta \quad (2.9)$$

Bei Übereinstimmung der Raten für Adsorption und Desorption befindet sich das System im Gleichgewicht. Aus (2.8) und (2.9) ergibt sich der Gleichgewichtsbedeckungsgrad  $\Theta_{eq}$ :

$$\Theta_{eq} = \frac{\alpha_1 \mu}{\nu_1 + \alpha_1 \mu} \quad (2.10)$$

Da  $\mu$  bei der Adsorption aus der Gasphase, die als ideales Gas betrachtet wird, über die Avogadro-Konstante  $N_L$ , die Gaskonstante  $R$  und die Temperatur  $T$  proportional mit dem Druck  $p$  zusammenhängt,

$$\mu = \frac{p N_L}{\sqrt{2 \pi R T M}} \quad (2.11)$$

lässt sich  $\Theta_{eq}$  praktikabler als

$$\Theta_{eq} = \frac{k_a p}{k_d + k_a p} \quad (2.12)$$

schreiben, wobei  $\alpha_1$  und der druckunabhängige Anteil von  $\mu$  zur temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstante der Adsorption  $k_a$  zusammengefasst und  $\nu_1$  entsprechend durch die Geschwindigkeitskonstante der Desorption  $k_d$  ersetzt wurde. Demnach ist  $\Theta_{eq}$  eine druckabhängige Größe. Für kleine Drücke wird  $\Theta_{eq}$  nach Gleichung (2.10) proportional zum Druck, für große Drücke geht  $\Theta_{eq}$  in einer Sättigungsfunktion gegen 1. Da der Quotient der Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion die Gleichgewichtskonstante der Reaktion ergibt,

$$K = \frac{k_a}{k_d} \quad (2.13)$$

ergibt sich nach der Langmuir-Isotherme (2.12)  $K$  aus der Anfangssteigung einer Auftragung von  $\Theta_{eq}$  gegen  $p$ . Die Adsorption lässt sich demnach wie eine chemische Reaktion zwischen dem Adsorbat A und einer aktiven Bindungsstelle  $S_a$  zu einer besetzten Bindungsstelle  $S_b$  durch die Reaktionsgleichung



formulieren. Die Konzentrationen von  $S_a$  und  $S_b$  lassen sich in Form von  $(1 - \Theta)$  und  $\Theta$  ausdrücken. Für die Langmuir-Adsorption lassen sich die Geschwindigkeits-Zeit-Gesetze damit auch als

$$\frac{d\Theta}{dt} = - \frac{d(1 - \Theta)}{dt} = k_a c(A) (1 - \Theta) - k_d \Theta \quad (2.15)$$

schreiben. Die Geschwindigkeits-Zeit-Gesetze lassen sich ohne Einschränkung auch auf Lösungen, also die flüssige Phase, übertragen, sofern die Lösungsmittelmoleküle nicht an der Reaktion beteiligt sind.<sup>[250]</sup> Damit ist es möglich, den Druck  $p$  des Adsorbats

A durch die Konzentration  $c(A)$  zu ersetzen. Für den Beginn der Adsorption, also für  $\Theta \rightarrow 0$ , geht Gleichung (2.15) in

$$\left[ \frac{d\Theta}{dt} \right]_{\Theta \rightarrow 0} = k_a c(A) \quad (2.16)$$

über. Die Geschwindigkeitskonstante der Adsorption lässt sich demnach aus der Anfangsgeschwindigkeit der Adsorption bei verschiedenen (kleinen) Adsorbatkonzentrationen ermitteln.

Nach Integration von Gleichung (2.15) und Einsetzen der Randbedingungen ergibt sich der Verlauf des Bedeckungsgrades mit der Zeit:

$$\Theta(t) = \Theta_{eq} - \Theta_{eq} e^{-(k_a c(A) + k_d)t} \quad (2.17)$$

Der exponentielle Verlauf der *Langmuir*-Adsorption kann durch Logarithmieren linearisiert werden,

$$\ln \left( \frac{\Theta_{eq} - \Theta(t)}{\Theta_{eq}} \right) = -(k_a c(A) + k_d)t \quad (2.18)$$

was bedeutet, dass eine Auftragung von  $\ln([\Theta_{eq} - \Theta(t)]/\Theta_{eq})$  gegen die Zeit eine Gerade mit der Steigung  $-(k_a c(A) + k_d)$  ergibt.  $(k_a c(A) + k_d)$  ist die observable Geschwindigkeitskonstante  $k_{obs}$ , die eine lineare Abhängigkeit von der Adsorptivkonzentration aufweist. Die Auftragung gegen  $c(A)$  ermöglicht damit die Bestimmung von  $k_a$  aus der Steigung und von  $k_d$  aus dem Achsenabschnitt.

Die *Langmuir*-Adsorption nimmt eine einstufige Adsorption unabhängig von Wechselwirkungen mit bereits vorhandenen Adsorbaten an. Diese Bedingungen sind zumindest für langkettige SAM-Bildner mit mehr als 11 Kohlenstoffatomen nicht zu erfüllen. Aus den intermolekularen Wechselwirkungen von mindestens 3,3 kJ/mol pro  $\text{CH}_2$ -Gruppe, die von Nuzzo et al.<sup>[100]</sup> für Alkanthiolat-SAMs bestimmt wurden, lassen sich Wechselwirkungen zwischen den Resten von 30 bis 110 kJ/mol abschätzen, die in der Größenordnung von Chemisorptionsenthalpien liegen. Aus den Wechselwirkungen zwischen dem molekularen Rückgrat und der Substratoberfläche folgt zudem eine Mehrstufigkeit der Bildungskinetik, über die sich die meisten Forscher einig sind.<sup>[19,20]</sup> Gauche-Defekte in der Kette oder auch liegend adsorbierte Moleküle können Plätze zeitweise blockieren, und durch den Durchmesser der Ketten werden angrenzende Plätze

dauerhaft blockiert. Einem auf die Oberfläche treffenden Adsorptivmolekül stehen dann nicht alle freien Plätze zur Verfügung und die Adsorptionswahrscheinlichkeit weicht von der Proportionalität zu  $(1 - \Theta)$  ab, die eine weitere Voraussetzung des *Langmuir*-Modells ist. Dennoch wurde die *Langmuir*-Adsorption von vielen Arbeitsgruppen genutzt, um die Adsorption von Organothiolen auf Gold zu beschreiben. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind in Tabelle 2.2 zusammengestellt.

Es gibt mehrere Gründe, warum sich die experimentell ermittelten Kurven trotz der Diskrepanz zwischen den Annahmen des Modells und den tatsächlichen Verhältnissen während der SAM-Entstehung relativ gut mit Gleichung (2.17) anpassen lassen. So existiert bei einigen Arbeiten ein Nullpunktproblem bezüglich des wahren Startpunktes der Adsorption. Dieses wird durch die Zugabe einer konzentrierten Lösung des Thiols zu einer größeren Menge des Lösungsmittels erzeugt, das zum Zwecke der Temperierung oder Justage der Anordnung vorgelegt wurde.<sup>[34,39,45,46,77,246,254]</sup> Durch die Zeit, die während des Einspritzens und der Verteilung des Adsorptivs vergeht, ist der Anfang der Adsorption weniger scharf definiert als es zum Beispiel durch plötzliches Eintauchen eines Sensors der Fall ist. In dieser Zeit flutet das Adsorptiv am Sensor an, wodurch die Adsorption einsetzt. Da die Lösung aber noch inhomogen ist, ist die Konzentration am Ort des Sensors unbekannt, wodurch der Anfang der Adsorptionskurven gestört ist.<sup>[50]</sup> Hinzu kommen eine geringe zeitliche Auflösung<sup>[34,39,252–255]</sup> und kurze Messzeiten, die eine Stunde nicht überschreiten<sup>[34,45,77,246,252]</sup> bei gleichzeitig niedrigen Konzentrationen im mikromolaren Bereich und darunter. Die Schicht ist damit bei Beendigung der Messung noch unvollständig ausgeprägt, was die Bestimmung des Gleichgewichtsbedeckungsgrades erschwert. Im Gegenzug muss man diesen Arbeiten jedoch zugestehen, dass sie gezeigt haben, dass sich der Anfang der SAM-Bildung mit einem klassischen *Langmuir*-Modell erster Ordnung gut beschreiben lässt. Einige der vorgestellten Arbeiten beschränken entsprechend die Anwendbarkeit des Modells auf die ersten Minuten der Adsorption und gehen nachfolgend von einem weiteren Adsorptionsschritt aus.<sup>[50,247,252,254,255]</sup> Bei längeren Messungen zeigen sich deutliche Abweichungen der Messdaten vom *Langmuir*-Modell,<sup>[39,46,245,253]</sup> wie in Abbildung 2.21 aus einer Veröffentlichung von *Hu* und *Bard*<sup>[245]</sup> exemplarisch gezeigt. Die Adsorption verläuft während der ersten Sekunden der Adsorption wesentlich schneller, als durch das Modell vorhergesagt. Im Anschluss geht die Rate zurück, was nach dem Modell erst verspätet erfolgt. Das Modell zeigt allerdings eine stärkere Krümmung, was zu einem stärkeren Rückgang der Rate führt als von den Daten vorgegeben. Dieses Verhalten

**Tabelle 2.2.:** In der Literatur angewandte kinetische Modelle zur Beschreibung der Adsorption von Organothiolen auf Gold. I: *Langmuir*-Modell erster Ordnung nach Gleichung (2.17).

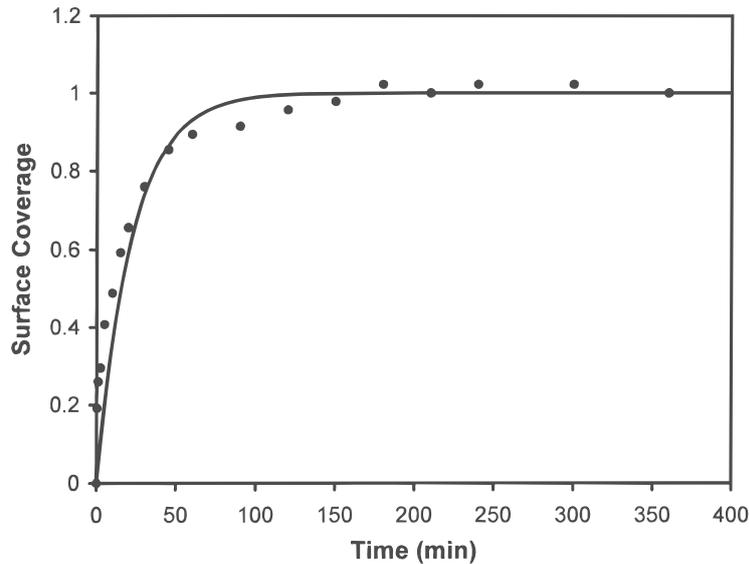
Adsorptiv	Konzentration $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	Lösungs- mittel	Volumen <sup>2</sup> mL
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SH	1 · 10 <sup>-3</sup>	Ethanol	(Flusszelle)
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SH	1 · 10 <sup>-3</sup>	n-Hexan	(Flusszelle)
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> SH	2 · 10 <sup>-5</sup>	Ethanol + 0,1 M LiClO <sub>4</sub>	18
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> SH	1 · 10 <sup>-5</sup> – 3 · 10 <sup>-3</sup>	n-Hexan	99 + 1
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> SH	2 · 10 <sup>-5</sup>	Ethanol + 0,1 M LiClO <sub>4</sub>	18
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> SH	2 · 10 <sup>-6</sup>	Ethanol	(Flusszelle)
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> SH	5 · 10 <sup>-3</sup>	Ethanol	0,05 + 1
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> SH	1 · 10 <sup>-3</sup>	Ethanol	(Flusszelle)
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> SH	1 · 10 <sup>-3</sup>	n-Hexan	(Flusszelle)
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> SH	2 · 10 <sup>-5</sup>	Ethanol + 0,1 M LiClO <sub>4</sub>	18
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> SH	8,4 · 10 <sup>-3</sup>	Ethanol	
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> SH	1 · 10 <sup>-9</sup> – 1 · 10 <sup>-2</sup>	Ethanol	
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> SH	4 · 10 <sup>-3</sup>	Ethanol	
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> SH	0,3 · 10 <sup>-6</sup> – 4,5 · 10 <sup>-5</sup>	Ethanol	
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> SH	1,4 · 10 <sup>-6</sup>	Ethanol	20
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> SH	2 · 10 <sup>-5</sup>	Ethanol + 0,1 M LiClO <sub>4</sub>	18
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> SH	2 · 10 <sup>-5</sup>	Ethanol + 0,1 M LiClO <sub>4</sub>	18
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> SH	1 · 10 <sup>-5</sup>	Ethanol	
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> SH	5 · 10 <sup>-6</sup>	Ethanol	
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> SH	1 · 10 <sup>-5</sup> – 3 · 10 <sup>-4</sup>	Cyclohexan	99 + 1
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> SH	1 · 10 <sup>-6</sup> – 3 · 10 <sup>-4</sup>	n-Hexan	99 + 1
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> SH	2 · 10 <sup>-4</sup>	2-Butanol	0,8+0,2
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>21</sub> SH	2 · 10 <sup>-6</sup>	Ethanol	
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>21</sub> SH	1 · 10 <sup>-3</sup>	Ethanol	(Flusszelle)
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>21</sub> SH	1 · 10 <sup>-3</sup>	n-Hexan	(Flusszelle)
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> SH	5 · 10 <sup>-3</sup>	Ethanol	0,05 + 1
HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> SH	5 · 10 <sup>-6</sup>	n-Hexan	5 + x
COO <sup>-</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SH	5 · 10 <sup>-4</sup>	Wasser (pH 10,2)	
COO <sup>-</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SH	5 · 10 <sup>-5</sup>	Wasser + 0,45 mM NaCl (pH 10,2)	
NO <sub>2</sub> PhSH	1 · 10 <sup>-5</sup>	Ethanol	
NO <sub>2</sub> PhSH	5 · 10 <sup>-6</sup>	Ethanol	
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> AzoOC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> SH		Ethanol	

<sup>1</sup> Messung ex situ    <sup>2</sup> Ein zweites Volumen gibt die Menge an Thiollösung an, die nach dem Start einer Messung zum vorgelegten Lösungsmittel hinzugegeben wurde.

In einigen Arbeiten wird der Term  $(k_a c + k_d)$  zur observablen Geschwindigkeitskonstante  $k_{obs}$  zusammengefasst. Bei Vernachlässigung der Desorption werden  $\Theta_{eq} = 1$  und  $k_d = 0$ .

Dauer <sup>3</sup>	Lösung bewegt	Methode	$k_{obs}$ s <sup>-1</sup>	$k_a$ $\frac{\text{L}}{\text{mol s}}$	$k_d$ s <sup>-1</sup>	Quelle
25 min	ja	SHG		3726		[58]
25 min	ja	SHG		6017		[58]
8 min+45 min	nein	Impedanz-Spektroskopie	0,0598	2992		[50]
1 min	ja	QCM		811	0,42	[45]
8 min+45 min	nein	Impedanz-Spektroskopie	0,0585	2925		[50]
30 min	ja	SHG	0,0052	2600		[77]
18 h	nein	QCM	0,6			[46]
25 min	ja	SHG		2636		[58]
25 min	ja	SHG		5298		[58]
8 min+45 min	nein	Impedanz-Spektroskopie	0,0551	2756		[50]
4 h	ja	Cantilever		0,26	$0,54 \cdot 10^{-3}$	[251]
1 h	nein	Cantilever		0,061	$3,61 \cdot 10^{-4}$	[252]
1 h	nein	Cantilever	0,0007			[252]
1 h	nein	SHG		3300		[34]
8 h	ja	Ellipsometrie	0,00009			[253]
8 min+45 min	nein	Impedanz-Spektroskopie	0,0554	2773		[50]
8 min+45 min	nein	Impedanz-Spektroskopie	0,0507	2536		[50]
26 h	nein	Ellipsometrie <sup>1</sup>	0,0017			[39]
26 h	nein	Ellipsometrie <sup>1</sup>	0,0009			[39]
1 min	ja	QCM		2059	0,19	[45]
1 min	ja	QCM		2440	0,16	[45]
4 min+25 min	nein	AFM		19		[254]
30 min	ja	SHG	0,0047	2337		[77]
25 min	ja	SHG		2337		[58]
25 min	ja	SHG		4588		[58]
47 h	nein	QCM	1			[46]
10 min	nein	Ellipsometrie		386		[246]
400 min	ja	AFM Kraftmessung	0,00075			[245]
400 min	ja	AFM Kraftmessung	0,00033			[245]
26 h	nein	Ellipsometrie <sup>1</sup>	0,0025			[39]
26 h	nein	Ellipsometrie <sup>1</sup>	0,0014			[39]
3 h+21 h		Kontaktwinkel <sup>1</sup>		1360		[255]

<sup>3</sup> Bei Angabe von mehr als einer Zeit wurde ein mehrstufiger Prozess beobachtet, wobei für die erste Stufe eine *Langmuir*-Adsorption angenommen wurde.



**Abbildung 2.21.:** Änderung des Bedeckungsgrades mit der Zeit während der Adsorption von  $\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^-$  aus 0,5 mM wässriger Lösung (pH 10,2) an Gold. Die Messdaten wurden durch AFM-Kraftmessungen aufgenommen und durch die nicht-dissoziative *Langmuir*-Adsorption angepasst. Die Abbildung wurde aus einer Veröffentlichung von *Hu* und *Bard*<sup>[245]</sup> übernommen.

nimmt mit der Konzentration ab und kehrt sich bei sehr niedrigen Konzentrationen von  $1 \mu\text{M}$  um.<sup>[39,58]</sup>

### 2.3.2. Alternative Adsorptionsmodelle

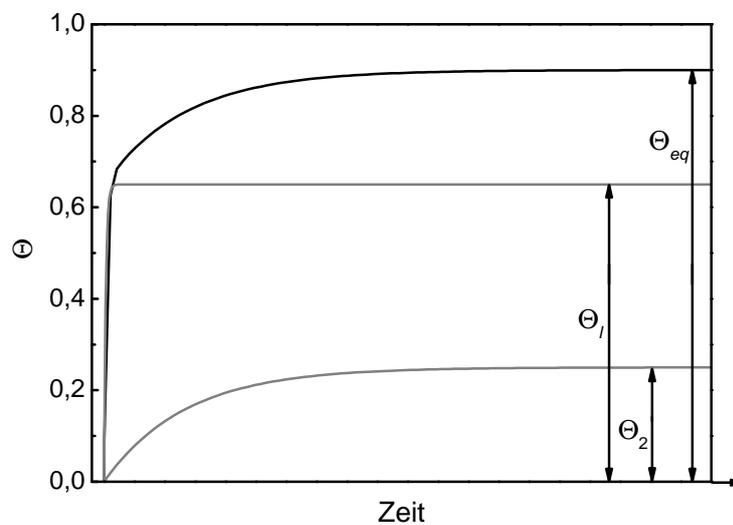
Die Beobachtung, dass die *Langmuir*-Adsorption nur die ersten Minuten der SAM-Entstehung beschreiben kann, hat einige Autoren dazu veranlasst, basierend auf der *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung alternative Modelle zu entwickeln, um die Adsorptionskurven auch über eine längere Zeitspanne beschreiben zu können.

Ein von *Hähner*<sup>[99]</sup> vorgeschlagenes und von *DeBono*<sup>[247]</sup> weiter entwickeltes Modell für die Adsorption von Alkanthiolen nimmt zwei Spezies an Adsorptionsplätzen an, die in zwei Stufen besetzt werden. In der ersten Stufe wird durch eine *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung eine Population mit der Gleichgewichtsbedeckung  $\Theta_l$  auf einem Teil der Adsorptionsplätze aufgebaut. Die Adsorbatmoleküle nehmen eine noch nicht gauche-Defekt-freie Konformation ein und decken benachbarte Plätze ab. Erst durch die Streckung der Ketten werden die benachbarten Plätze freigegeben, wodurch auf diesen eine

Population mit der Gleichgewichtsbedeckung  $\Theta_2$  aufgebaut wird. Die Summe beider Populationen ist der Bedeckungsgrad im Gleichgewichtsfall,  $\Theta_{eq}$ . Da das Modell keine festen Vorgaben macht, wie die einem Adsorbateilchen benachbarten Plätze inhibiert werden, sollte es sich auf alle Adsorbate anwenden lassen, die nach erfolgter Chemisorption der Ankergruppe mit ihrem organischen Rest auf der Oberfläche physisorbieren können. Unter der Bedingung der Unabhängigkeit beider Prozesse ergibt sich eine Summe von zwei Exponentialfunktionen mit den observablen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{obs,1}$  und  $k_{obs,2}$ .

$$\Theta(t) = \Theta_1 (1 - e^{-k_{obs,1}t}) + \Theta_2 (1 - e^{-k_{obs,2}t}) \quad (2.19)$$

In Abbildung 2.22 ist die Auswirkung dieser Herangehensweise auf die Kurvenform gezeigt. Die sehr starke Steigungsänderung der *Langmuir*-Funktion wird etwas abgemildert, wodurch nach einem ersten schnellen Anstieg ein länger andauerndes langsames Wachstum ermöglicht wird.



**Abbildung 2.22.:** Schichtwachstum über zwei exponentielle Teilschritte (in grau), die die unabhängige Besetzung ( $\Theta_1$  und  $\Theta_2$ ) von unterschiedlichen Spezies an Adsorptionsplätzen beschreiben. In schwarz ist die Summe der Teilschritte nach Gleichung 2.19 aufgetragen.

Ein sehr ähnliches Modell verwendet eine *Langmuir*-Adsorption im ersten Schritt zum

schnellen Aufbau einer Population  $S_{b1}$  mit dem Bedeckungsgrad  $\Theta_1$ , gefolgt von einer Nachordnung mit der Geschwindigkeitskonstante  $k_s$  zur dichten Monoschicht mit  $S_{b2}$  besetzten Plätzen und dem Bedeckungsgrad  $\Theta_2$ , wodurch eine neue Population an Adsorptionsplätzen besetzbar wird:<sup>[43]</sup>



$$\begin{aligned}
 \frac{d\Theta_1}{dt} &= k_a c(A) (1 - \Theta_1 - \Theta_2) - k_d \Theta_1 - k_s \Theta_1 \\
 \frac{d\Theta_2}{dt} &= k_s \Theta_1
 \end{aligned} \tag{2.21}$$

Nach Integration ergibt sich der Bedeckungsgrad auch hier aus der Summe zweier Exponentialfunktionen.<sup>[43]</sup>

$$\Theta(t) = \Theta_1(t) + \Theta_2(t) = K_1 (1 - e^{-k_{obs1} t}) + K_2 (1 - e^{-k_{obs2} t}) \tag{2.22}$$

$K_1, K_2, k_{obs1}$  und  $k_{obs2}$  haben folgende Abhängigkeit von den echten Geschwindigkeitskonstanten aus den Differentialgleichungen und der Konzentration des Adsorptivs:<sup>[43]</sup>

$$\begin{aligned}
 K_1 &= \frac{-k_a c(A) (k_s - k_{obs,1})}{(k_{obs,1} - k_{obs,2}) k_{obs,1}} \\
 K_2 &= \frac{-k_a c(A) (k_s - k_{obs,2})}{(k_{obs,1} - k_{obs,2}) k_{obs,2}} \\
 k_{obs,1} &= \frac{k_a c(A) + k_d + k_s}{2} + \sqrt{\left(\frac{k_a c(A) + k_d + k_s}{2}\right)^2 - k_a k_s c(A)} \\
 k_{obs,2} &= \frac{k_a c(A) + k_d + k_s}{2} - \sqrt{\left(\frac{k_a c(A) + k_d + k_s}{2}\right)^2 - k_a k_s c(A)}
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

Während dieses Modell mathematisch der *Langmuir*-Adsorption mit zwei unabhängigen Schritten gleicht, ist die Interpretation der Geschwindigkeitskonstanten eine andere. Dies betrifft vor allem die Konzentrationsabhängigkeit der beobachteten Geschwindig-

keitskonstanten  $k_{obs,i}$ , die bei der *Langmuir*-Adsorption proportional abhängig von der Adsorptivkonzentration ist. Die echten Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich bei diesem Modell gemäß:

$$k_{obs,1} + k_{obs,2} = k_a c(A) + k_d + k_s \quad (2.24)$$

und

$$k_{obs,1} k_{obs,2} = k_a k_s c(A). \quad (2.25)$$

Bei Auftragung der Summe  $k_{obs,1} + k_{obs,2}$  gegen die Adsorptivkonzentration sollte sich also eine Gerade mit der Steigung  $k_a$  und dem y-Achsenabschnitt  $k_d + k_s$  ergeben und eine Auftragung des Produktes der beobachteten Konstanten gegen  $c(A)$  eine Gerade mit der Steigung  $k_a \cdot k_s$ .

Von *Liao et al.*<sup>[49,256]</sup> wurde ein Modell vorgeschlagen, das die zunehmende Hemmung der Adsorption mit fortschreitendem Schichtwachstum über Wechselwirkungen zwischen den organischen Resten der Adsorbatmoleküle erklärt. Sie haben die Adsorption aus Lösung ähnlich dem stochastisch-dynamischen *Glauber*-Prozess<sup>[257]</sup> betrachtet. Die nicht adsorbierten und die adsorbierten Teilchen bilden zwei Populationen, zwischen denen der Übergang abhängig von der Änderung des chemischen Potentials  $\mu_s$  durch die Adsorption und der Wechselwirkungsenergie  $\epsilon$  zwischen den Ketten erfolgt. Unter der Annahme einer homogenen Schichtbildung ergibt sich das Wachstum nach einer dynamischen Nahfeld-Näherung mit  $z$  nächsten Nachbarn zu:

$$\frac{1}{\Upsilon} \frac{d\Theta}{dt} = (1 - \Theta) n_b e^{\frac{z\Theta\epsilon + \mu_s}{2RT}} - \Theta (1 - n_b) e^{-\frac{z\Theta\epsilon + \mu_s}{2RT}} \quad (2.26)$$

$\Upsilon$  ist eine inverse Relaxationszeit und  $n_b$  ist die Besetzungsdichte der an die Oberfläche angrenzenden Lösung, also das Produkt aus dem Molvolumen  $V_m$  und der Konzentration an der Oberfläche.  $RT$  ist das Produkt aus der allgemeinen Gaskonstante und der Temperatur. Anders als bei der *Langmuir*-Adsorption ist in diesem Modell nicht nur die Adsorptionsgeschwindigkeit, sondern auch die Desorptionsgeschwindigkeit von der Konzentration der Lösung abhängig.

Ein weiterer Vergleich mit der *Langmuir*-Adsorption nach Gleichung (2.17) zeigt, dass bei der Anwendung der *Langmuir*-Adsorption auf ein System, das dem *Ulman*-Modell

**Tabelle 2.3.:** In der Literatur angewandte kinetische Modelle zur Beschreibung der

Adsorptiv	Konzentration $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	Lösungs- mittel	Volumen <sup>1</sup> mL	Dauer
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> SH n = 3, 11, 21	1 · 10 <sup>-3</sup>	Ethanol	(Flusszelle)	25 min
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> SH n = 3, 11, 21	1 · 10 <sup>-3</sup>	n-Hexan	(Flusszelle)	25 min
NO <sub>2</sub> -BP-SH	7 · 10 <sup>-6</sup> – 5 · 10 <sup>-4</sup>	Toluol	190 + 1	110 min
CF <sub>3</sub> -BP-SH	7 · 10 <sup>-6</sup> – 5 · 10 <sup>-4</sup>	Toluol	190 + 1	110 min
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-BP-SH	7 · 10 <sup>-6</sup> – 5 · 10 <sup>-4</sup>	Toluol	190 + 1	110 min
CH <sub>3</sub> -BP-SH	7 · 10 <sup>-6</sup> – 5 · 10 <sup>-4</sup>	Toluol	190 + 1	110 min
CH <sub>3</sub> S-BP-SH	7 · 10 <sup>-6</sup> – 5 · 10 <sup>-4</sup>	Toluol	190 + 1	110 min
COOH(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SH	1 · 10 <sup>-6</sup> – 1 · 10 <sup>-3</sup>	Ethanol	(Flusszelle)	120 min
COOH(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SH	1 · 10 <sup>-3</sup>	Ethanol + 1 mM Ferrocen + 0,1 M LiClO <sub>4</sub>	9 + 1	2h
COOH(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SH	5 · 10 <sup>-4</sup>	Ethanol + 1 mM Ferrocen + 0,1 M LiClO <sub>4</sub>	9 + 1	2h
COOH(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> SH	1 · 10 <sup>-4</sup>	Ethanol + 1 mM Ferrocen + 0,1 M LiClO <sub>4</sub>	9 + 1	2h
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> SH	1 · 10 <sup>-5</sup>	Ethanol	0,15	8 h
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> SH	1 · 10 <sup>-5</sup>	Ethanol	0,15	8 h
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> SH	1 · 10 <sup>-4</sup>	Ethanol	0,15	8 h
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> SH	1 · 10 <sup>-4</sup>	Ethanol	(Flusszelle)	8 h
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> SH	1 · 10 <sup>-5</sup>	Ethanol	0,15	8 h
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> SH	1 · 10 <sup>-5</sup>	Ethanol	(Flusszelle)	8 h
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> SH	3 · 10 <sup>-5</sup>	Ethanol	(Flusszelle)	8 h

<sup>1</sup> Ein zweites Volumen gibt die Menge an Thiollösung an, die nach dem Start einer Messung zum vorgelegten Lösungsmittel hinzugegeben wurde.

Adsorption von Organothiolen auf Gold. II: Alternative Modelle.

Methode	Modell	Geschwindigkeitsdaten		Quelle
SHG	Gleichung (2.27)	Keine Angabe. $k_a$ und $k_e$ zeigen gegenseitige Abhängigkeit.		[58]
SHG				
QCM	Gleichung (2.26)	$\epsilon = -2,44$ kcal/mol	$\Upsilon = 0,0071$ s <sup>-1</sup>	[49, 256]
QCM		$\mu_s = 10,10$ kcal/mol		
QCM		$\epsilon = -2,29$ kcal/mol	$\Upsilon = 0,0145$ s <sup>-1</sup>	
QCM		$\mu_s = 12,20$ kcal/mol		
QCM		$\epsilon = -1,95$ kcal/mol	$\Upsilon = 0,0217$ s <sup>-1</sup>	
QCM		$\mu_s = 12,39$ kcal/mol		
QCM		$\epsilon = -1,21$ kcal/mol	$\Upsilon = 0,0310$ s <sup>-1</sup>	
QCM		$\mu_s = 11,98$ kcal/mol		
QCM		$\epsilon = -1,08$ kcal/mol	$\Upsilon = 0,155$ s <sup>-1</sup>	
QCM		$\mu_s = 11,41$ kcal/mol		
SPR	Gleichungen (2.22) und (2.24)	$k_a = 11,5$ L/mol s	$k_d = 0,0006$ s <sup>-1</sup> $k_s = 0,00045$ s <sup>-1</sup>	[43]
Elektro-chemischer stationärer Strom	Gleichung (2.19)	$k_{obs,l} = 0,011$ s <sup>-1</sup> $k_{obs,2} = 0,00084$ s <sup>-1</sup> $k_{obs,l} = 0,0073$ s <sup>-1</sup> $k_{obs,2} = 0,00065$ s <sup>-1</sup> $k_{obs,l} = 0,0039$ s <sup>-1</sup> $k_{obs,2} = 0,00037$ s <sup>-1</sup>		[248]
SPR <sup>2</sup>	Gleichung (2.19)	$k_{obs,l} = 0,013$ s <sup>-1</sup> $k_{obs,2} = 0,00005$ s <sup>-1</sup>	$\Theta_l = 0,5 \cdot \Theta_{eq}$ $\Theta_2 = 0,5 \cdot \Theta_{eq}$	[247]
SPR <sup>2</sup>		$k_{obs,l} = 0,0045$ s <sup>-1</sup> $k_{obs,2} = 0,00004$ s <sup>-1</sup>	$\Theta_l = 0,8 \cdot \Theta_{eq}$ $\Theta_2 = 0,2 \cdot \Theta_{eq}$	
SPR <sup>2</sup>		$k_{obs,l} = 0,07$ s <sup>-1</sup> $k_{obs,2} = 0,00015$ s <sup>-1</sup>	$\Theta_l = 0,8 \cdot \Theta_{eq}$ $\Theta_2 = 0,2 \cdot \Theta_{eq}$	
SPR		$k_{obs,l} = 0,14$ s <sup>-1</sup> $k_{obs,2} = 0,0001$ s <sup>-1</sup>	$\Theta_l = 0,7 \cdot \Theta_{eq}$ $\Theta_2 = 0,3 \cdot \Theta_{eq}$	
SPR <sup>2</sup>		$k_{obs,l} = 0,009$ s <sup>-1</sup> $k_{obs,2} = 0,00025$ s <sup>-1</sup>	$\Theta_l = 0,8 \cdot \Theta_{eq}$ $\Theta_2 = 0,2 \cdot \Theta_{eq}$	
SPR		$k_{obs,l} = 0,0115$ s <sup>-1</sup> $k_{obs,2} = 0,0004$ s <sup>-1</sup>	$\Theta_l = 0,7 \cdot \Theta_{eq}$ $\Theta_2 = 0,3 \cdot \Theta_{eq}$	
SPR		$k_{obs,l} = 0,027$ s <sup>-1</sup> $k_{obs,2} = 0,00070$ s <sup>-1</sup>	$\Theta_l = 0,8 \cdot \Theta_{eq}$ $\Theta_2 = 0,2 \cdot \Theta_{eq}$	

<sup>2</sup> Die Abscheidung wurde aus unbewegter Lösung durchgeführt.

folgt, bedeckungsgradabhängige Geschwindigkeitskonstanten zu erwarten sind. Die Adsorptionskonstante ist in diesem Fall proportional zu  $e^{a \cdot \Theta}$  und die Desorptionskonstante zu  $e^{-a \cdot \Theta}$ .  $a = (z \epsilon) / (2 R T)$  ist eine Konstante, deren Vorzeichen von  $\epsilon$  abhängt. Zumindest für die von *Ulman* et al. untersuchten aromatischen Adsorbate sind  $\epsilon$  und damit auch  $a$  negativ (s. Tabelle 2.3). Das bedeutet, dass sich die Adsorbatmoleküle nach diesem Modell voneinander abstoßen und somit die *Langmuir*sche Adsorptionskonstante exponentiell mit dem Bedeckungsgrad abnimmt und die Desorptionskonstante exponentiell mit dem Bedeckungsgrad zunimmt.

Eine Hemmung der Reaktion mit zunehmendem Bedeckungsgrad wurde von *Dannenberger* et al. nicht beobachtet.<sup>[58]</sup> Sie fanden bei den von ihnen untersuchten niedrigen Konzentrationen von Alkanthiolen eine leichte Zunahme der vom *Langmuir*-Modell vorhergesagten Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Bedeckungsgrad. Diese erklären sie im Zusammenhang mit dem beobachteten Inselwachstum des Films durch ein modifiziertes *Kisliuk*-Modell nach:

$$\frac{d\Theta}{dt} = c(A) k_a (1 - \Theta) (1 + k_e \Theta) \quad (2.27)$$

$k_a$  und  $k_e$  sind die Geschwindigkeitskonstanten der direkten Adsorption und der Adsorption über eine vorhergehende Physisorption und beinhalten die Adsorptionswahrscheinlichkeiten für die Chemisorption und die Physisorption auf einer bereits bestehenden Schicht. Durch die zusätzliche Möglichkeit einer Chemisorption aus einer zuvor physisorbierten Schicht fällt der Chemisorptionskoeffizient nicht mehr linear mit dem Bedeckungsgrad, sondern steigt im Verlauf der Adsorption zunächst an. Mit dem Zusammenwachsen der Inseln und kürzer werdenden Grenzen fällt er anschließend wieder ab. Die damit einhergehende Abweichung vom *Langmuir*-Modell wird durch den Term  $(1 + k_e \Theta)$  beschrieben.

Mit diesem Modell konnten *Dannenberger* et al. ihre Daten geringfügig besser beschreiben als mit der *Langmuir*-Adsorption. Allerdings zeigen  $k_a$  und  $k_e$  eine gegenseitige Abhängigkeit und damit einhergehend eine Streuung von  $k_e$  von 30 % um den Wert 2. Da damit der Realismusgrad des Modells nicht ausreichend hoch ist, wurden die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten von den Autoren nicht intensiv diskutiert.

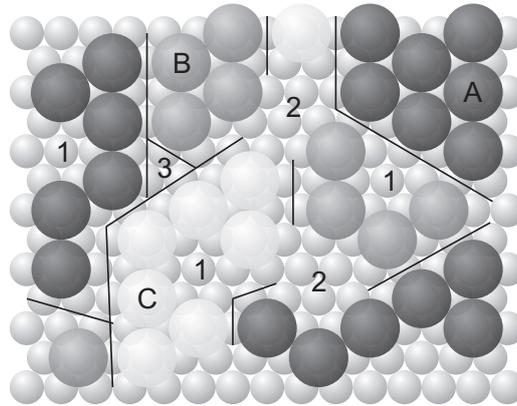
### 2.3.3. Adsorption mit Ausschlussmuster

Die bisher vorgestellten Modelle basieren alle auf der *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung. Diese nimmt unter anderem an, dass sich die Oberfläche aus Adsorptionsplätzen zusammensetzt, die von jeweils einem Adsorbateilchen besetzt werden. Die maximal mögliche Anzahl an Adsorbateilchen entspricht also der Anzahl an Adsorptionsplätzen. Für Organothiolat-SAMs auf Gold ist das jedoch nicht der Fall. Der Adsorbatdurchmesser  $d_{ad}$  der aufgerichteten Moleküle in der vollständig ausgeprägten SAM ist größer als der Abstand zwischen zwei Oberflächenplätzen  $d_{ob}$ . Dadurch werden Oberflächenplätze, die direkt neben einem besetzten Platz  $S_b$  liegen, dauerhaft blockiert. Mit dem besetzten Platz bilden sie ein Ausschlussmuster mit  $E$  Plätzen, das vom Verhältnis  $d_{ad}/d_{ob}$  und der Packung der Oberfläche abhängt. Die Oberflächendichte ist daher kleiner als in den zuvor beschriebenen Fällen der nicht-dissoziativen Adsorption. Das Verhältnis zwischen der Gesamtmenge an Oberflächenplätzen  $S_{max}$  und der durch das Ausschlussmuster bestimmten maximal möglichen Anzahl an besetzbaren Plätzen, also der maximalen Oberflächendichte  $S_{b,max}$ , gibt die Anzahl möglicher Gitter  $\gamma$ ,<sup>[209]</sup> die durch die Adsorbateilchen auf der Oberfläche gebildet werden:

$$\gamma = S_{max}/S_{b,max} \quad (2.28)$$

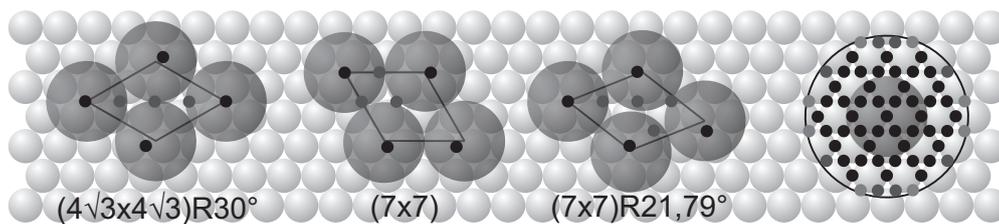
Es können mehrere Gitter auf der Oberfläche existieren, die aufgrund ihrer Verschiebung zueinander durch Domänengrenzen getrennt werden. Die maximal mögliche Oberflächenbedeckung kann also nur erreicht werden, wenn alle Adsorbate zum selben Gitter gehören.<sup>[209]</sup> In Abbildung (2.23) sind die Verhältnisse für eine Alkanthiolat-SAM auf Gold(111) gezeigt. Bei einer Adsorption auf den Goldatomen, wie sie in Abschnitt 2.1.3 besprochen wurde, werden jeweils 6 Bindungsstellen blockiert, d. h.  $E = 7$ . Es können zudem maximal 1/3 aller Adsorptionsstellen besetzt werden, woraus  $\gamma = 3$  folgt.

Wird der organische Rest größer, ändert sich mit der Überstruktur auf der Substratoberfläche auch das Ausschlussmuster. So blockiert Adamantanthiolat mit einem Flächenbedarf von  $40 \text{ \AA}^2$ <sup>[199]</sup> auf Gold wesentlich mehr Bindungsstellen als die deutlich kleineren Alkanthiolate mit einem Flächenbedarf von  $21,6 \text{ \AA}^2$ <sup>[22,118-120]</sup> pro Molekül. Auch die Bindungsstelle selbst wird durch die Größe des organischen Rests beeinflusst. Nach den in Abschnitt 2.1.8 vorgestellten Beobachtungen wird durch den sterischen Anspruch des Adamantanrests von jedem Adsorbateilchen ein eigenes Adatom besetzt. Anstatt



**Abbildung 2.23.:** Mögliche Gitter A, B und C für  $d_{ob} < d_{ad} \leq 2d_{ob}$  auf einer hexagonalen Oberfläche. Auf den freien Plätzen 1 kann eine Adsorption nur in dem jeweiligen Gitter stattfinden. An den Stellen 2 kann ein Teilchen mit einer Wahrscheinlichkeit von  $1/2$  bzw.  $1/3$  in einem der Gitter adsorbieren. Durch einen Platzwechsel, wie er an Stelle 3 möglich ist, kann ein bereits adsorbiertes Teilchen in ein anderes Gitter übergehen.<sup>[209]</sup>

von der Adsorption oberhalb eines Goldatoms kann mit hoher Wahrscheinlichkeit von der Adsorption auf der Brückenposition zwischen zwei Goldatomen ausgegangen werden. Wie in Abbildung 2.24 (rechts) gezeigt, liegen 63 dieser Positionen innerhalb eines Kreises mit einem Radius, der dem doppelten Radius des Adamantanrests entspricht. 8 der eingezeichneten blockierten Adsorptionsstellen liegen sehr nah am Rand und sind in mittlerem und 8 weitere in hellem Grau gezeichnet. Aufgrund der hohen Flexibilität, die das Adamantanthiolat in der Wahl seiner Bindungsstelle unterhalb seines Rests aufzuweisen scheint, ist es denkbar, dass diese Adsorptionsstellen besetzt werden können, obwohl sie theoretisch zum Ausschlussmuster zählen.



**Abbildung 2.24.:** Skizzen der Überstruktur von Adamantanthiolat auf Gold(111). Links: Zu den per STM identifizierten Oberflächenphasen gibt es 4 oder 5 Translationsmöglichkeiten, die durch die Position des jeweils linken Adsorbatmoleküls gekennzeichnet sind. Da die  $(7 \times 7)R21,79^\circ$ -Strukturen zueinander spiegelsymmetrisch sind, ist nur eine der zwei Strukturen gezeichnet. Rechts: Durch die Adsorption eines Adamantanthiolatmoleküls werden 63 Bindungsstellen blockiert. Die weit außen liegenden Bindungsstellen sind möglicherweise durch weitere Adsorbate erreichbar und sind daher heller dargestellt.

Im linken Teil von Abbildung 2.24 sind Ausschnitte der vier experimentell gefundenen Überstrukturen gezeigt.<sup>[194]</sup> Es ist aufgrund der Anzahl der durch ein Oberflächenadsorbat blockierten Adsorptionsplätze jedoch von einer wesentlich höheren Anzahl an möglichen Gittern auszugehen. Diese entstehen durch Translation der beobachteten Überstrukturen und machen sich daher nicht durch eine Orientierungsänderung der Domänen auf der Oberfläche bemerkbar. In grau sind die Positionen markiert, die das am weitesten links stehende Molekül in den jeweiligen Gittern einnehmen würde. Positionen, die durch die gezeichneten Adsorbate ohne eine Ortsänderung ihres Rests besetzt werden könnten, wurden gezielt ausgeschlossen. Je nach Winkel zwischen Oberfläche und Überstruktur folgen daraus je 4 bzw. 5 mögliche Gitter des Ausschlussmusters, was insgesamt 18 mögliche Gitter ergibt.

Die Anzahl an Gittern sollte nach Gleichung (2.28) dem Verhältnis zwischen den möglichen Oberflächenplätzen und der maximalen Oberflächenbedeckung entsprechen. Bei einer maximalen theoretischen Bedeckung von 54 % einer Alkanthiolat-SAM (vgl. Abschnitt 2.1.8) und drei Brückenpositionen pro Goldatom in der (111)-Ebene ist  $S_{max} = 9$  und  $S_{b,max} = 0,54$  einzusetzen, woraus sich  $\gamma = 16,7$  ergibt. Dieser Wert stimmt gut mit der aus Abbildung 2.24 abgeleiteten Anzahl an Gittern überein.

Die Adsorption lässt sich wieder durch die Reaktion (2.14) ausdrücken, so dass

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_a c(A) \Theta_a - k_d \Theta \quad (2.29)$$

weiterhin gilt.  $\Theta_a$  gibt die Anzahl freier Oberflächenplätze bezogen auf die maximale Oberflächendichte  $S_{b,max}$  an. Da alle freien Elementarplätze in die Adsorptionswahrscheinlichkeit mit eingehen, aber bei der Adsorption mehr als ein Elementarplatz verloren geht, lässt sich  $\Theta_a$  nicht mehr durch  $(\gamma - \Theta)$  ausdrücken. Stattdessen ändert sich die Abhängigkeit zwischen  $\Theta_a$  und  $\Theta$  mit fortschreitender Adsorption. Zu Beginn der Schichtbildung ist es sehr unwahrscheinlich, dass sich zwei Adsorbate auf benachbarten Plätzen finden und somit gilt:

$$\Theta_a = \gamma - E \Theta, \quad (2.30)$$

Damit wird aus Gleichung (2.29):

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_a c(A) (\gamma - E \Theta) - k_d \Theta \quad (2.31)$$

Dieser Zusammenhang kann maximal bis zu einem Bedeckungsgrad  $\Theta_E = \gamma/E$  gültig sein, d. h. für Systeme mit  $E = 7$  und  $\gamma = 3$  wie Alkanthiolate auf Gold bis  $\Theta_E \approx 0,43$ . Auch in diesem Fall ist die Adsorption eine Reaktion erster Ordnung im Adsorbat.  $k_a$  lässt sich also durch eine Auftragung der Anfangsgeschwindigkeit gegen die Adsorbatkonzentration bestimmen, wobei die Geradensteigung durch  $\gamma \cdot k_a$  gegeben ist.

Betrachtet man die Adsorption ohne Rückreaktion und ohne die Möglichkeit zur Oberflächendiffusion, können, wie in Abbildung 2.23 dargestellt, nicht alle Plätze besetzt werden. Das System wird gegen einen Grenzwert in der Oberflächenbedeckung laufen, der unterhalb von  $S_{b,max}$  liegt. Für  $E = 5$  und  $\gamma = 2$  liegt dieser Wert bei  $\Theta \approx 0,73$ ,<sup>[209]</sup> und für  $E = 7$  und  $\gamma = 3$  ist er nach den für diese Arbeit durchgeführten Zufallsexperimenten bei  $\Theta \approx 0,69$  (s. Abb. 5.58). Erst durch einen Prozess, der den Adsorbaten einen Platzwechsel erlaubt, können sich die Domänengrenzen verschieben, bis die Oberfläche nur noch von einer Domäne bedeckt wird und  $\Theta$  gegen eins geht. Dies geht nur sehr langsam vonstatten, und bei hohen Bedeckungsgraden werden nur wenige neue Plätze entstehen. Da ein Adsorbateilchen für einen Platzwechsel das Oberflächenpotential, anders als für die Desorption, nicht verlassen muss, ist davon auszugehen, dass die Oberflächendiffusion gegenüber einer Abfolge von Desorption und Adsorption energetisch begünstigt ist. Eine Änderung von  $\Theta$  wird also nur sehr langsam stattfinden und sowohl von der Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung als auch von der Oberflächendiffusion abhängen. Hingegen wird der erste Grenzwert sehr schnell erreicht und erscheint damit wie ein Gleichgewichtszustand, weshalb er auch als Pseudogleichgewicht bezeichnet wird.<sup>[209]</sup>

Neben *Langmuir* haben auch *Tonks*<sup>[258]</sup> und *Roberts*<sup>[259]</sup> in den 30er und 40er Jahren versucht, eine analytische Lösung für die Abhängigkeit zwischen  $\Theta_a$  und  $\Theta$  zu finden. *Tonks* ist es für  $E = 5$  auf der Basis statistischer Betrachtungen gelungen, neben der Lösung für kleine  $\Theta$  eine weitere für fast vollständige Bedeckung zu entwickeln. Eine Lösung für  $E = 5, 7$  und  $9$ , die über den gesamten Bereich von  $\Theta$  geht, wurde Anfang der 90er Jahre von *Garrone* und *Ugliengo*<sup>[260]</sup> auf Grundlage der statistischen Thermodynamik entwickelt, die im Folgenden wiedergegeben werden soll. Die Verteilungsfunktion  $W$  von  $N$  Teilchen auf einer Oberfläche mit  $M$  Plätzen, die den Zusammenhang zwischen aktiven und besetzten Plätzen angibt, ist nach der *Boltzmann*-Gleichung ein Maß für die Entropie  $S$  der adsorbierten Phase.

$$\frac{S}{k_B} = \ln W = \ln \left( \frac{M^N}{N!} \prod_{I=0}^{N-1} \left[ 1 - \frac{B_I}{M} \right] \right) \quad (2.32)$$

$B_I$  gibt die Anzahl blockierter Plätze an, wenn  $I$  Teilchen adsorbiert sind und lässt sich für ein ausreichend großes Ensemble durch die mittlere Besetzungszahl  $\bar{v}(\Theta) = B_I \cdot I$  ausdrücken. Durch Einsetzen in Gleichung (2.32), Auflösen des Logarithmus, Substitution der entstehenden Summe durch ein Integral und Normierung auf  $N$  erhielten *Garrone* und *Ugliengo* die molare Entropie  $s$  in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad.

$$\frac{s}{k} = 1 - \ln \Theta + \frac{1}{\Theta} \int_0^{\Theta} \ln(v(1) - \bar{v}(\Theta) \Theta) d\Theta \quad (2.33)$$

Da es sich bei der Adsorption um einen Phasenübergang handelt, ist das Gleichgewicht durch die Gleichheit der chemischen Potentiale der Phasen gekennzeichnet. Für eine Adsorption aus der Gasphase gilt damit

$$\mu_{ads} = \frac{\partial E}{\partial N} - T \frac{\partial S}{\partial N} = \mu_{gas} = \mu^\circ + k_B T \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (2.34)$$

Ohne eine laterale Wechselwirkung zwischen den Teilchen ergibt sich die Energie der adsorbierten Phase  $E = -N\epsilon$  allein aus den Adsorbat-Substrat-Bindungen mit der Bindungsenergie  $\epsilon$ , womit sich die Adsorptionsisotherme bestimmen lässt.

$$\frac{\Theta}{v(1) - \Theta \bar{v}(\Theta)} = \frac{p}{p^\circ} e^{\frac{\mu^\circ + \epsilon}{k_B T}} = Ap \quad (2.35)$$

Für die nicht-dissoziative *Langmuir*-Adsorption gilt  $v(\Theta) = 1$ , wodurch sich Gleichung (2.35) auf

$$\frac{\Theta}{1 - \Theta} = Ap \quad (2.36)$$

reduziert. Dieser Ausdruck ist Gleichung 2.12 äquivalent, wobei  $A$  der Gleichgewichtskonstante  $K$  entspricht.

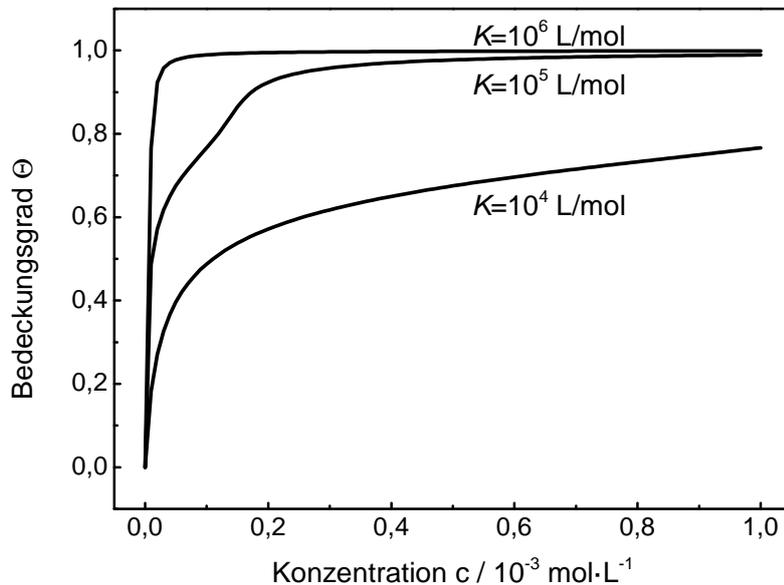
Die Funktion  $\bar{v}(\Theta)$  konnte von *Garrone* und *Ugliengo* analytisch durch ein Polynom 4. Grades gelöst werden. Unter den Randbedingungen für  $E = 7$  und  $\gamma = 3$ ,  $v(0) = 7$ ,  $v(1) = 3$ ,  $v'(0) = -3$ ,  $v'(1) = -2$ , sowie  $s(\Theta = 1) = 0$ , gilt:

$$\bar{v}(\Theta) = \sum_{l=0}^4 a_l \Theta^l = 7 - 3\Theta - 0,8462\Theta^2 - 3,3075\Theta^3 + 3,1538\Theta^4 \quad (2.37)$$

Um dieses Ergebnis zu überprüfen, haben die Autoren das Polynom mit Monte-Carlo-Simulationen verglichen. Für  $E = 7$  haben sie dafür auf die Resultate von Baker<sup>[261]</sup> zurückgegriffen. Um den Verlauf des Polynoms weiter zu verbessern, haben sie die Funktion über eine Fehlerquadratsummenminimierung an das Ergebnis der Monte-Carlo-Simulationen angepasst, die Gleichung (2.38) ergab.

$$\bar{v}(\Theta) = 7 - 3\Theta - 0,4866\Theta^2 - 4,0268\Theta^3 + 3,5134\Theta^4 \quad (2.38)$$

Einsetzen des Polynoms (2.38) in Gleichung (2.35) liefert die Isotherme für ein beliebiges Adsorptiv, das in einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur adsorbiert. Zur Veranschau-



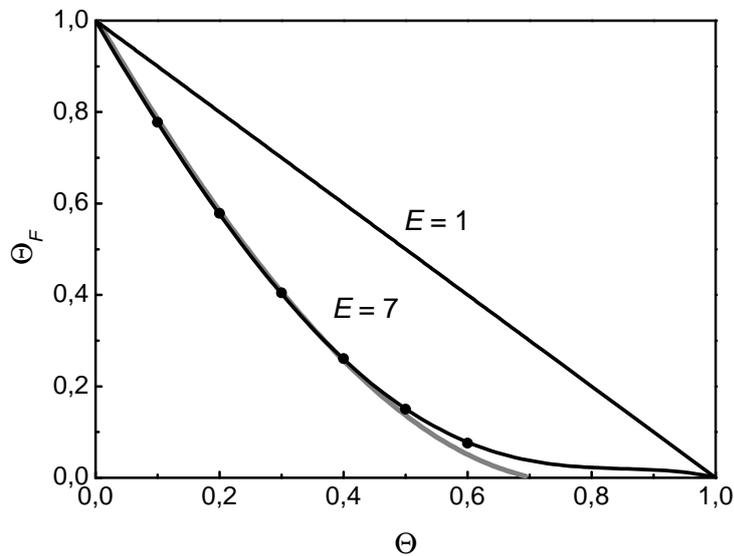
**Abbildung 2.25.:** Isothermen der Adsorption eines Adsorbats auf einer hexagonalen Oberfläche mit Ausschlussmuster bei  $\gamma = 3$  und  $E = 7$  für drei verschiedene Gleichgewichtskonstanten des Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichts.

lichung wurde sie für den in dieser Arbeit wichtigen Konzentrationsbereich bis 1 mM berechnet und ist in Abbildung 2.25 für drei Gleichgewichtskonstanten  $K$  dargestellt. In Abhängigkeit von  $K$  ergeben sich deutlich unterschiedlich verlaufende Isothermen. Bei kleineren  $K$  wird nur der erste Teil abgebildet, der einer *Freundlich*-Isotherme ähnelt. Für sehr große  $K$  verliert der erste Teil an Gewicht, und die Isotherme geht in die Form der nicht-dissoziativen *Langmuir*-Adsorption über.

$\bar{v}(\Theta)$  verknüpft die Anteile der freien ( $\Theta_F$ ) und besetzten ( $\Theta$ ) Bindungsstellen über:<sup>[260]</sup>

$$\Theta_F = 1 - \frac{\Theta \bar{v}(\Theta)}{v(1)} \quad (2.39)$$

Gleichung (2.29) kann damit entsprechend modifiziert und so auf eine Adsorption mit Ausschlussmuster auf einer hexagonalen Oberfläche angepasst werden. In Abbildung 2.26 ist dieser Zusammenhang für die nicht dissoziative *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung mit  $E = 1$  und für  $E = 7$  aufgetragen. Zum Vergleich ist neben den Ergeb-



**Abbildung 2.26.:** Analytische Lösungen<sup>[260]</sup> der Abhängigkeit zwischen  $\Theta_F$  und  $\Theta$  für das Problem der Adsorption mit Ausschlussmuster für  $E = 1$  und  $E = 7$  (—) im Vergleich mit einer Monte-Carlo-Simulation mit der Möglichkeit zum Platzwechsel<sup>[261]</sup> (•) und ohne diese Möglichkeit (—).

nissen der Monte-Carlo-Simulation von Baker<sup>[261]</sup> auch das Ergebnis einer innerhalb dieser Arbeit durchgeführten Monte-Carlo-Simulation gezeigt (s. Abschnitt 4.3.2), bei der eine hexagonale Oberfläche im Ausschlussmuster mit  $E = 7$  besetzt wurde und ein Wechsel des Adsorptionsplatzes durch die Oberflächenadsorbate nicht zugelassen wurde.

### 2.3.4. Die Rolle der Diffusion während heterogener Reaktionen

Eine Voraussetzung zur Übertragung der aus der kinetischen Gastheorie stammenden Geschwindigkeits-Zeit-Gesetze auf die flüssige Phase ist eine homogene Verteilung der Reaktanden. Für heterogene Reaktionen bedeutet dies eine homogene Verteilung oberflächenaktiver Stoffe in der der Oberfläche angrenzenden Lösung. Diese ist im Gleichgewichtsfall einer Adsorption gegeben. Für den Beginn einer schnellen Adsorption wird diese Annahme jedoch nicht zutreffen. Sobald eine frische Oberfläche mit einer Lösung eines oberflächenaktiven Stoffes mit der ursprünglichen Konzentration  $c_0(A)$  in Kontakt gebracht wird, adsorbiert dieser an der Oberfläche. Die Folge ist eine Verarmung des gelösten Stoffes in der Lösungsmittelschicht, die mit der Oberfläche in direktem Kontakt steht. Bei einer Monoschicht mit der Oberflächendichte  $S_{b,max}$  ergibt sich die Länge  $l$ , um die eine vollständig verarmte Schicht maximal anwachsen kann, aus  $c_0(A)$ :<sup>[42]</sup>

$$l = \frac{S_{b,max}}{c_0(A)} \quad (2.40)$$

Es bildet sich ein Konzentrationsgradient aus, der tief in die Lösung hineinreicht. Ob dieser Gradient stark genug ausgeprägt ist, um die Adsorption merklich zu beeinflussen, lässt sich durch einen Vergleich der Bildungs- und Diffusionsgeschwindigkeiten abschätzen. Eine Kenngröße ersterer ist die Halbwertszeit der Monoschichtbildung  $\tau_{1/2}$ , innerhalb welcher die ersten 50 % der Monoschicht gebildet werden. In dieser Zeit kann eine vollständig verarmte Schicht maximal auf die Dicke  $d_{dif}$  anwachsen:<sup>[42]</sup>

$$d_{dif} = \frac{0,5 S_{b,max}}{c_0(A)} \quad (2.41)$$

Die Zeit, die benötigt wird, um diesen maximalen Konzentrationsgradienten auszugleichen, ist  $\tau_{dif}$  und abhängig vom Diffusionskoeffizienten  $D$  des Adsorptivs:<sup>[262]</sup>

$$\tau_{dif} = \frac{d_{dif}^2}{D} \quad (2.42)$$

$\tau_{dif}$  ergibt sich aus der Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes für den Fall der eindimensionalen Diffusion im halbbunendlichen Medium. Wenn die Halbwertszeit sehr viel größer ist als die Diffusionszeit ( $\tau_{1/2} \gg \tau_{dif}$ ), ist der Konzentrationsgradient vernachlässigbar und die Adsorption ist nicht diffusionskontrolliert. Bei umgekehrten Verhältnissen ( $\tau_{dif} \gg \tau_{1/2}$ ) wird die beginnende Adsorption diffusionskontrolliert sein.<sup>[42]</sup>

Eine Verarmung der Lösung an Adsorptivmolekülen in der Nähe der Substratoberfläche wird in keinem der bisher vorgestellten Modelle angenommen. Für hohe Konzentrationen und schnelle Diffusion kann dies eine zulässige Näherung sein. Bei niedrigen Konzentrationen im mikromolaren Bereich kann es hingegen zu einer vollständigen Adsorptivverarmung der oberflächenangrenzenden Lösungsmittelschicht kommen, die während des schnellen Adsorptionsprozesses vorherrscht. Die Diffusion wird dann zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Die Rate hängt damit nur von der Geschwindigkeit ab, mit der die Moleküle an der Oberfläche ankommen, ist also rein diffusionskontrolliert. Unter der Bedingung, dass sich der Diffusionsgradient nach dem Kontakt zwischen homogener Lösung und Oberfläche stetig in einem halbunendlichen Medium ausbreitet, ist die Menge an Adsorptiv, das die Lösung über die Adsorption an der Oberfläche verlässt, durch<sup>[58,263]</sup>

$$\Theta(t) = k_{dif} c_0(A) \sqrt{t} \quad (2.43)$$

mit

$$k_{dif} = \frac{2}{S_{b,max}} \sqrt{\frac{D}{\pi}}$$

gegeben. Der binäre Diffusionskoeffizient  $D$  ist ein Teil der Geschwindigkeitskonstante der Diffusion  $k_{dif}$ . Gleichung (2.43) ist keine Sättigungsfunktion und kann daher nur für den Anfang eines Adsorptionsprozesses gelten. Durch die zurückgehende Zahl an freien Bindungsstellen muss die Rate mit fortschreitender Adsorption zurückgehen. Für die anfängliche Adsorption aus niedrig konzentrierten Lösungen in Flusszellenexperimenten wurde dementsprechend eine bessere Beschreibung der Daten durch die diffusionslimitierte *Langmuir*-Adsorption<sup>[228,262]</sup>

$$\Theta(t) = \Theta_{eq} - \Theta_{eq} e^{-(k_a c_0(A) + k_d) \sqrt{t}} \quad (2.44)$$

erreicht.<sup>[50,58,228,264]</sup> Auch hier wird die Abhängigkeit der Adsorption von der Wurzel der Zeit angenommen, die auf der Beschreibung der Diffusion nach Gleichung (2.43) basiert.

*Dannenberger* et al. haben die *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung, die diffusionskontrollierte Adsorption und die diffusionslimitierte *Langmuir*-Adsorption sowie die Ge-

schwindigkeitskontrolle durch eine Diffusionsgrenzschicht an ihren Daten getestet. Eine gute Übereinstimmung fanden sie für die untersuchten Alkanthiole  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{SH}$ ,  $n=4-22$ ) in verschiedenen Konzentrationen allerdings nur für die *Langmuir*-Adsorption nach Gleichung 2.17 unter Vernachlässigung der Desorption, also für  $k_d = 0$  und  $\Theta_{eq} = 1$ .<sup>[58]</sup> Scheinbar gegensätzlich erscheinen die Ergebnisse von *Peterlinz* und *Georgiadis*,<sup>[228]</sup> wonach gerade dieser Mechanismus im ersten Schritt nicht mit den Daten vereinbar sei. Hingegen ließen sich laut *Peterlinz* und *Georgiadis* die dissoziative und die diffusionslimitierte *Langmuir*-Adsorption gleichermaßen gut anwenden. An dieser Stelle zeigt sich der Unterschied zwischen einer Adsorption aus bewegter Lösung, wie sie von *Dannenberger* et al. durchgeführt wurde, und einer Adsorption aus unbewegter Lösung wie im von *Peterlinz* und *Georgiadis* durchgeführten Experiment.

Eine Durchmischung des Lösungsmittels homogenisiert die Lösung, die die Oberfläche umgibt. Durch die Viskosität des Lösungsmittels bleibt immer eine unbewegte Schicht im Bereich von 10 bis 100  $\mu\text{m}$  an der Oberfläche. Diese Strecke muss per Diffusion überwunden werden. Der Konzentrationsgradient ist also auf die Diffusionsschicht begrenzt. Nur wenn die Konzentration hoch genug ist, das heißt mehr als 20  $\mu\text{M}$ ,<sup>[50]</sup> und die Diffusionsschicht dünn genug ist, kann die Diffusion in erster Näherung vernachlässigt werden. Bei einer kontinuierlichen Oberflächenreaktion, die einen Umsatz des Adsorbats zur Folge hat, oder einer Mehrlagenadsorption, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Konzentration an der Oberfläche  $c_s(A)$  und der als quasikonstant betrachteten Konzentration der Lösung  $c_0(A)$  ein. Unter diesen Voraussetzungen lässt sich  $c_s(A)$  durch eine einfache Proportionalität mit  $c_0(A)$  ausdrücken:

$$c_s(A) = kc_0(A) = \textit{konst.} \quad (2.45)$$

Die diffusionskontrollierte und die diffusionslimitierte *Langmuir*-Adsorption erzeugen einen Konzentrationsgradienten, der sich mit der Zeit in das oberflächenangrenzende Medium ausdehnt. Eine Monolagenadsorption ist jedoch keine kontinuierliche Reaktion, die einen Umsatz des Adsorbats zur Folge hat, und endet nach Vervollständigung der ersten Adsorbatschicht. Mit zunehmender Bildung einer Monoschicht wird die Rate durch die abnehmende Zahl an Bindungsstellen zurückgehen. Es muss damit einen Zeitpunkt geben, ab dem weniger Moleküle die oberflächenangrenzende Schicht durch Adsorption verlassen als sie durch Diffusion erreichen. Dann wird die Adsorption zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt und der Diffusionsgradient geht zurück.

Ein Modell, das die Diffusionslimitierung durch einen solchen mit zunehmender Schichtbildung stetig zurückgehenden Diffusionsgradienten beschreibt, haben *Rouhana et al.*<sup>[265]</sup> entwickelt. Die Diffusion wird entsprechend Gleichung 2.45 genähert als ein linearer Fluss  $J$  des Adsorptivs zur Oberfläche angenommen. Er ergibt sich aus dem Quotienten des Diffusionskoeffizienten  $D$  und der Dicke der unbewegten Schicht  $\delta$  sowie der Adsorbatkonzentration  $c_0(A)$  in der Lösung und  $c_s(A)$  an der Oberfläche:

$$-J = \frac{D}{\delta} (c_0(A) - c_s(A)) \quad (2.46)$$

Unter der Voraussetzung, dass die die Oberfläche erreichenden Adsorptivmoleküle schneller adsorbieren als sie ankommen, wird  $c_s(A) = 0$ . Die maximal mögliche Adsorptionsrate während der Diffusionskontrolle ergibt sich dann allein aus dem Massentransport mit  $k_0 = D/(\delta \cdot S_{b,max})$ :

$$\left( \frac{d\Theta}{dt} \right)_{dif} = k_0 c_0(A) \quad (2.47)$$

Hinzu kommt die Adsorption nach *Langmuir*, die durch die Grenzschicht jedoch nicht von  $c_0(A)$ , sondern von  $c_s(A)$  abhängt. Durch diese wird die Oberfläche mit der Zeit gesättigt und die Diffusionskontrolle wird von der Adsorptionskontrolle abgelöst.  $c_s(A)$  steigt damit mit der Zeit auf  $c_0(A)$  an und ist durch

$$c_s(A) = c_0(A) \left( 1 - \frac{\frac{d\Theta}{dt}}{\left( \frac{d\Theta}{dt} \right)_{dif}} \right) \quad (2.48)$$

gegeben. Um einzubeziehen, dass die Geschwindigkeitskonstante  $k_a$  durch die Wechselwirkung der Adsorbatmoleküle vom Bedeckungsgrad abhängt, wurde

$$k_a = k_1 (1 - \Theta) \quad (2.49)$$

angenommen. Dies ist jedoch stark vereinfacht und ergibt:

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_1 c_s(A) (1 - \Theta)^2 \quad (2.50)$$

Einsetzen von Gleichung (2.48) ergibt die Netto-Adsorption nach *Rouhana et al.*

$$\frac{d\Theta}{dt} = \frac{k_1 c_0(A) (1 - \Theta)^2}{1 + \frac{k_1}{k_0} (1 - \Theta)^2} \quad (2.51)$$

Die Ergebnisse aus der Literatur der Anwendung der diffusionslimitierten *Langmuir*-Adsorption und des Modells von *Rouhana et al.* auf die Adsorption von Thiolen an Goldoberflächen sind in Tabelle 2.4 zusammengestellt. Die Adsorptionskonstante  $k_a$  der Alkanthiole sinkt wie bei der *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung (s. Tabelle 2.2) mit zunehmender Kettenlänge. Die observable Geschwindigkeitskonstante zeigt jedoch keine Abhängigkeit von der Konzentration, was wiederum eine Konzentrationsabhängigkeit der echten Geschwindigkeitskonstanten bedeutet. Ein solches Verhalten ist häufig ein Hinweis auf ein Modell, das nicht zum tatsächlichen Mechanismus passt. Die Ergebnisse von *Rouhana et al.* sind in sich konsistenter, was zeigt, dass eine diffusionslimitierte Adsorption immer auch eine adsorptionslimitierte Komponente aufweist.

Die Adsorptionslimitierung beginnt im Modell von *Rouhana et al.* jedoch erst im späteren Reaktionsverlauf. Die vorhergehende Phase ist von Beginn an diffusionslimitiert. Der Aufbau des Konzentrationsgradienten, der in dem Moment beginnt, in dem eine frische Oberfläche in Kontakt mit einer Lösung eines Adsorptivs kommt, wird vernachlässigt. Das bedeutet für die Adsorption aus gerührter Lösung eine erste schnelle Adsorption, die von einer Phase unter Diffusionskontrolle abgelöst wird. Sobald der Diffusionsgradient über die gesamte Diffusionsgrenzschicht ausgeprägt ist, wird ein stationärer Zustand erreicht, in dem die Adsorptionsrate konstant ist. Erst wenn die Adsorption langsamer wird als die Diffusion, baut sich der Konzentrationsgradient langsam ab, bis  $c_s(A) = c_0(A)$  wird. Die Änderung von  $c_s(A)$  mit der Zeit wird durch das 2. *Ficksche* Gesetz beschrieben und ist abhängig vom Konzentrationsgradienten in  $z$ -Richtung senkrecht zur Oberfläche und vom Diffusionskoeffizienten  $D$ .<sup>[266]</sup>

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_z = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right)_t \quad (2.52)$$

Ohne die Form des Konzentrationsgradienten zu kennen, ist eine analytische Lösung nicht möglich. Eine Betrachtung der Diffusionsschicht als ein System von Schichten  $z_i$ , zwischen denen der Stoffaustausch stattfindet, ermöglicht jedoch die numerische

Berechnung. Nach einer Aufteilung der Grenzschicht in  $N$  gleiche Teile der Höhe  $\delta/N$  kann die erste partielle Ableitung von  $\partial c(A)/\partial z$  genähert dargestellt werden:<sup>[267]</sup>

$$\frac{\partial c(z_i)}{\partial z} = \frac{c(z_{i+1}) - c(z_{i-1})}{z_{i+1} - z_{i-1}} \quad (2.53)$$

Daraus ergibt sich die zweite Ableitung zu:

$$\frac{\partial^2 c(z_i)}{\partial z^2} = \frac{\frac{c(z_{i+2}) - c(z_i)}{z_{i+2} - z_i} - \frac{c(z_i) - c(z_{i-2})}{z_i - z_{i-2}}}{z_{i+1} - z_{i-1}} \quad (2.54)$$

Da die Intervalle die gleiche Höhe  $\delta/N$  haben, wird aus Gleichung (2.54):

$$\frac{\partial^2 c(z_i)}{\partial z^2} = \frac{c(z_{i+2}) - 2c(z_i) + c(z_{i-2}))}{4(\delta/N)^2} \quad (2.55)$$

Durch Einsetzen in (2.52) und halbieren des Intervalls ergibt sich daraus für die Änderung der Analytkonzentration  $c(A)$ :

$$\frac{\partial c(A, z_i)}{\partial t} = D \frac{c(A, z_{i+1}) - 2c(A, z_i) + c(A, z_{i-1}))}{(\delta/N)^2} \quad (2.56)$$

für die Änderung der Konzentration durch Diffusion in den Oberflächenangrenzenden Schichten. Die Differentialgleichung für  $z_1$ , die Schicht, die an die Oberfläche angrenzt, muss sich davon unterscheiden. Eine Diffusion durch die Oberfläche hindurch kann nicht stattfinden, so dass die Teilchen die Schicht diffusiv nur nach  $z_2$  verlassen können. In Richtung der Oberfläche verlassen die Teilchen  $z_1$  jedoch durch die Reaktion mit der Oberfläche. Der Fluss zur Oberfläche ist damit durch die Rate der Adsorption  $d\Theta/dt$  und die maximale Oberflächendichte des Adsorbats  $S_{b,max}$  gegeben:<sup>[265]</sup>

$$J = \frac{d\Theta}{dt} S_{b,max} \quad (2.57)$$

Die aus dem Fluss zur Oberfläche folgende Konzentrationsänderung in der Grenzschicht ist  $-J/(\delta/N)$ .<sup>[214]</sup> Die Gesamtänderung ist somit:

$$\frac{dc(A, z_1)}{dt} = \frac{D}{(\delta/N)^2} [c(A, z_2) - c(A, z_1)] - \frac{d\Theta}{dt} \frac{S_{b,max}}{\delta/N} \quad (2.58)$$

**Tabelle 2.4.:** In der Literatur angewandte kinetische Modelle zur Beschreibung der Adsorption von Organothiolen auf Gold. III: Diffusionslimitierte Modelle.

Adsorptiv	Konzentration $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ (%)	Lösungs- mittel	Volumen mL	Dauer <sup>1</sup>
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> SH	1 · 10 <sup>-3</sup>	Ethanol	3	25 min + 72 h
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> SH	5 · 10 <sup>-6</sup>	Ethanol + 0,1 M LiClO <sub>4</sub>	18	8 min+45 min
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> SH	2 · 10 <sup>-5</sup>	Ethanol	3	6 h + 18 h
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> SH	1 · 10 <sup>-5</sup>	Ethanol	3	6 h + 18 h
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> SH	6 · 10 <sup>-6</sup>	Ethanol	3	6 h + 18 h
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> SH	3 · 10 <sup>-6</sup>	Ethanol	3	6 h + 18 h
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> SH	1 · 10 <sup>-6</sup>	Ethanol	3	6 h + 18 h
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> SH	5 · 10 <sup>-6</sup>	Ethanol + 0,1 M LiClO <sub>4</sub>	18	8 min+45 min
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> SH	1 · 10 <sup>-3</sup>	Ethanol	3	25 min + 72 h
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> SH	5 · 10 <sup>-6</sup>	Ethanol + 0,1 M LiClO <sub>4</sub>	18	8 min+45 min
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> SH	1 · 10 <sup>-3</sup>	Ethanol	3	25 min + 72 h
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> SH	1 · 10 <sup>-4</sup>	Ethanol	3	25 min + 72 h
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> SH	1 · 10 <sup>-5</sup>	Ethanol	3	25 min + 72 h
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> SH	1 · 10 <sup>-6</sup>	Ethanol	3	25 min + 72 h
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> SH	5 · 10 <sup>-6</sup>	Ethanol + 0,1 M LiClO <sub>4</sub>	18	8 min+45 min
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> SH	1 · 10 <sup>-3</sup>	Ethanol	3	25 min + 72 h
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> SH	5 · 10 <sup>-6</sup>	Ethanol + 0,1 M LiClO <sub>4</sub>	18	8 min+45 min
OH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SH	2 · 10 <sup>-4</sup>	Wasser		2 h
OH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SH	2 · 10 <sup>-5</sup>	Wasser		2 h
OH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SH	2 · 10 <sup>-6</sup>	Wasser		2 h

<sup>1</sup> Bei Angabe von mehr als einer Zeit wurde ein mehrstufiger Prozess beobachtet, wobei für die erste Stufe das jeweilige Modell angenommen wurde.

In einigen Arbeiten wird der Term  $(k_a c(A) + k_d)$  zur observablen Geschwindigkeitskonstante  $k_{obs}$  zusammengefasst. Bei Vernachlässigung der Desorption werden  $\Theta_{eq} = 1$  und  $k_d = 0$ .

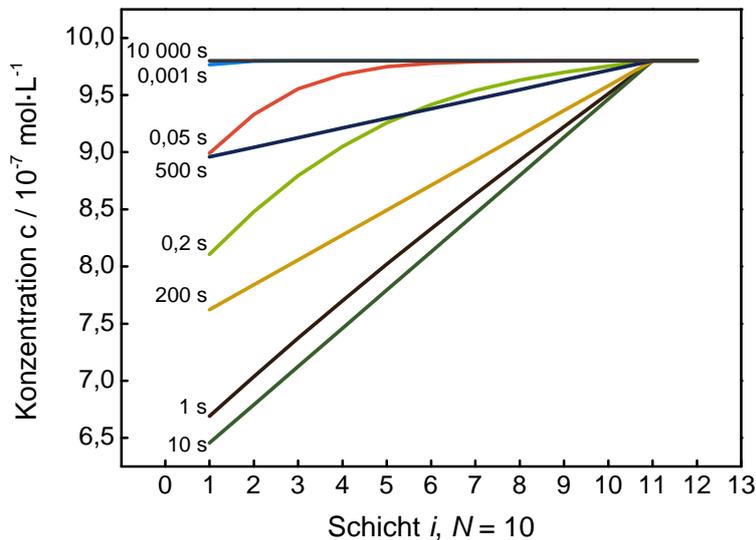
Lösung bewegt	Methode	Modell	Geschwindigkeitsdaten	Quelle
nein	SPR	Gleichung (2.44)	$k_{obs} = 0,15 \text{ s}^{-0,5}$	[228]
nein	Impedanz-Spek.	Gleichung (2.44)	$k_{obs} = 0,1380 \text{ s}^{-0,5}$ $k_a = 27600 \text{ L/mol s}^{0,5}$	[50]
nein	CV <sup>2</sup>	Gleichung (2.44)	$k_{obs} = 0,072 \text{ s}^{-0,5}$	[264]
nein	CV <sup>2</sup>	Gleichung (2.44)	$k_{obs} = 0,075 \text{ s}^{-0,5}$	[264]
nein	CV <sup>2</sup>	Gleichung (2.44)	$k_{obs} = 0,073 \text{ s}^{-0,5}$	[264]
nein	CV <sup>2</sup>	Gleichung (2.44)	$k_{obs} = 0,083 \text{ s}^{-0,5}$	[264]
nein	CV <sup>2</sup>	Gleichung (2.44)	$k_{obs} = 0,077 \text{ s}^{-0,5}$	[264]
nein	Impedanz-Spek.	Gleichung (2.44)	$k_{obs} = 0,1377 \text{ s}^{-0,5}$ $k_a = 27543 \text{ L/mol s}^{0,5}$	[50]
nein	SPR	Gleichung (2.44)	$k_{obs} = 0,11 \text{ s}^{-0,5}$	[228]
nein	Impedanz-Spek.	Gleichung (2.44)	$k_{obs} = 0,1307 \text{ s}^{-0,5}$ $k_a = 26075 \text{ L/mol s}^{0,5}$	[50]
nein	SPR	Gleichung (2.44)	$k_{obs} = 0,081 \text{ s}^{-0,5}$	[228]
nein	SPR	Gleichung (2.44)	$k_{obs} = 0,084 \text{ s}^{-0,5}$	[228]
nein	SPR	Gleichung (2.44)	$k_{obs} = 0,080 \text{ s}^{-0,5}$	[228]
nein	SPR	Gleichung (2.44)	$k_{obs} = 0,058 \text{ s}^{-0,5}$	[228]
nein	Impedanz-Spek.	Gleichung (2.44)	$k_{obs} = 0,1250 \text{ s}^{-0,5}$ $k_a = 25060 \text{ L/mol s}^{0,5}$	[50]
nein	SPR	Gleichung (2.44)	$k_{obs} = 0,07 \text{ s}^{-0,5}$	[228]
nein	Impedanz-Spek.	Gleichung (2.44)	$k_{obs} = 0,1253 \text{ s}^{-0,5}$ $k_a = 25097 \text{ L/mol s}^{0,5}$	[50]
ja	Widerstands-	Gleichung (2.51)	$k_1 = 12000 \text{ L/mol s}$ $k_0 = 3800 \text{ L/mol s}$	[265] <sup>3</sup>
ja	messung	Gleichung (2.51)	$k_1 = 12000 \text{ L/mol s}$ $k_0 = 3800 \text{ L/mol s}$	[265] <sup>3</sup>
ja		Gleichung (2.51)	$k_1 = 33000 \text{ L/mol s}$ $k_0 = 3800 \text{ L/mol s}$	[265] <sup>3</sup>

<sup>2</sup> Messung ex situ    <sup>3</sup> Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die publizierten Ergebnisse mit der angegebenen Besetzungsdichte von  $4,6 \text{ mol/cm}^2$  umgerechnet.

Am anderen Ende der Diffusionsschicht ist die Konzentration durch die Konzentration der Lösung  $c_0(A)$  gegeben.

$$\frac{\partial c(A, z_{N+1})}{\partial t} = 0; \quad c(A, z_{N+1}) = c_0(A) \quad (2.59)$$

In Abb. (2.27) ist der numerisch berechnete Konzentrationsgradient für acht verschiedene Zeiten und ein System von 10 Schichten bei einer sehr niedrigen Konzentration von ca.  $1 \mu\text{M}$  aufgetragen. Als Modell für  $d\Theta/dt$  wurde die *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung angenommen. Der Konzentrationsgradient ist bereits nach einer Sekunde fast vollständig ausgeprägt und erst nach  $10^4$  s nicht mehr vorhanden.



**Abbildung 2.27.:** Verlauf des Konzentrationsgradienten in einer in 10 Schichten aufgeteilten Diffusionsschicht nach Gleichung (2.56), (2.58) und (2.59) für verschiedene Zeiten. Angenommen ist eine *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung nach Gleichung (2.17) an einer frischen Oberfläche bei  $t = 0$  mit  $D = 2,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  und einer Konzentration von ca.  $1 \mu\text{M}$ .

Dies zeigt, dass die Diffusion zumindest für sehr kleine Konzentrationen im mikromolaren Bereich nicht vernachlässigt werden darf. Zudem ist der Verlauf zu Beginn der Adsorption nicht linear, was eine einfache Betrachtung, wie sie durch Gleichung (2.45) angenommen wird, unmöglich macht.

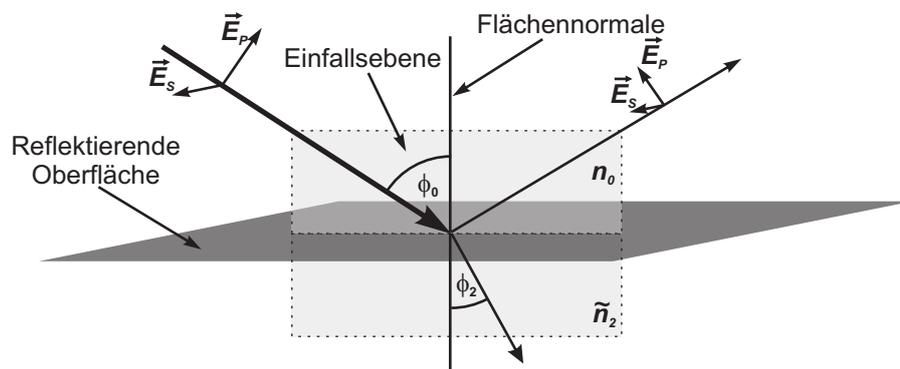
# 3. Methoden

## 3.1. Analytische Methoden

### 3.1.1. Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ist ein Standardverfahren zur Charakterisierung von Oberflächen und dünnen Filmen. Sie erlaubt die Messung der optischen Konstanten einer Oberfläche<sup>[268]</sup> und der Schichtdicke bis hinunter zu Zehnteln von Nanometern.<sup>[269]</sup> Da das Verfahren zerstörungsfrei arbeitet, eignet es sich neben der Untersuchung organischer Monoschichten besonders zur Prozesskontrolle anorganischer Schichtabscheidungen wie der Atomlagenabscheidung (ALD, atomic layer deposition) oder ähnlicher Techniken.

Das Verfahren basiert auf der Änderung des Polarisationszustands von Licht bei der Reflexion an einer Oberfläche. Die Anteile des einfallenden Lichts mit dem elektrischen Feldvektor  $\vec{E}$  parallel (Index  $P$ ) zur Einfallsebene werden mit anderer Intensität reflektiert als die Anteile mit  $\vec{E}$  senkrecht (Index  $S$ ) zur Einfallsebene. Die nicht reflektierten Anteile werden in das Medium hinein gebrochen oder absorbiert.<sup>[270]</sup> Das



**Abbildung 3.1.:** Reflexion und Brechung eines Lichtstrahls an einer Grenzfläche zwischen einem Medium mit dem Brechungsindex  $n_0$  und einem Medium mit dem komplexen Brechungsindex  $\tilde{n}_2$ .<sup>[269,270]</sup>

Amplitudenverhältnis zwischen dem reflektierten und eingestrahnten Licht wird durch die *Fresnel*-Koeffizienten  $r$  gegeben:<sup>[270]</sup>

$$r_P = \frac{\tilde{n}_2 \cos\phi_0 - n_0 \cos\phi_2}{\tilde{n}_2 \cos\phi_0 + n_0 \cos\phi_2} \quad (3.1)$$

$$r_S = \frac{n_0 \cos\phi_0 - \tilde{n}_2 \cos\phi_2}{n_0 \cos\phi_0 + \tilde{n}_2 \cos\phi_2} \quad (3.2)$$

$\tilde{n}_j$  ist der wellenlängenabhängige, komplexe Brechungsindex des Mediums  $j$ , der sich aus dem reellen Brechungsindex  $n_j$  und dem Imaginärteil aus  $i = \sqrt{-1}$  und dem Absorptionskoeffizienten  $\kappa_j$  zusammensetzt.

$$\tilde{n}_j = n_j + i \kappa_j \quad (3.3)$$

Der Winkel  $\phi_2$  ergibt sich über das *Snellius*'sche Gesetz aus den Brechungsindices der an die Oberfläche angrenzenden Medien und dem Einfallswinkel  $\phi_0$ :

$$n_0 \sin\phi_0 = \tilde{n}_2 \sin\phi_2 \quad (3.4)$$

Für transparente Medien bzw. Dielektrika ist  $\kappa_j$  null und der Brechungsindex reduziert sich auf den Realteil.<sup>[271]</sup> In diesem Fall kann der *Fresnel*-Koeffizient  $r_P$  für einen bestimmten Einfallswinkel null werden. Gleichung (3.4) muss weiterhin gelten, woraus sich die Bedingung

$$\cos\phi_2 \sin\phi_2 = \cos\phi_0 \sin\phi_0 \quad (3.5)$$

ergibt. Diese wird nur erfüllt, wenn  $\phi_2 = 90^\circ - \phi_0$  ist. Dann stehen der reflektierte und der in das Medium hinein gebrochene Lichtstrahl senkrecht aufeinander. Das ist die Bedingung für den *Brewster*- oder Polarisationswinkel, bei dem kein parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht reflektiert wird.<sup>[272]</sup> Durch Einsetzen in das Brechungsgesetz (3.4) ergibt sich der *Brewster*-Winkel  $\phi_B$ :

$$\phi_B = \arctan \frac{n_2}{n_0} \quad (3.6)$$

Die *Fresnel*-Koeffizienten der Reflexion an absorbierenden Medien, z. B. an Metallen, haben keine reelle Lösung und entsprechend hat  $r_P$  keine Nullstelle. Der Reflexionsgrad

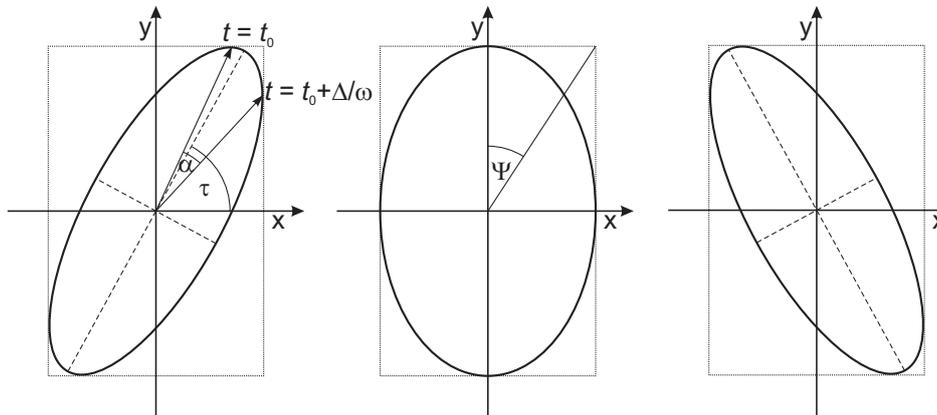
$R_P = r_P^2$  verläuft mit dem Einfallswinkel allerdings weiterhin durch ein Minimum. An dem zugehörigen Einfallswinkel, dem pseudo-Brewster-Winkel,<sup>[273]</sup> tritt demnach die maximal mögliche Polarisierung des reflektierten Lichts ein.<sup>[269]</sup>

Neben der Amplitudenschwächung kommt es bei der Reflexion zu einer Phasenverschiebung, die von der Polarisationsrichtung relativ zur Oberfläche abhängig ist. Sofern die Richtung des  $\vec{E}$ -Feldvektors parallel zur Oberflächenebene liegt, beträgt die Verschiebung  $180^\circ$ . Dies trifft bei senkrechtem Einfall auf alle Polarisationsrichtungen zu. Für Einfallswinkel, die von  $0^\circ$  abweichen, gilt dies nur auf die  $S$ -polarisierten Anteile. Die Phasenverschiebung der  $P$ -polarisierten Anteile ändert sich mit größer werdendem Einfallswinkel bei den Dielektrika am Brewster-Winkel sprunghaft von  $180^\circ$  auf  $0^\circ$ . Mit größer werdendem Absorptionskoeffizienten wird die Stufe abgeflacht und breiter, so dass es zu einer stetigen Abnahme der Phasenverschiebung mit wachsendem Einfallswinkel kommt. Dadurch entsteht eine relative Phasendifferenz  $\Delta$  zwischen  $\vec{E}_S$  und  $\vec{E}_P$ , die mit dem Einfallswinkel von  $0^\circ$  auf  $180^\circ$  wächst.<sup>[273]</sup>

$$\Delta = \delta_S - \delta_P \tag{3.7}$$

$\delta_S$  und  $\delta_P$  sind die absoluten Phasen der reflektierten Wellen. Daraus folgt für einen monochromatischen, linear polarisierten Lichtstrahl, dessen  $E$ -Feld sowohl eine Komponente  $\vec{E}_S$  als auch  $\vec{E}_P$  enthält, dass nach der Reflexion an einer Metalloberfläche der  $\vec{E}$ -Feldvektor, entlang der Propagationsrichtung betrachtet, einer Ellipse folgt. Bei streifendem und normalem Einfall bleibt die lineare Polarisierung bestehen. Nach Einfall des Lichts am „principal angle“ kann das Licht zirkular polarisiert werden. Dieser Winkel liegt sehr nah am pseudo-Brewster-Winkel und ist dadurch definiert, dass die Phasendifferenz zwischen  $\vec{E}_S$  und  $\vec{E}_P$  nach der Reflexion  $90^\circ$  beträgt.<sup>[273]</sup>

Abb. 3.2 zeigt die Änderung in der elliptischen Polarisierung mit größer werdendem  $\Delta$ . Mit dem Überschreiten des pseudo-Brewster-Winkels dreht die Ellipse mit ihrer Hauptachse von links unten nach rechts oben auf links oben nach rechts unten. Damit ändert der Azimuth  $\tau$ , der Winkel zwischen der  $x$ - und der Hauptachse, das Vorzeichen. Eine Periode, also ein gesamter Umlauf des elektrischen Feldvektors, dauert für Licht mit der Kreisfrequenz  $\omega$  eine Zeit von  $2\pi/\omega$ . Daher wird in dem Zeitintervall  $\Delta/\omega$  der Winkel  $\alpha$  abgestrichen, der zwischen den Maxima der Feldvektoren liegt. Dieser Winkel ist abhängig von  $\Delta$  und dem relativen Amplitudenverhältnis  $\tan\Psi = \hat{E}_P/\hat{E}_S$  nach der Reflexion. Für den Fall, dass die Polarisierungsebene des einfallenden Lichts mit der

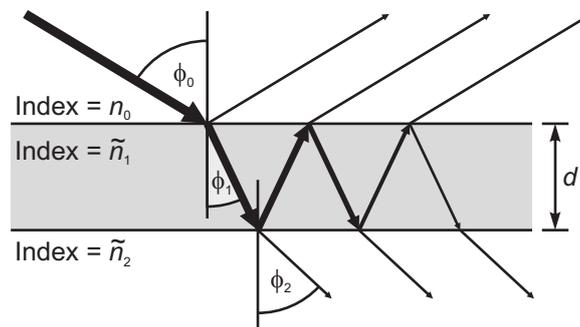


**Abbildung 3.2.:** Beispiele der elliptischen Polarisierung für Phasenverschiebungen zwischen  $E_S$  und  $E_P$  von  $45^\circ$ ,  $90^\circ$  und  $135^\circ$  bei einem Amplitudenverhältnis  $\hat{E}_S : \hat{E}_P \approx 1,5$ .  $\vec{E}_S$  ist in  $y$ -Richtung und  $\vec{E}_P$  in  $x$ -Richtung gerichtet. Die Blickrichtung läuft entlang der Propagationsrichtung.<sup>[273]</sup>

Einfallsebene einen Winkel von  $45^\circ$  bildet, kann  $\tan\Psi$  über die *Fresnel*-Koeffizienten beschrieben werden:<sup>[274]</sup>

$$\tan\Psi = \frac{r_P}{r_S} \quad (3.8)$$

Ist auf dem Substrat ein Oberflächenfilm vorhanden, findet die Reflexion am Dreiphasensystem Substrat/Film/Luft statt. Die Strahlung wird an der Grenzfläche Film/Luft immer wieder in den Film hinein reflektiert, wobei ein Teil der Strahlung in das Medium Luft entlassen wird. Durch die zusätzlichen Reflexionen ändern sich  $\Delta$  und  $\Psi$  gegenüber den ursprünglichen Werten  $\Delta_0$  und  $\Psi_0$  des filmfreien Substrats. Die Änderungen  $\delta\Delta$  und



**Abbildung 3.3.:** Ein im Winkel  $\phi_0$  aus einem Medium mit dem Brechungsindex  $n_0$  auf eine Grenzfläche einfallender Lichtstrahl wird sowohl reflektiert als auch mit dem Winkel  $\phi_1$  in das angrenzende Medium mit dem komplexen Brechungsindex  $\tilde{n}_1$  hinein gebrochen. Dasselbe geschieht an der Phasengrenze zum Medium mit dem komplexen Brechungsindex  $\tilde{n}_2$ .<sup>[269]</sup>

$\delta\Psi$  sind nach *Drude*<sup>[271]</sup> genähert proportional zur Dicke  $d$  des Oberflächenfilms, sofern die Schichtdicke deutlich kleiner ist als die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts. Dies trifft auf organische Monoschichten zu, deren Schichtdicke mit Werten unter 10 nm weit unterhalb der Wellenlänge eines häufig als Quelle verwendeten He-Ne-Lasers (632,8 nm) liegt. Zudem ist die Änderung  $\delta\Psi$  um ca. eine Zehnerpotenz kleiner als  $\delta\Delta$ <sup>[270]</sup> und für organische Monoschichten so gering, dass sie nicht für die Schichtdickenberechnung herangezogen wird.<sup>[269]</sup> Die Absorption kann für diese Schichten vernachlässigt werden und so gilt für  $\delta\Delta$ :<sup>[269]</sup>

$$\delta\Delta = \Delta - \Delta_0 = C_\Delta \cdot d \quad (3.9)$$

wobei

$$C_\Delta = \frac{180}{\pi} \frac{4\pi}{\lambda} \frac{\cos\phi_0 \sin^2\phi_0 (\cos^2\phi_0 - \alpha) \left(1 - \frac{1}{n_1^2}\right)}{(\cos^2\phi_0 - \alpha)^2 + \alpha_1^2} \quad (3.10)$$

mit

$$\alpha = \frac{n_2^2 - \kappa_2^2}{(n_2^2 + \kappa_2^2)^2} \quad \text{und} \quad \alpha_1 = \frac{2 n_2 \kappa_2}{(n_2^2 + \kappa_2^2)^2} \quad (3.11)$$

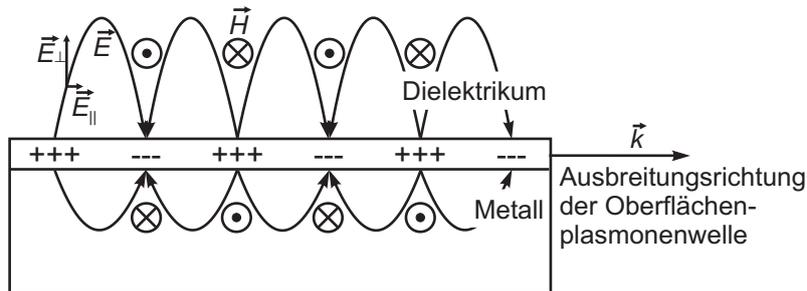
Der Brechungsindex der Luft wird als  $n_0 \approx 1$  genähert und taucht somit nicht in den obigen Formeln auf. Für den Brechungsindex des Films wird unter der Annahme, dass die Schicht sehr dünn und damit transparent ist, nur der Realteil, also der Brechungsindex  $n_1$  der kondensierten Phase, verwendet. Der Brechungsindex  $n_2$  und der Absorptionskoeffizient  $\kappa_2$  des Substrats gehören zu den sogenannten Substratparametern und werden bei der Messung des filmfreien Substrats bestimmt.

Da  $\Delta$  und  $\Psi$  die tatsächlichen Messgrößen sind, präsentiert sich die Ellipsometrie als elegante Methode, um mit einfachen Mitteln schnell und genau die Dicke dünner Filme zu bestimmen. Zu beachten ist dabei jedoch, dass es sich bei dem Ergebnis um eine optische Schichtdicke handelt. Diese ist ein Oberflächenintegral über die Fläche des auftreffenden Lichtstrahls. Unregelmäßigkeiten in der Ausbildung einer organischen Monoschicht, die zu einer erniedrigten Oberflächenbedeckung und damit zu einem im Vergleich mit der Reinsubstanz erniedrigten Brechungsindex der organischen Schicht führen, zeigen sich daher in einer niedrigeren Schichtdicke als der aus der Molekülhöhe erwarteten.

### 3.1.2. Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie

Eine weitere Möglichkeit zur optischen Bestimmung der Dicke einer dielektrischen Schicht ist durch die Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie gegeben.

Ein Oberflächenplasmon ist das Quant einer Schwingung des freien Elektronengases eines Metalls an der Grenzfläche zu einem Dielektrikum oder zum Vakuum. Die Oszillation der Ladungsträgerdichte pflanzt sich in der Schwingungsrichtung fort, es handelt sich also um eine Longitudinalwelle. Diese ist mit einem elektromagnetischen Feld verknüpft, das sich mit dem Wellenvektor  $\vec{k}$  parallel zur Ausbreitungsrichtung der Oberflächenplasmonenwelle in der Oberflächenebene in x-Richtung transversalmagnetisch fortbewegt.<sup>[275]</sup> Das heißt, die magnetischen Feldvektoren sind parallel zur Oberflächenebene und senkrecht zu  $\vec{k}$  ausgerichtet. Während der elektrische Feldvektor in der Oberflächenebene parallel zu  $\vec{k}$  liegt, ist dies im angrenzenden metallischen Körper und im Dielektrikum nicht der Fall.



**Abbildung 3.4.:** Schematische Zeichnung der Ladungsdichteverchiebung in einem Oberflächenplasmon und die daraus resultierenden elektrischen und magnetischen Feldlinien.<sup>[276]</sup>

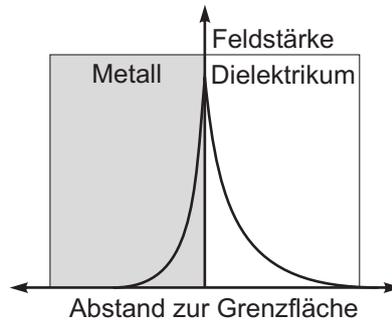
Durch die Krümmung der Feldlinien ist ein Anteil  $\vec{E}_\perp$  des elektrischen Feldvektors enthalten, der senkrecht auf  $\vec{k}$  steht. Das bedeutet, dass durch die Oberflächenplasmawelle elektromagnetische Transversalwellen induziert werden, die beidseitig entlang der Grenzfläche mitreisen. Diese stimmen in Kreisfrequenz  $\omega$ , Wellenzahl  $k = |\vec{k}|$  und Phasengeschwindigkeit  $v_{SP}$  mit der Plasmawelle überein. Damit hängt  $v_{SP}$  von den Dielektrizitätskonstanten des Dielektrikums  $\epsilon_{Di}$  und des Metalls  $\epsilon_M$  ab.<sup>[276]</sup>

$$v_{SP} = \frac{\omega}{k} = c \sqrt{\frac{\epsilon_M + \epsilon_{Di}}{\epsilon_M \epsilon_{Di}}} \quad (3.12)$$

$v_{SP}$  ist allerdings kleiner als die Phasengeschwindigkeit einer freien elektromagnetischen Welle im Dielektrikum:<sup>[277]</sup>

$$v_{SP} = \frac{\omega}{k} < \frac{c}{\epsilon_{Di}} \quad (3.13)$$

Dies hat zur Folge, dass sich die induzierten Wellen nicht im Dielektrikum ausbreiten und folglich auch keine Energie in Form von Licht abstrahlen können. Die Feldstärken dieser Wellen nehmen mit zunehmendem Abstand von der Grenzfläche, an der sie ihr Maximum haben, exponentiell ab, wie in Abbildung 3.5 skizziert. Man spricht daher von einem evaneszenten, d. h. verschwindenden Feld.<sup>[278]</sup>



**Abbildung 3.5.:** Die Feldstärke elektromagnetischer Wellen, die durch ein Oberflächenplasmon entstehen, fällt mit zunehmendem Abstand von der Grenzfläche zwischen Metall und Dielektrikum exponentiell ab.

Da ein Energieübertrag zwischen Licht und dem nicht-strahlenden Oberflächenplasmon nicht möglich ist, kann es nicht durch einen flach einfallenden Strahl  $P$ -polarisierten Lichts angeregt werden. Eine optische Kopplung ist nur möglich, wenn die Phasengeschwindigkeit des einfallenden Lichts an die des Oberflächenplasmons angeglichen wird. Sie kann z. B. über die Reflexion an der Phasengrenze zu einem Medium mit dem Brechungsindex  $n_P = \sqrt{\epsilon_P}$  erreicht werden, der größer ist als die Brechungsindizes des Metalls und des Dielektrikums. Nach Überschreiten des kritischen Winkels  $\theta_{krit}$  setzt die Totalreflexion ein und es entsteht ein evaneszentes Feld auf der anderen Seite der Phasengrenze mit der Phasengeschwindigkeit  $v_{Ph}$ :<sup>[275,277]</sup>

$$v_{Ph} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_P} \sin \theta_{int}} \quad (3.14)$$

Dieser Effekt wird bei der Messung in der *Kretschmann-Konfiguration*<sup>[279]</sup> genutzt, die in Abbildung 3.6 dargestellt wird.  $v_{Ph}$  ist nach Gleichung (3.14) abhängig vom

internen Einfallswinkel des Lichts  $\theta_{int}$ , der leicht variiert werden kann. Er ergibt sich aus dem externen Einfallswinkel  $\theta_{ext}$  sowie dem Basiswinkel des Prismas  $\theta_P$  und dessen Brechungsindex  $n_P$  nach:

$$\theta_{int} = \theta_P - \arcsin\left(\frac{\sin(\theta_P - \theta_{ext})}{n_P}\right) \quad (3.15)$$

Wenn es sich bei dem Metall nicht um einen halbumendlichen Körper, sondern um einen dünnen Film handelt, dessen Schichtdicke geringer ist als die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes, kann dieses an der zweiten Grenzfläche ein Oberflächenplasmon anregen. Wird das Metall auf dieser Seite durch ein Dielektrikum begrenzt, stehen beide Felder in Resonanz, wenn  $v_{Ph} = v_{SP}$  wird. Dies ist mit Erreichen des Resonanzwinkels  $\theta_R$  durch  $\theta_{int}$  der Fall. Mit

$$v_{SP} = \omega \lambda_{SP} \quad (3.16)$$

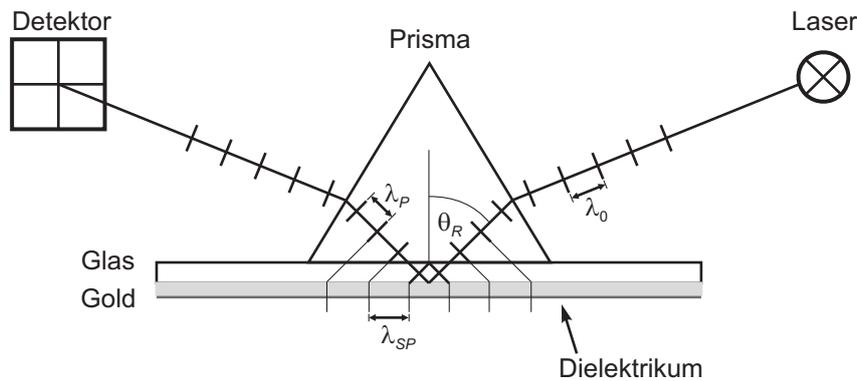
ergibt sich aus (3.14):

$$\lambda_{SP} = \frac{\lambda_P}{\sin \theta_R} \quad (3.17)$$

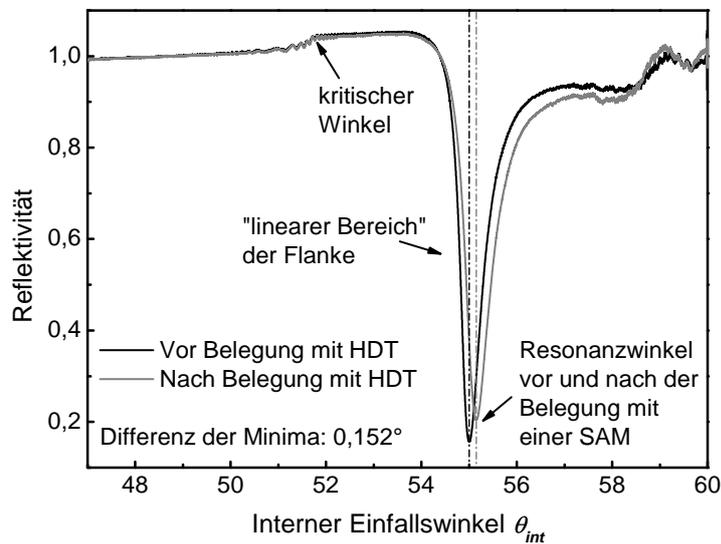
Dieser Zusammenhang zwischen der Wellenlänge der Oberflächenplasmaschwingung  $\lambda_{SP}$  und der Wellenlänge des Lichtstrahls im Prisma  $\lambda_P$  ist in Abbildung 3.6 graphisch illustriert.

Wird  $P$ -polarisiertes Licht unter veränderlichem Winkel eingestrahlt und die reflektierte Intensität gemessen, bildet sich, wie in Abbildung 3.7 gezeigt, durch die Plasmonenanregung um den Resonanzbereich ein scharfes Intensitätsminimum aus. Dargestellt ist die normierte Reflektivität  $R_N$ , der Quotient aus der reflektierten Intensität  $I_{SP}$  und der ohne Plasmonenresonanz reflektierten Intensität  $I_r$  bei konstanter eingestrahelter Intensität  $I_0$ . Durch die Normierung entfallen Intensitätsverluste, die bei der Reflexion an den Grenzflächen oder durch die Absorption des Prismas und der Goldschicht auftreten.

*Kretschmann*<sup>[279]</sup> und *Raether*<sup>[276]</sup> geben die Reflektivität in Abhängigkeit der  $x$ -Anteile der Wellenvektoren des eingestrahelten Lichts  $k_x$  und des Plasmons an der Oberfläche



**Abbildung 3.6.:** Anregung der Oberflächenplasmonenresonanz einer Goldoberfläche in der *Kretschmann*-Konfiguration. Prisma und Glas haben denselben Brechungsindex und stehen durch ein Immersionsöl in optischem Kontakt. Durch die Brechung des Lichtstrahls in das Prisma wird die Phasengeschwindigkeit des Lichts an die des Oberflächenplasmons angepasst. An der Basis des Prismas entsteht ein evaneszentes Feld, das mit der Oberflächenplasmonenwelle wechselwirken kann, sobald beide evaneszenten Felder in Resonanz stehen. [228]



**Abbildung 3.7.:** Intensitätsverlauf eines an der Grenzfläche zwischen Glas (BK7) und Gold reflektierten Lichtstrahls mit dem internen Einfallswinkel  $\theta_{int}$  (schwarz). Durch die Abscheidung einer SAM aus HDT auf der Oberfläche des 40 nm starken Goldfilms vergrößert sich der Resonanzwinkel und die Kurve verschiebt sich (grau).

des halbunendlichen metallischen Körpers  $k_0$  an:

$$R = \frac{I_{SP}}{I_0} = 1 - \frac{4 \Gamma_i \Gamma_{rad}}{[k_x - (k_0 + \Delta k + \Delta k_L)]^2 + [\Gamma_i + \Gamma_{rad}]^2} \quad (3.18)$$

mit

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_P} \sin \theta_{int}$$

und

$$k_0 = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_M \epsilon_{Di}}{\epsilon_M + \epsilon_{Di}}}$$

Durch die zweite Oberfläche des endlichen Metallfilms im Abstand  $d_M$  wird  $k_0$  um  $\Delta k$  und durch eine zusätzliche dielektrische Schicht um  $\Delta k_L$  verschoben. Am Resonanzwinkel werden  $k_x$  und  $(k_0 + \Delta k + \Delta k_L)$  gleich und die Reflektivität erreicht ihr Minimum.  $\Gamma_i$  und  $\Gamma_{rad}$  sind die Imaginärteile von  $k_0$  und  $\Delta k$  und beschreiben die interne Dämpfung durch die Absorption der Oberflächenwelle an der Grenzfläche Metall/Dielektrikum und die Strahlungsdämpfung, die sich aus der destruktiven Interferenz des an der Grenzfläche zum Dielektrikum zurückgestrahlten Feldes mit dem einfallenden Feld ergibt.  $\Gamma_{rad}$  zeigt somit eine Abhängigkeit von der Dicke der metallischen Schicht  $d_M$  und nimmt exponentiell mit  $d_M$  ab. Wenn  $\Gamma_i$  und  $\Gamma_{rad}$  gleich sind, verschwindet die Reflektivität am Resonanzwinkel völlig. Es gibt folglich eine von der Wellenlänge abhängige optimale Dicke der Metallschicht, bei der das Resonanzminimum am deutlichsten ausgeprägt ist.

Wird auf der Metalloberfläche eine dielektrische Schicht aus einer Lösung mit  $\epsilon_{Di}$  abgeschieden, verschiebt sich die resultierende Dielektrizitätskonstante der Grenzsicht mit zunehmender Schichtdicke von  $\epsilon_{Di}$  hin zu der Dielektrizitätskonstante der schichtbildenden Substanz  $\epsilon_L$ . Die daraus resultierende Abhängigkeit von  $\Delta k_L$  kann für dünne Schichten mit  $2\pi d_L \sqrt{\epsilon_L}/\lambda_0 \ll 1$  über eine lineare Abhängigkeit von der Schichtdicke der abgeschiedenen Substanz  $d_L$  beschrieben werden.<sup>[276,279,280]</sup> Damit zeigt auch  $\sin \theta_R$  eine lineare Abhängigkeit von  $d_L$ . Die daraus resultierende Verschiebung des Resonanzminimums ist anhand der grauen Kurve in Abbildung 3.7 gezeigt. Sie ist bei der Ausbildung einer HDT-SAM nicht sehr ausgeprägt und beträgt deutlich weniger als  $2^\circ$ . Die Steigung von  $\sin \theta_R$  ändert sich in diesem Bereich kaum, wodurch genähert

$\theta_R \propto \sin \theta_R$  gesetzt werden kann.<sup>[43]</sup> Zudem ist der Verlauf der linken Flanke des Resonanzminimums über einen weiten Bereich nahezu linear. Wenn sich die Dämpfung durch die Abscheidung der Schicht nur wenig ändert, wird die Flanke mit dem Minimum parallel verschoben. Diese Näherungen erlauben eine einfache Verfolgung des Schichtwachstums über die Messung der Intensität bei einem festen Winkel  $\theta_{int}$ , der sich auf der linken Flanke befindet. Die Intensität ändert sich dann proportional mit  $\theta_R$  und damit auch proportional mit  $d_L$ .

### 3.1.3. Widerstandmessung an Metallfilmen

#### Die elektrische Leitung im dreidimensionalen, unendlich ausgedehnten Körper

*Paul Drude* veröffentlichte 1900 seinen Beitrag „Zur Elektronentheorie der Metalle“,<sup>[281]</sup> in welchem er in Form einer in sich geschlossenen Theorie eine quantitative Beschreibung der bis dahin beobachteten Effekte durch Ladungsverschiebungen vornahm. Die grundsätzliche Annahme betrifft die Trennung der Valenzelektronen von den Atomrümpfen, wodurch sich die Elektronen frei im metallischen Körper bewegen können.

Eine detailliertere Betrachtung der Verhältnisse im Festkörper folgte 1904 durch *H. A. Lorentz*.<sup>[282]</sup> Basierend auf den Arbeiten von *Drude*, *Giese*<sup>[283]</sup> und *Thomson*<sup>[284–286]</sup> entwickelte er ein sehr anschauliches Bild der Leitungselektronen. Sie bilden das sogenannte Elektronengas, in dem sie sich analog der Teilchen im idealen Gas verhalten. Ein einzelnes Elektron bewegt sich also auf einer geraden Flugbahn, bis es durch einen Stoß abgelenkt wird. Dabei wird es einen Teil seiner kinetischen Energie abgeben, was letztendlich die Ursache für den elektrischen Widerstand eines Metalls ist. Nach *Thomson*<sup>[286]</sup> ist die mittlere freie Weglänge  $\lambda_0$ , die ein Elektron mit der Ladung  $e$ , der effektiven Masse  $m_e$  und der mittleren thermischen Geschwindigkeit  $v$  zwischen zwei Stößen zurücklegt, eine wichtige Größe und wirkt sich bestimmend auf die Leitfähigkeit  $\sigma_0$  des Volumenkörpers aus:

$$\sigma_0 = \frac{1}{2} \frac{e^2 n_e \lambda_0}{m_e v} \quad (3.19)$$

Anders als die Anzahl  $n_e$  der freien Elektronen pro  $\text{m}^3$  hängt  $\lambda_0$  sowohl von der Temperatur als auch von der Reinheit und der Kristallinität des Metalls ab. In einem

periodischen Gitter, also in einem idealen Kristall bei 0 K, erfolgen keine Stöße zwischen den Rumpfionen und den Elektronen, so dass  $\lambda_0$  gegen  $\infty$  strebt. So wie Ionen in Lösung nach der *Debye-Hückel*-Theorie Wolken entgegengesetzt geladener Ionen um sich versammeln, sammeln sich auch Elektronen um die Ionenrümpfe im Metall. Da die Ionen im Metall feste Gitterplätze haben, richten sich die Elektronen folglich am Gitter aus und driften, getrieben durch ein elektrisches Feld, als Kollektiv durch das Gitter. Dies führt zu einer gegenseitigen Abschirmung der Zentralladungen und so zu einer Reduzierung der Stoßquerschnitte zwischen den Elektronen und den Ionenrümpfen von ca.  $2 \cdot 10^5 \text{ \AA}^2$  auf etwa  $10 \text{ \AA}^2$ .<sup>[287]</sup> Abweichungen von der Periodizität des Gitters bilden Streuzentren, mit denen die Elektronen wechselwirken.<sup>[287]</sup> Diese können thermisch erzeugt werden, wie die Schwingung der Rumpfionen oder besetzte Zwischengitterplätze und Leerstellen (*Schottky*-, *anti-Schottky*- bzw. *Frenkel*-Fehlordnung). Fehler im Kristallbau in Form von Versetzungen, Kristallkorngrenzen oder eingebauten Fremdatomen bilden einen temperaturunabhängigen Beitrag. Je mehr dieser Streuzentren vorhanden sind, desto kürzer wird  $\lambda_0$  und desto schlechter leitet das Metall. Nach *Matthiessen*<sup>[288]</sup> sind diese Beiträge additiv und lassen sich über den spezifischen Widerstand  $\rho_0 = \sigma_0^{-1}$  ausdrücken, der sich aus dem temperaturabhängigen Anteil  $\rho_t$  und temperaturunabhängigen Beitrag  $\rho_i$  zusammensetzt:<sup>[289]</sup>

$$\rho_0 = \rho_t + \rho_i \tag{3.20}$$

Soweit liefert die *Drude-Lorentz*-Theorie ein sehr anschauliches Modell, mit dem sich viele Effekte, z. B. die konstante Proportionalität zwischen Wärme- und elektrischer Leitfähigkeit nach *Wiedemann* und *Franz*, erklären lassen. Innerhalb der statistischen Thermodynamik, insbesondere bei der Betrachtung der spezifischen Wärmekapazität, stößt sie jedoch an ihre Grenzen. Der Beitrag des Elektronengases zur Wärmekapazität des Metalls sollte sich wie die Wärmekapazität eines einatomigen Gases verhalten, was nicht der Fall ist. Der Beitrag ist wesentlich geringer und erst bei sehr niedrigen Temperaturen messbar. Diese Diskrepanz wurde von *Sommerfeld*<sup>[290]</sup> gelöst, indem er innerhalb des Wechsels von der klassischen auf die quantenmechanische Sichtweise die *Fermi-Dirac*-Statistik auf das Elektronengas angewendet hat.

Die Elektronen werden nicht als vom Gitter unabhängiges Gas betrachtet, sondern als Quantenteilchen, die als Welle das gesamte Gitter durchlaufen. Sie halten sich in energetischen Zuständen auf, die analog der Molekülorbital-Theorie aus den Linearkombi-

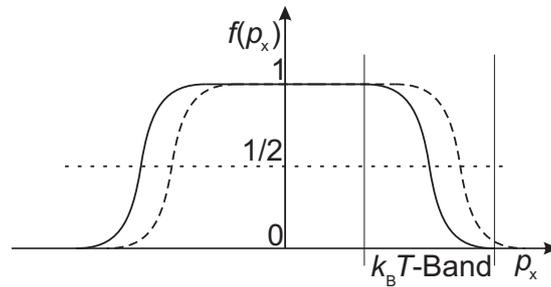
nationen der Atomorbitale gebildet werden. Je mehr Atome zur Verfügung stehen, umso mehr Kombinationen mit einer wachsenden Anzahl an Knotenebenen sind möglich. Trotz der aus Symmetriegründen auftretenden Entartung müssen mit steigender Atomzahl mehr energetisch unterschiedliche Zustände in einem nur leicht größer werdenden Energieintervall Platz finden.<sup>[214]</sup> Ihre Energien rücken also zusammen, bis die Energieunterschiede allein durch thermische Energie überwunden werden können. Aufgrund der makroskopischen Kontinuität der Energiezustände wird in diesem Zusammenhang von Bändern gesprochen. Diese können, je nach Aufspaltung und Abstand der Atomorbitale, überlappen oder auch durch ein Energieintervall getrennt sein. Ohne thermische Energie, also bei 0 K, werden die Energieniveaus der Bänder nach dem *Pauli-Prinzip* und der *Hundschen Regel* aufgefüllt. Das in diesem Grundzustand höchste besetzte Niveau ist das *Fermi-Niveau* mit der zugehörigen *Fermi-Energie*  $W_F$ .

Wird den Elektronen Energie in Form von Wärme oder der Beschleunigung durch ein elektrisches Feld zugeführt, können sie ihren energetischen Zustand ändern sofern ein freier höherer Zustand erreichbar ist, damit die Energie aufgenommen bzw. der Impuls erhöht werden kann. Dies bedeutet für ein Elektron aus einem vollständig gefüllten Band, dass es nur durch ein elektrisches Feld beschleunigt werden kann, wenn die zusätzliche Energie ausreicht, um die Bandlücke zu überwinden. Ansonsten wirkt der Festkörper als Isolator. Handelt es sich um einen metallischen Leiter, sind nicht genügend Elektronen vorhanden, um das höchste besetzte Band vollständig zu füllen. Dies geschieht entweder, wenn das höchste besetzte Atomorbital nicht voll besetzt ist oder sich zwei Bänder, z. B. das s- und das p-Band, überlappen. Oberhalb des *Fermi-Niveaus* finden sich damit freie Zustände, die durch thermische Anregung der Elektronen im Abstand  $k_B T$  zur *Fermi-Grenze* besetzt werden können. Nur diese Elektronen, deren Anzahl in einer Größenordnung weit unterhalb der Atomzahl im Volumenkörper liegt, können einen Beitrag zur spezifischen Wärmekapazität leisten, was den unerwartet geringen Beitrag der Elektronen zur Wärmekapazität erklärt.<sup>[290]</sup> Bei Temperaturen über 0 K gibt es folglich keine scharfe Besetzungsgrenze mehr. Man bekommt eine Verteilung  $f(W)$  der Besetzungsdichte im Energieintervall  $dW$ , die durch die *Fermi-Dirac-Statistik* beschrieben wird. Unter der Voraussetzung einer gleichförmigen Zustandsdichte im Bereich von  $k_B T$  um  $W_F$  ist  $f(W)$  um die *Fermi-Grenze* symmetrisch, die mit  $f(W) = 1/2$  definiert ist.  $W_F$  ist demnach die mittlere Energie der Elektronen in nicht voll besetzten Zuständen, die zugehörige mittlere Geschwindigkeit entspricht der

Fermi-Grenzgeschwindigkeit  $v_F$ :<sup>[287,291]</sup>

$$v_F = \sqrt{\frac{2 W_F}{m_e}} \quad (3.21)$$

In dem bisher beschriebenen System ohne ein äußeres Feld sind die Impulse der Elektronen ungerichtet. Dieser thermischen Bewegung wird die Beschleunigung durch ein elektrisches Feld  $\vec{E}_x$  entgegen der x-Richtung überlagert. Dadurch wird die Symmetrie der Impulsverteilung  $f(p_x)$ , die über die *DeBroglie*-Wellenlänge mit  $f(W)$  verknüpft ist, gebrochen. Da der Großteil der Zustände voll besetzt ist, kann sich die Impulsverteilung



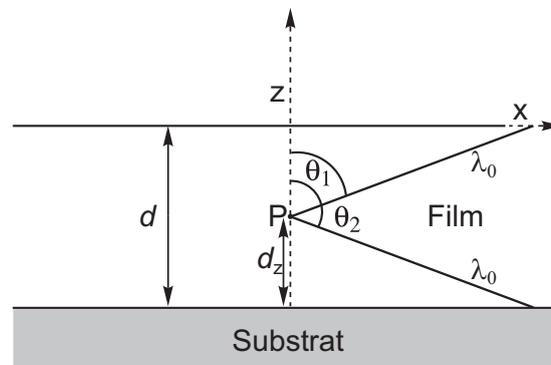
**Abbildung 3.8.:** x-Komponente der Impulsverteilung der Elektronen in einem metallischen Körper ohne elektrisches Feld (durchgezogene Linie) und mit Beschleunigung durch ein elektrisches Feld (gestrichelt).<sup>[291]</sup>

der Elektronen in diesen Zuständen nicht ändern. Wie in Abbildung 3.8 illustriert, weist die Verteilungsfunktion im  $k_B T$ -Band jedoch eine gewisse Steilheit auf. Eine Verschiebung der Impulsverteilung in x-Richtung wird die Besetzungsdichte dieser Zustände deutlich ändern. Effektiv werden also nur die Elektronen an der Oberfläche der *Fermi*-Verteilung einen Ladungsfluss bewirken. Damit haben auch nur diese Elektronen einen Effekt auf die Leitfähigkeit.<sup>[292]</sup> Diese ergibt sich also, anders als im klassischen Modell, aus der effektiven Elektronenzahl  $n_{eff}$  und der mittleren Geschwindigkeit der Leitungselektronen  $v_F$ :<sup>[63]</sup>

$$\sigma_0 = \frac{e^2 n_{eff} \lambda_0}{m_e v_F} \quad (3.22)$$

### Spezifischer Widerstand dünner Metallfilme

*Thomson* bemerkte schon 1901 die Bedeutung der mittleren freien Weglänge  $\lambda_0$  für die Leitfähigkeit eines Metalls. Für Bismut lagen ihm Daten vor, die eine Abschätzung von  $\lambda_0$  auf einen Wert zwischen 1 und 10 nm erlaubten.<sup>[286]</sup> Wenn nun die Schichtdicke  $d$  eines Metallfilms mit unendlicher Ausdehnung in  $x$ - und  $y$ -Richtung geringer wird als  $\lambda_0$  (s. Abb. 3.9), nahm *Thomson* an, dass ein signifikanter Anteil der Elektronen an der Grenzfläche diffus gestreut wird. Ihr Weg endet damit an der Grenzfläche, was eine schichtdickenabhängige Verringerung der mittleren freien Weglänge zur Folge hat. Elektronen, die ihren Weg am Punkt  $P$  im Abstand  $d_z$  von der Oberfläche beginnen und zusätzlich zu ihrer ungerichteten thermischen Geschwindigkeit eine Beschleunigung in  $x$ -Richtung durch ein elektrisches Feld erfahren, lassen sich in zwei Gruppen unterscheiden. In der ersten befinden sich solche, deren Geschwindigkeitsvektor in zwei Winkelbereichen von 0 bis  $\theta_1$  mit  $\cos\theta_1 = (d - d_z)/\lambda_0$  und von  $\theta_2$  bis  $\pi$  mit  $\theta_2 = \pi - \theta_1$  auf der  $z$ -Achse steht und die damit mit der Oberfläche stoßen werden. In der zweiten Gruppe sind die Elektronen versammelt, deren Geschwindigkeitsvektor im Winkelbereich zwischen  $\theta_1$  und  $\theta_2$  zur  $z$ -Achse liegt und die damit die volle mittlere freie Weglänge des unendlich ausgedehnten Festkörpers ( $\lambda_0$ ) zur Verfügung haben.<sup>[63]</sup>



**Abbildung 3.9.:** Schematische Darstellung des Effekts der Grenzflächen eines dünnen Films auf die mittlere freie Weglänge der Elektronen.<sup>[63]</sup>

Bei einer angenommenen Gleichverteilung der Elektronen im Film ergibt sich die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Metallfilm  $\lambda_f$  aus der Mittelung über alle  $d_z$  und  $\theta$  zu:<sup>[63,286]</sup>

$$\lambda_f = d \left[ \frac{3}{4} + \frac{1}{2} \log \frac{\lambda_0}{d} \right] \quad (3.23)$$

Aufgrund der Proportionalität zwischen  $\lambda_0$  und der Leitfähigkeit  $\sigma_0$  im Volumenkörper ergibt sich für die Leitfähigkeit eines dünnen Films  $\sigma_f$ :<sup>[63]</sup>

$$\frac{\sigma_f}{\sigma_0} = \frac{\lambda_f}{\lambda_0} = \frac{d}{\lambda_0} \left[ \frac{3}{4} + \frac{1}{2} \log \frac{\lambda_0}{d} \right] \quad (3.24)$$

Dieser Zusammenhang ermöglicht unter Kenntnis der Schichtdicke und unter der Bedingung, dass der Metallfilm nicht durch Fremdatome verunreinigt ist, die Bestimmung von  $\lambda_0$  durch die Messung von  $\sigma_0$  und  $\sigma_f$ . Eine entsprechende Schichtdickenabhängigkeit der Leitfähigkeit dünner Filme wurde von *Lovell* 1936 anhand reproduzierbarer Leitfähigkeitsmessungen während der Abscheidung von Rubidiumfilmen auf Glas im Ultrahochvakuum nachgewiesen.<sup>[293]</sup> Im Gegensatz zu *Thomson* nahm *Lovell* allerdings an, dass jeder Weg eines Elektrons in einem dünnen Film an einer Grenzfläche beginnt und vernachlässigt damit diejenigen Teilchen, die innerhalb des Films abgelenkt werden. Er kommt damit auf

$$\lambda_f = d \left[ 1 + \log \frac{\lambda_0}{d} \right], \quad (3.25)$$

was im Vergleich mit Gleichung (3.23) einen leicht größeren Wert von  $\lambda_f$  ergibt.

Nach *Fuchs* sind beide Gleichungen nicht korrekt, da sie alle möglichen Wege nur eines Elektrons betrachten und die Verteilungsfunktion der Weglängen außer Acht lassen. Er löste dieses Problem, indem er die Dichteverteilung der Elektronen und die Verteilung ihrer Geschwindigkeit in  $z$ -Richtung über die *Boltzmann*-Verteilung mit einbezog. Für eine realistische Oberflächenbeschreibung führte er zudem den Reflexionsparameter  $p$  ein, der den Anteil der Stöße mit der Oberfläche bezeichnet, bei denen das Elektron elastisch reflektiert wird. Dies wirkt sich zwar auf die Bewegung in  $z$ -Richtung aus,  $\vec{v}_z$  kehrt sich um, aber der Bewegungsvektor entgegengesetzt zum  $\vec{E}$ -Feld  $\vec{v}_x$  ändert sich nicht. Ein solcher Stoß wirkt sich folglich nicht auf die Weglänge des Teilchens aus und ändert damit nichts an der Leitfähigkeit eines dünnen Metallfilms verglichen mit dem Bulkmetall.<sup>[63]</sup>

$$\frac{\sigma_f}{\sigma_0} = 1 - \frac{3}{8} \frac{\lambda_0}{d} (1-p) + \frac{3}{4} \frac{\lambda_0}{d} (1-p)^2 \int_0^\pi \sin^3 \theta |\cos \theta| \frac{(1-p)^2 e^{-\frac{d}{\lambda_0 |\cos \theta|}}}{1 - p e^{-\frac{d}{\lambda_0 |\cos \theta|}}} d\theta \quad (3.26)$$

Eine Aufarbeitung der *Fuchsschen* Theorie erfolgte 1952 durch *Sondheimer*.<sup>[64]</sup> Neben der Näherung von *Fuchs* für sehr dünne Schichten im Bereich von  $d/\lambda_0 \approx 1/100$ ,<sup>[63]</sup>

$$\frac{\sigma_f}{\sigma_0} = \frac{3}{4} \frac{d}{\lambda_0} \log \frac{\lambda_0}{d} (1 - p) \quad (3.27)$$

gibt *Sondheimer* eine modifizierte Näherung für dünne Filme und eine Näherung für dickere Filme an, die sich besser in Form der spezifischen Widerstände  $\rho_0$  und  $\rho_f$  ausdrücken lassen:<sup>[64]</sup>

$$\frac{\rho_f}{\rho_0} = \frac{4}{3} \frac{\lambda_0}{d} \frac{1}{\log \frac{\lambda_0}{d}} \frac{(1 - p)}{(1 + p)} \quad , \quad \frac{d}{\lambda_0} \ll 1 \quad (3.28)$$

$$\frac{\rho_f}{\rho_0} = 1 + \frac{3}{8} \frac{\lambda_0}{d} (1 - p) \quad , \quad \frac{d}{\lambda_0} \gg 1 \quad (3.29)$$

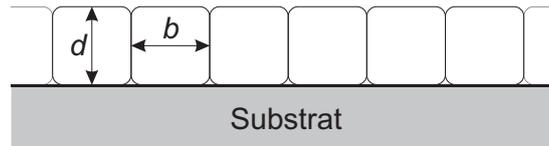
Der Reflexionskoeffizient  $p$  wurde durch *Fuchs* eingeführt, weil an einer realen Oberfläche nicht bei jedem Stoß eine diffuse Streuung auftritt. Durch Inhomogenitäten der Oberfläche, wie sie durch Abweichungen von der exakten Planparallelität der Oberflächen zueinander, Rauigkeit oder chemische Bindungen zu Adsorbaten auftreten, wird  $p$  kleiner. Es wird also ein größerer Anteil der Elektronen an der Oberfläche diffus gestreut, was bedeutet, dass solche Inhomogenitäten als Stoßzentren bezeichnet werden können und folglich mit einem Anteil  $\rho_b$  zum spezifischen Widerstand  $\rho_f$  eines dünnen Films beitragen (Vgl. Gl. (3.20)).<sup>[289]</sup>

$$\rho_f = \rho_t + \rho_i + \rho_b \quad (3.30)$$

$\rho_b$  kann an realen Filmen jedoch Werte annehmen, die einer wesentlich dünneren Schichtdicke entsprechen und daher ein negatives  $p$  erfordern. Diese physikalisch unsinnigen Werte können durch eine erhöhte Oberflächenrauigkeit und der damit einhergehenden relativen Oberflächenvergrößerung erklärt werden.<sup>[66,294–297]</sup>

Eine Konsequenz aus Gleichung (3.26) ist, dass die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma_f$  eines Films mit planparallelen homogenen Oberflächen, also mit  $p = 1$ , schichtdickenunabhängig ist und gegen die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma_0$  des Bulkmetalls geht. Tatsächlich wurde für Goldfilme aus Einkristallen<sup>[298,299]</sup> und für Kupferfilme, die unter Ultrahochvakuumbedingungen auf ausgeglühte Si(111)-Substrate aufgedampft wurden,<sup>[297]</sup>

ein solches Verhalten gefunden. Für gewöhnlich zeigen aufgedampfte Filme jedoch eine schichtdickenabhängige Leitfähigkeit, die auf ihrer polykristallinen Struktur beruht. Wie *P. Wißmann* Anfang der 1970er Jahre zeigen konnte, entspricht der mittlere Durchmesser  $b$  der Kristallite eines aufgedampften dünnen Films der Schichtdicke  $d$  (s. Abb.(3.10)).<sup>[66]</sup> Ein Stoß mit den vertikalen Kristallkorngrenzen wird die Geschwindig-



**Abbildung 3.10.:** Schematische Darstellung eines dünnen polykristallinen Films mit der Schichtdicke  $d$  und der Breite  $b$  der Kristallite.<sup>[66]</sup>

keit des Elektrons in der Filmebene ändern und wirkt sich damit auf die Leitfähigkeit aus. Dieser Mechanismus dominiert die elektrische Leitfähigkeit polykristalliner Metallfilme.<sup>[300]</sup> Für aufgedampfte Filme lässt sich die *Fuchs-Sondheimer*-Theorie also nicht streng anwenden, da weder die Planparallelität der Oberflächen noch die Einkristallinität des Films erfüllt sind. *Wißmann* entwickelte daher im Rahmen seiner Habilitation<sup>[65]</sup> eine Streutheorie, mittels derer die experimentellen Daten gut erklärt werden können.

Die Korngrenzen innerhalb polykristalliner Filme machen sich vor allem durch Versetzungen und Einschlüsse bemerkbar und können genauso wie Fehlorderungen und Verunreinigungen als Streuzentren betrachtet werden. Für diesen temperaturunabhängigen Anteil am Widerstand  $\rho_i$  gilt der Zusammenhang:<sup>[65]</sup>

$$\rho_i = \frac{m_e v_F}{n_{\text{eff}} e^2} A_i c_i \quad (3.31)$$

Er gibt die Abhängigkeit von  $\rho_i$  vom mittleren Stoßquerschnitt  $A_i$  und der Konzentration der Streuzentren  $c_i$  an. Ein entsprechender Beitrag  $\rho_g$  zum Gesamtwiderstand lässt sich auch für den Einfluss der Korngrenzen formulieren. Die Konzentration der Streuzentren  $c_g$  ergibt sich dann aus der Flächenkonzentration  $z_g$  der Streuzentren innerhalb der Korngrenzen verteilt auf das Volumen des Kristallits:<sup>[66]</sup>

$$c_g = \frac{z_g}{b} \quad (3.32)$$

Damit ist der Beitrag der Korngrenzen zum Gesamtwiderstand durch

$$\rho_g = \frac{m_e v_F}{n_{eff} e^2} \frac{z_g}{b} A_g \quad (3.33)$$

gegeben, wobei  $A_g$  den zugehörigen Streuquerschnitt darstellt. Gleichung (3.30) muss entsprechend als

$$\rho_f = \rho_t + \rho_i + \rho_b + \rho_g \quad (3.34)$$

geschrieben werden. Für eine nicht ideale Oberfläche lässt sich der Beitrag der Streuung an der Oberfläche  $\rho_b$  zum Gesamtwiderstand ganz analog bestimmen. Wird ein Elektron an der Oberfläche gestreut, kann die Änderung seines Bewegungsvektors parallel zur Filmoberfläche nicht von der Änderung durch eine Streuung im Volumen unterschieden werden.

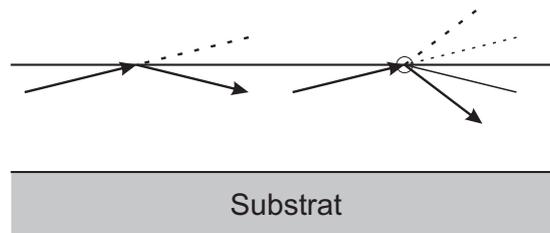


Abbildung 3.11.: Reflexion und Streuung von Elektronen an der Substratoberfläche.<sup>[66]</sup>

Mit der Flächenkonzentration der Streuzentren in der Substratoberfläche  $z_b$  und ihrem Streuquerschnitt  $A_b$  ergibt sich  $\rho_b$  demnach zu:

$$\rho_b = \frac{m_e v_F}{n_{eff} e^2} \frac{z_b}{d} A_b \quad (3.35)$$

Durch Einsetzen von (3.20) und (3.22) folgt

$$\rho_f = \rho_0 \left( 1 + z_b A_b \frac{\lambda_0}{d} + z_g A_g \frac{\lambda_0}{b} \right) \quad (3.36)$$

Für dickere Filme wird der Ausdruck für  $\rho_b$  sehr klein und damit vernachlässigbar. Auch nimmt der Durchmesser der Kristallite nicht weiter zu und die Filme werden aus mehreren Lagen von Kristalliten gebildet. Damit bleiben  $b$  und  $\rho_g$  konstant und die Schichtdickenabhängigkeit des Widerstands geht verloren. Für aufgedampfte Goldfilme

auf amorphen Substraten findet diese Änderung im Verhalten des Widerstands zwischen 100 und 150 nm statt.<sup>[300]</sup> Der starke Widerstandsanstieg sehr dünner Filme mit Schichtdicken unterhalb von 10 nm wird durch diese Theorie jedoch nicht erfasst. Er lässt sich durch das Aufbrechen der Filme unterhalb einer kritischen Schichtdicke und der resultierenden Inselbildung erklären.<sup>[301]</sup> Das Widerstandsverhalten oberhalb dieser Schichtdicke lässt sich durch diese Theorie allerdings sehr gut nachvollziehen. Zudem weicht die Schichtdickenabhängigkeit nach der Streutheorie (insbs. Gl. (3.33)) eines artifiziiellen Systems, für das  $d/\lambda_0 > 0,2$  ist, nicht um mehr als 3% von der exakten Lösung nach *Fuchs-Sondheimer* ab.<sup>[66]</sup> Die in dieser Arbeit verwendeten dünnen Goldfilme liegen mit einer Schichtdicke zwischen 25 nm und 30 nm und  $\lambda_0 = 40,6 \text{ nm}$ <sup>[292]\*</sup> bei  $d/\lambda_0 > 0,6$ . Die Streutheorie ist somit für die Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten polykristallinen und durch die Verarbeitung mit Sicherheit als rau und defekthaltig anzunehmenden Filme deutlich besser geeignet als die sehr artifiziielle *Fuchs-Sondheimer*-Theorie.

#### Widerstandsänderung durch Adsorption

Während eines isothermen Adsorptionsexperiments an einem dünnen Film ändern sich weder die Anzahl der Streuzentren im Film noch die Kristallitgrenzen. Der beobachtete Widerstandsanstieg basiert dann nur auf dem Term  $\rho_b$ . Nach Gleichung (3.35) ist  $\rho_b$  linear abhängig von der Oberflächenkonzentration  $z_b$  der Streuzentren.  $z_b$  setzt sich additiv aus der Konzentration der Oberflächendefekte, die während eines Adsorptionsexperimentes als konstant angenommen werden kann, und der Konzentration von Substrat-Adsorbat-Bindungen zusammen. Es ist damit eine lineare Abhängigkeit des Widerstands von der Oberflächenbedeckung zu erwarten. Experimentell wurde dieser Zusammenhang für kleine Oberflächenkonzentrationen bis ca.  $6 \cdot 10^{14}$  Moleküle/cm<sup>2</sup><sup>[302]</sup> verschiedener Gase wie H<sub>2</sub>, CO oder O<sub>2</sub> auf Kupfer, Gold und Nickelfilmen bestätigt. Für höhere Oberflächenbedeckungen strebt  $\rho_b$  gegen einen Grenzwert oder durchläuft ein Maximum.<sup>[65,302]</sup> Die in dieser Arbeit untersuchten organischen Monoschichten haben aufgrund der Größe der Adsorbate kleinere Oberflächenkonzentrationen. Die maximale Bedeckung der Alkanthiolate, welche die dichtesten der in dieser Arbeit untersuchten Filme bilden, liegt bei  $4,63 \cdot 10^{14}$  Moleküle/cm<sup>2</sup>. Es besteht damit die Möglichkeit, dass

---

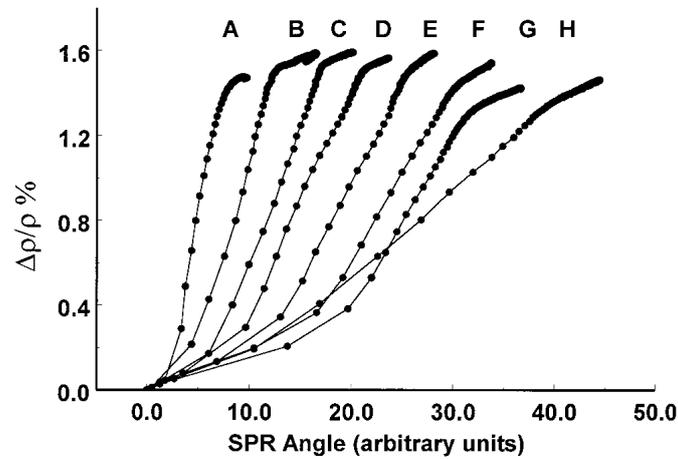
\*Wie *Sondheimer* völlig richtig bemerkt hat, geben *Mott* und *Jones* nach der hier verwendeten Definition nicht  $\lambda_0$  direkt an, sondern  $2 \cdot n^{2/3} \lambda_0$ , wobei für die Zahl freier Elektronen für Gold  $n = 1$  zu setzen ist.

die Thiolat-Adsorption auf Gold bis zur maximalen Bedeckung innerhalb des linearen Bereichs liegt. Dies würde durch eine einfache Messung die Beobachtung der Adsorption während der Entstehung organischer Monoschichten erlauben. Anhand entsprechender Experimente wurden bisher die Adsorption von Sauerstoff und Kohlenmonoxid auf Kupfer<sup>[303]</sup> sowie die Entstehung organischer Monoschichten auf Goldoberflächen untersucht.<sup>[67,68,265,304,305]</sup>

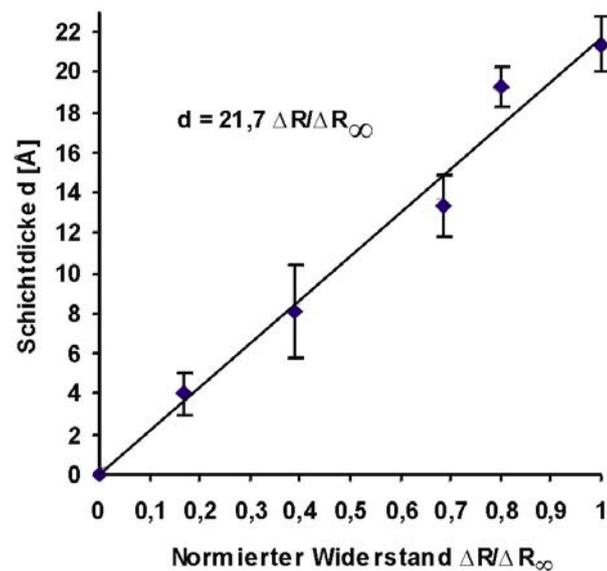
Eine experimentelle Überprüfung der Linearität zwischen Bedeckungsgrad und Widerstandssignal mittels SPR-Spektroskopie wurde von *Zhang et al.*<sup>[68]</sup> für verschiedene Alkylkettenlängen durchgeführt. Dabei zeigt Abbildung 3.12, dass sich der Resonanzwinkel, der ein Maß für die Dicke der dielektrischen Schicht ist, mit dem Widerstand ändert. Für die Adsorption von Hexadecanthiol zeigt sich ein linearer Zusammenhang, den *Zhang* auch den Kurven der kürzeren Alkanthiole entnimmt. Auch im Vergleich mit ellipsometrischen Schichtdicken in Abbildung 3.13 von *K. Raiber* zeigt sich ein entsprechender Zusammenhang.<sup>[69]</sup>

Dennoch soll auf weitere Vergleichsexperimente nicht verzichtet werden, da sich beide Systeme von dem in dieser Arbeit verwendeten System unterscheiden. Die Daten von *Zhang* wurden mittels einer Vierpunktmessung an frisch aufgedampften Goldfilmen erzeugt, die keine weitere Verarbeitung durchlaufen haben und sich folglich in der Ausformung der Oberfläche von dem hier verwendeten System unterscheiden. Die Messungen von *Raiber* wurden zur Entwicklung des hier verwendeten Sensorsystems durchgeführt und sind demnach besser vergleichbar. Allerdings mussten für die Ellipsometrie 100 nm starke Goldfilme verwendet werden. Diese sind viermal dicker als die für die Adsorptionsexperimente verwendeten und liegen in einem Bereich, in dem die Schichtdickenabhängigkeit des Widerstands verloren geht.<sup>[300]</sup>

Neben der Proportionalität zwischen der Widerstandsänderung und dem Bedeckungsgrad auf einem dünnen metallischen Film lässt Gleichung (3.35) noch einen weiteren Schluss zu. Demnach hängt der Widerstandsanstieg nicht ausschließlich von der Zahl der Adsorbate ab, sondern auch vom Stoßquerschnitt  $A_b$  der erzeugten Stoßzentren. Daraus folgt, dass sich durch diese Methode relative Bedeckungsgrade strukturell ähnlicher Adsorbate, bei denen eine ähnliche Bindung mit gleichem Stoßquerschnitt zu erwarten ist, bestimmen lassen. Ebenso können für strukturell unterschiedliche SAMs, deren maximale Oberflächenkonzentration bekannt ist, Aussagen über den relativen Stoßquerschnitt gemacht werden.



**Abbildung 3.12.:** Auftragung der relativen Widerstandsänderung  $\Delta\rho/\rho_0$  eines dünnen Goldfilms gegen die Verschiebung des SPR-Minimums während der Adsorption einer Serie 1 mM 1-Alkanthiole in Ethanol:  $C_2H_5SH$  (A);  $C_4H_9SH$  (B);  $C_6H_{13}SH$  (C);  $C_8H_{17}SH$  (D);  $C_{10}H_{21}SH$  (E);  $C_{12}H_{25}SH$  (F);  $C_{14}H_{29}SH$  (G); und  $C_{16}H_{33}SH$  (H).<sup>[68]</sup>



**Abbildung 3.13.:** „Durch Ellipsometrie bestimmte Schichtdicken von HDT-Schichten vs. auf  $\Delta R/R_\infty$  normierte Widerstandsänderungen zweier in Reihe geschlossener Sensorfelder (Goldschichtdicke 100 nm) während der Schichtbildung.“<sup>[69]</sup>

### 3.1.4. Bestimmung von Diffusionskoeffizienten

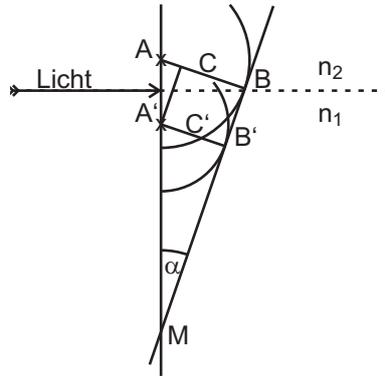
Die Erweiterung der verwendeten Adsorptionsmodelle um eine unbewegte Grenzschicht, die per Diffusion überwunden wird, bedeutet rein numerisch betrachtet zwei zusätzliche Parameter. Das sind die Dicke der Grenzschicht und der Diffusionskoeffizient des Adsorptivs im Lösungsmittel. Um gute Startwerte für die Anpassung zu erhalten, ist es von Vorteil, diese Parameter außerhalb des Adsorptionsexperimentes zu bestimmen. Für wässrige Systeme haben *Rouhana et al.*<sup>[265]</sup> die Bestimmung beider Parameter auf elektrochemischem Weg anschaulich gezeigt. Diese Methode ist jedoch auf wässrige Systeme beschränkt und kann damit nicht zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in Ethanol angewendet werden. Es bedarf also einer anderen Möglichkeit, geringe Konzentrationsänderungen entlang eines möglichst eindimensionalen Gradienten zu messen.

Eine aufgrund ihrer Eleganz und Einfachheit bestechende Methode ist durch die Entstehung gekrümmter Lichtstrahlen an der Grenze von zwei Medien unterschiedlicher optischer Dichte gegeben. Diese Methode wurde von *Otto Wiener*<sup>[306]</sup> im späten 19. Jh. entwickelt und soll hier kurz dargestellt werden.

Verläuft ein Lichtstrahl entlang der unendlich schmalen Grenzfläche zwischen zwei Medien mit den Brechungsindices  $n_1$  und  $n_2$ , wobei  $n_1 > n_2$ , wird er in das optisch dichtere Medium hinein gebeugt. Anschaulich erklären lässt sich dieses Phänomen anhand des *Huygensschen* Prinzips. Werden zwei Wellenpunkte A und A' betrachtet, die sich in jeweils einem der Medien befinden, bewegen sich die davon ausgehenden Wellenpakete mit den unterschiedlichen Propagationsgeschwindigkeiten  $u$  und  $u'$ . Nach einem Zeitintervall  $dt$  hat sich dadurch eine neue Wellenfront gebildet, die im Winkel  $\alpha$  zur alten Wellenfront steht.

Der Abstand zwischen den Punkten M und A in Abbildung 3.14 ist der Krümmungsradius  $r$ , der mit zunehmender Krümmung kleiner wird. Wird der Abstand zwischen den Punkten A und A' mit  $dx$  und der Unterschied zwischen den Propagationsgeschwindigkeiten mit  $du$  bezeichnet und berücksichtigt, dass der relative Unterschied der während  $dt$  zurückgelegten Strecken C und C' dem relativen Unterschied der Propagationsgeschwindigkeiten entspricht, ergibt sich aus den Strahlensätzen:

$$\frac{dx}{r} = \frac{du}{u} \quad (3.37)$$



**Abbildung 3.14.:** Krümmung eines Lichtstrahls, der entlang der Grenze zwischen zwei Medien unterschiedlicher optischer Dichte verläuft.<sup>[306]</sup>

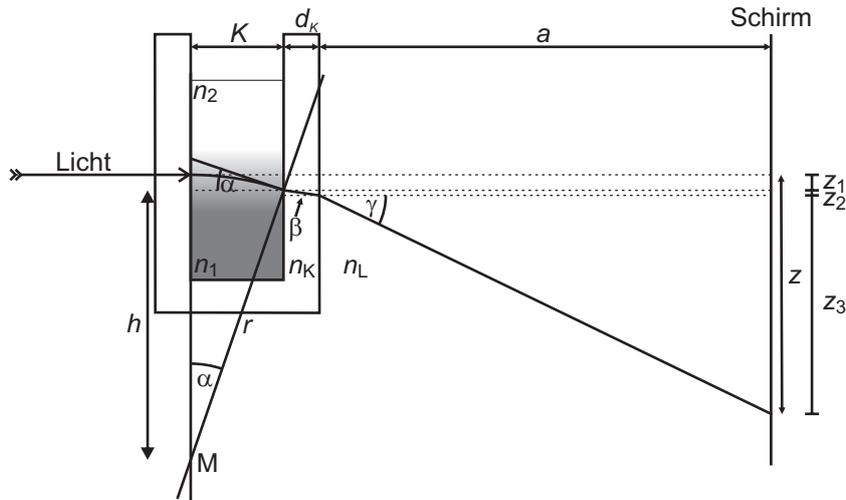
Nach Erweiterung um die Vakuumlichtgeschwindigkeit darf  $du/u$  durch den relativen Unterschied der Brechungsindizes  $dn/n$  ersetzt werden. Der Krümmungsradius entspricht dann dem Verhältnis des Brechungsindex zu dessen Änderung in x-Richtung an der Eintrittsstelle. Ein Lichtstrahl wird also umso stärker abgelenkt, je größer der Unterschied zwischen den Brechungsindizes ausgeprägt ist.

$$r = \frac{n}{\frac{dn}{dx}} \quad (3.38)$$

Tritt der Lichtstrahl nicht zwischen zwei Medien hindurch, sondern durch ein sich stetig veränderndes Medium mit einem Gradienten in  $n$ , entspricht der Krümmungsradius in jedem Punkt dem Verhältnis zwischen dem Brechungsindex und seiner Änderung in der Richtung senkrecht zum Strahl. Die letztere ist durch das Produkt aus  $dn/dx$  und dem Cosinus des Winkels  $\alpha$  zwischen der x-Achse und der Senkrechten zum Strahl gegeben.

$$r = \frac{n}{\frac{dn}{dx} \cos \alpha} \quad (3.39)$$

Eine Veränderung von  $dn/dx$  lässt sich experimentell über die Projektion eines durch eine Küvette mit der Länge  $K$  tretenden Lichtstrahls auf einem Schirm, der im Abstand  $a$  von der Küvette angebracht ist, beobachten. Der Lichtstrahl wird nach dem Durchtritt durch die Lösung sowohl beim Eintreten in die Küvettenwand mit der Dicke  $d_K$ , als auch beim Austreten aus ihr gebrochen, wie in [Abbildung 3.15](#) skizziert. Daher ist die



**Abbildung 3.15.:** Strahlengang für den Durchtritt von Licht durch eine Kuvette mit einem Medium, das einen Gradienten im Brechungsindex in x-Richtung besitzt.

gesamte Ablenkung  $z$  aus drei Anteilen zusammengesetzt.  $z_1$  ist die Höhe der Ablenkung innerhalb der Kuvette,  $z_2$  die Höhe der Ablenkung innerhalb der Kuvettenwand und  $z_3$  ist der Anteil an  $z$ , der sich aus dem Weg des Strahls zwischen Kuvette und Schirm ergibt. Damit ist  $z$  durch

$$z = z_1 + z_2 + z_3 = r - h + \tan\beta d + \tan\gamma a \quad (3.40)$$

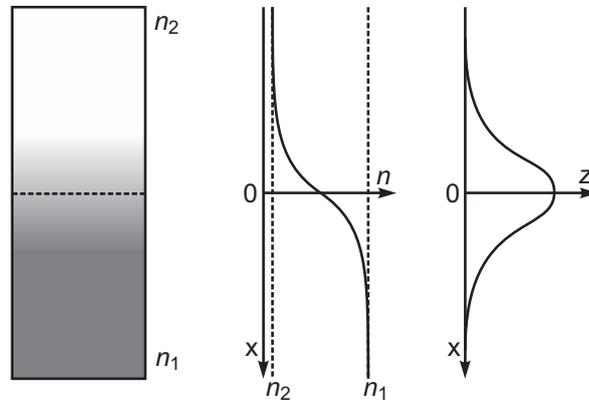
gegeben. Die Weglänge in einer Kuvette ist mit 1 cm deutlich kleiner als die auftretenden Krümmungsradien, die bei den Experimenten in dieser Arbeit im Bereich oberhalb von 6 cm liegen. Daher kann  $h \approx r$  angenommen werden, womit der erste Term vernachlässigt werden kann. Zudem sind die Winkel  $\beta$  und  $\gamma$  klein, sodass die Näherung  $\tan x \approx \sin x$  verwendet werden darf.<sup>[306]</sup>  $z$  kann damit über das *Snellius'sche* Gesetz auf den Krümmungsradius zurückgeführt werden.

$$z = \frac{K}{r} \left( d_K \frac{n}{n_K} + a \frac{n}{n_L} \right) \quad (3.41)$$

Auf der kurzen Strecke innerhalb der Kuvette kann der Verlauf des Lichts als Kreisabschnitt genähert werden. Für  $r$  darf dann Gleichung (3.38) eingesetzt werden, wodurch sich eine Proportionalität zwischen  $z$  und  $dn/dx$  ergibt.

$$z \propto \frac{dn}{dx} \quad (3.42)$$

Die Ablenkung des Lichts auf dem Schirm gibt also die Ableitung des Brechungsindex nach  $x$  wieder, wie in Abbildung 3.16 dargestellt.



**Abbildung 3.16.:** Links: Konzentrationsverlauf innerhalb einer Flüssigkeitssäule von zwei aufeinandergeschichteten Medien mit den Brechungsindices  $n_1$  und  $n_2$ . Mitte: Der Verlauf des Brechungsindex innerhalb der Flüssigkeitssäule. Rechts: Ablenkung  $z$  eines durch die Lösung hindurchtretenden Lichtstrahls entlang der Höhe  $x$ .

Eine solche Kurve lässt sich erzeugen, indem eine Linie monochromatischen Lichts in einem Winkel von  $45^\circ$  zur Horizontalen durch eine Küvette mit zwei übereinander geschichteten Flüssigkeiten, zum Beispiel ein Lösungsmittel und eine Lösung des zu untersuchenden Stoffes in diesem Lösungsmittel, geleitet wird. Bei diesem Winkel besteht ein Optimum zwischen der Aufspreizung der Ablenkung des Lichts über die Horizontale und der beobachtbaren Strecke in  $x$ -Richtung. Der Gradient in der Küvette wird durch die auftretende Diffusion mit der Zeit immer schwächer ausgeprägt sein. Das heißt, die Brechungsindices der Medien gleichen sich immer mehr an, bis die vollständige Mischung eingetreten ist. Die erhaltene sogenannte Diffusionskurve flacht damit immer weiter ab, bis das Licht ungestört durch die Küvette tritt.

Da der Brechungsindex eines binären Gemisches, bei dessen Mischung die Volumenänderung vernachlässigbar klein ist, nahezu proportional zum Mischungsverhältnis ist,<sup>[307]</sup> lässt sich über die Änderung der Diffusionskurven die Konzentrationsänderung mit der Zeit, d. h. die Diffusion, direkt beobachten. Für die eindimensionale Diffusion eines Stoffes in einem Lösungsmittel geht das zweite *Fick'sche* Gesetz dann über in:

$$\frac{dn}{dt} = D \frac{d^2n}{dx^2} \quad (3.43)$$

Wird als Randbedingung die Stelle, an der sich die übereinander geschichteten Medien ursprünglich berühren, als  $x = 0$  gesetzt und in beide Richtungen eine unendlich hohe Flüssigkeitssäule angenommen, gilt für  $t = 0$ :

$$\begin{aligned} n &= n_1 & x > 0 \\ n &= n_2 & x < 0 \\ \bar{n} &= (n_1 + n_2)/2 & x = 0 \end{aligned}$$

Die dadurch beschriebene *Heaviside*-Funktion mit Unstetigkeit an der Stelle  $x = 0$  flacht mit der Zeit ab und geht für den Fall der symmetrischen Diffusion in einen sigmoidalen Verlauf über (s. Abbildung 3.16). Der Diffusionsverlauf lässt sich als Fall der eindimensionalen Diffusion in zwei halbumendlichen Körpern über eine angepasste *Gauß*'sche Fehlerfunktion als Lösung der Diffusionsgleichung beschreiben:<sup>[306,308,309]</sup>

$$n(x,t) = \bar{n} + \frac{n_1 - n_2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi} e^{-\xi^2} d\xi \quad (3.44)$$

mit

$$\xi = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

Die Ableitung nach dem Ort<sup>[309]</sup> ergibt die Gleichung der Diffusionskurve,

$$\frac{dn}{dx} = - \frac{n_1 - n_2}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-\xi^2} \quad (3.45)$$

die zu allen Zeiten  $t$  einen Extremwert bei  $x = 0$  aufweist:

$$\left[ \frac{dn}{dx} \right]_{x=0} = - \frac{n_1 - n_2}{2\sqrt{\pi Dt}} \quad (3.46)$$

An der Stelle  $x=0$  mit  $n = \bar{n}$  wird die Ablenkung maximal, so dass  $r = r_{max}$  gesetzt werden kann. Über die Definition nach Gleichung (3.39), die für kurze Weglängen des Lichts und damit kleinen  $\alpha$  wieder in (3.38) übergeht, gilt folglich:

$$\frac{\bar{n}}{r_{max}} = - \frac{n_1 - n_2}{2\sqrt{\pi Dt}} \quad (3.47)$$

Wird der sich aus Gleichung (3.41) ergebende Term für  $r_{max}$  in Gleichung 3.47 eingesetzt und nach  $Dt$  aufgelöst, ergibt sich:

$$Dt = \left( K \frac{d}{n_K} + K \frac{a}{n_L} \right)^2 \frac{(n_1 - n_2)^2}{4\pi z^2} \quad (3.48)$$

Wird also der Term auf der rechten Seite der Gleichung, der das Produkt aus  $1/z^2$  und einer Konstanten ist, gegen die Zeit aufgetragen, lässt sich  $D$  direkt aus der Steigung der entstehenden Geraden ablesen.

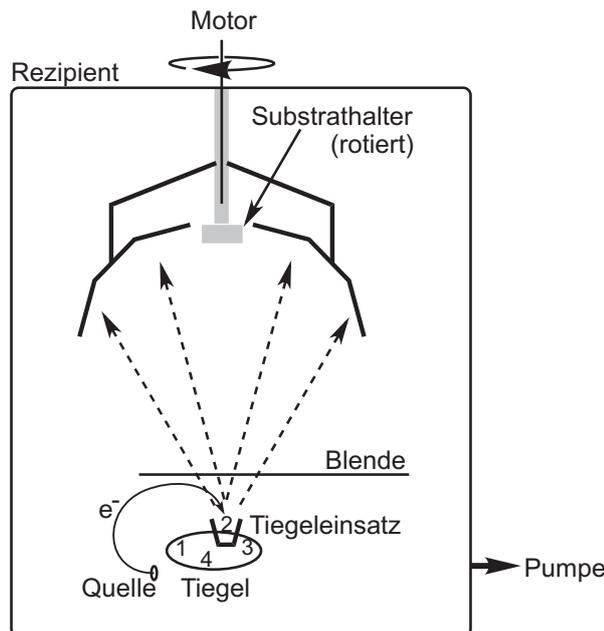
## 3.2. Technische Verfahren

### 3.2.1. Physikalische Gasphasenabscheidung

Zur Beschichtung von Oberflächen mit dünnen Metallfilmen werden sowohl physikalische als auch chemische Verfahren angewendet. Als wichtigstes chemisches Verfahren ist die Galvanik zu nennen, bei der Metalle aus Metallsalzlösungen durch Reduktion an einer Kathode abgeschieden werden. Dazu ist es allerdings notwendig, dass die Kathode selbst leitfähig ist, was nicht bei allen Anwendungen gewünscht wird. Zudem besteht die Gefahr der Verunreinigung durch den Kontakt der frischen Oberfläche mit dem Lösungsmittel und eventuell verwendeten Hilfsstoffen. Durch eine Gasphasenabscheidung unter vermindertem Druck lässt sich diese Gefahr leicht umgehen. Abhängig davon, ob das Adsorbat nach Kontakt mit der Oberfläche eine Reaktion eingeht — sei es eine Zersetzung in einen organischen Teil, der anschließend desorbiert, und ein zurückbleibendes Metallatom oder eine nicht-dissoziative Chemisorption — oder nur physisorbiert, werden diese Methoden in chemische und physikalische Gasphasenabscheidung unterschieden.

Ein häufig angewandtes physikalisches Verfahren ist die Elektronenstrahlbedampfung, wie sie in Abbildung 3.17 schematisch dargestellt ist. Innerhalb eines Rezipienten wird ein Metall durch einen Elektronenstrahl erhitzt und bei Drücken unter  $10^{-5}$  mbar in die Gasphase gebracht. Auf vorhandenen kälteren Oberflächen kondensiert das Metall anschließend und bildet einen Film. Der Elektronenstrahl wird durch eine Hochspannungsquelle bei 10 kV erzeugt und durch ein Magnetfeld auf den Tiegel gelenkt, in dem sich das Metall befindet. Durch Ströme im Bereich bis 80 mA wird es auf 1000

bis 2000 °C erhitzt, bis die Metallatome in die Gasphase übergehen. Mit welcher Rate dieser Prozess stattfindet, hängt von der kinetischen Energie der Metallatome, von der Menge an Metallatomen, die in die Gasphase übergehen und von der Güte des Vakuums ab. Die Rate wird mit Hilfe einer Quarzmikrowaage (QCM) bestimmt. Die Kollisionswahrscheinlichkeit der Metallatome mit den Gasteilchen ist sehr gering, so dass große mittlere freie Weglängen erreicht werden und sich die Metallatome relativ gradlinig bewegen. Durch den Restdruck kommt es aber trotzdem zu Kollisionen. Entsprechend hängt die Menge der Metallatome, die sich pro Zeiteinheit auf einer Oberfläche abscheiden, von der Temperatur des Metalls im Tiegel, vom Druck und vom Abstand zwischen Oberfläche und Tiegel ab. Um auch bei einer größeren Anzahl an Substraten eine möglichst gleichmäßige Abscheidung zu erreichen, werden die Substrate oberhalb des Tiegels an einem rotierenden Substrathalter befestigt. Durch einen geometrischen Faktor, das sogenannte „tooling“, kann aus dem Signal der QCM die auf den Substraten abgeschiedene Schichtdicke sowie die Rate des Schichtdickenwachstums berechnet werden, was einen gut kontrollierten Aufdampfprozess ermöglicht.

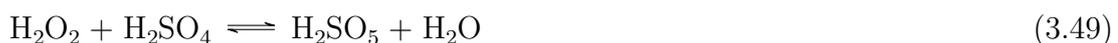


**Abbildung 3.17.:** Schematische Darstellung des Aufdampfprozesses. Der aus der Quelle kommende Elektronenstrahl wird auf einen der vier Einsätze im Tiegel gelenkt und das darin enthaltene Metall verdampft. Die Metallatome bewegen sich geradlinig durch das Vakuum innerhalb des Rezipienten und scheiden sich auf den in ihrem Weg liegenden Oberflächen ab. Die Substrate befinden sich auf einem rotierenden Substrathalter, um eine möglichst gleichmäßige Abscheidung zu erreichen. Durch eine bewegliche Blende können Anfang und Ende des Prozesses scharf definiert werden.

Die Güte des aufgedampften Metallfilms ergibt sich nicht nur aus der Menge an Verunreinigungen, sondern wird auch durch die Oberflächenrauigkeit bestimmt. Diese kann durch die Wachstumsrate des Films, die Substrattemperatur, den Winkel zwischen Teilchenstrahl und Oberfläche, aber auch durch die Oberfläche des Substrats selbst beeinflusst werden. Geeignet sind prinzipiell alle festen Oberflächen. Eine gute Haftung des Metallfilms auf dem Substrat wird aber nicht bei allen Kombinationen erreicht. So haften Edelmetalle, die keine stabilen Oxide zu bilden vermögen, schlecht auf sauerstoffhaltigen Oberflächen.<sup>[310]</sup> Deshalb ist es bei der Verwendung von Si-Wafern oder Flachglas, die beide an der Oberfläche aus SiO<sub>2</sub> bestehen, notwendig, eine dünne Schicht eines reaktiveren Metalls als Haftvermittler aufzubringen, bevor das Substrat mit Gold oder Silber beschichtet werden kann.<sup>[3]</sup> Die Diffusivität des Haftvermittlers im Oberflächenmetall sollte so gering wie möglich sein, um eine möglichst lange Lebensdauer der Metallfilme zu gewährleisten. Sowohl Chrom als auch Titan haben sich für diesen Zweck als geeignet erwiesen.

#### 3.2.2. Reinigung von Oberflächen

Die Reinigung von Oberflächen vor einer Prozessierung gehört zu den kritischen Schritten, von denen das Ergebnis des Prozesses im Besonderen abhängt. Schon geringe Verunreinigungen einer Glasoberfläche verhindern im oben beschriebenen Prozess eine gute Haftung des Metalls. Das Resultat sind zunächst gut aussehende Oberflächen, die aber einer Ultraschallbehandlung nicht standhalten oder sich durch einen Klebefilm abziehen lassen. Ein Standardverfahren,<sup>[19]</sup> um anorganische, nicht oxidierbare und säurestabile Oberflächen sowohl von Kalkablagerungen als auch von organischen Verunreinigungen zu befreien, ist die Behandlung mit Peroxomonoschwefelsäure (*Caro'sche Säure*, „piranha solution“). Diese entsteht durch die Umsetzung konzentrierter Schwefelsäure mit Wasserstoffperoxid nach<sup>[311]</sup>



und ist ein starkes Oxidationsmittel. Da sie gut auf hydrophilen Oberflächen haftet, ist sie nur aufwendig, durch zahlreiche Spülschritte mit heißem Reinstwasser, wieder zu entfernen.

Diese Methode ist auch geeignet, um Goldoberflächen zu reinigen, sofern es keine offen liegende Haftvermittlerschicht gibt, die angegriffen werden kann. Zudem besteht die Gefahr, dass durch die Spülschritte die gerade gereinigten Oberflächen erneut kontaminiert werden, da es sich auch hier um ein lösungsbasiertes Verfahren handelt. Bei einem gasphasenbasierten Prozess besteht diese Gefahr nicht. Nach *Raiber et al.* ist ein Wasserstoffplasma geeignet, um eine Alkanthiolat-SAM von einer Goldoberfläche zu entfernen.<sup>[312]</sup> Es handelt sich hierbei um ein induktiv gekoppeltes Plasma, bei dem der Energieeintrag durch ein wechselndes  $\vec{B}$ -Feld geschieht, beispielsweise innerhalb der Spule eines Schwingkreises. Ladungsträger, die durch kosmische Strahlung in jedem Medium vorhanden sind, werden dadurch zur Bewegung auf einer Kreis- oder Schraubenbahn angeregt. Sofern der Druck gering genug ist, können die Teilchen ausreichend beschleunigt werden, um bei einer Kollision mit einem Gasteilchen weitere Ladungsträger zu generieren. Es handelt sich also um einen Kaskadenprozess, der bei vermindertem Druck, in diesem Fall im einstelligen Millibarbereich, einsetzt.

Durch Stöße zwischen angeregten Elektronen und Wasserstoffmolekülen entsteht das  $\text{H}_2^+$ -Ion, das jedoch mit  $\text{H}_2$  schnell zum  $\text{H}_3^+$ -Ion weiterreagiert, der eigentlich dominanten Ionenspezies des Wasserstoffplasmas.<sup>[313]</sup>



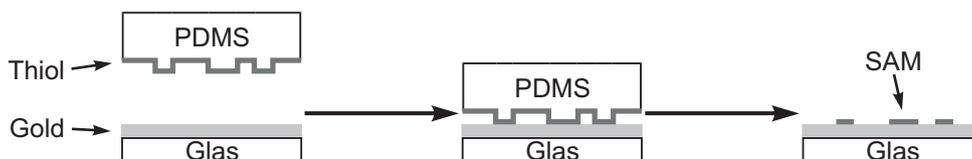
Ein weiterer Reaktionsweg besteht im Zerfall des  $\text{H}_2^+$  in ein Proton und ein Wasserstoffatom. Der auf der linken Seite von Gleichung (3.50) beschriebene Stoß kann allerdings auch nur zur elektronischen oder vibratorischen Anregung des Wasserstoffmoleküls reichen. Auch dieses kann in seine Atome zerfallen, deren Elektron anschließend bis in die M-Schale angeregt sein kann.<sup>[314–316]</sup>

Diese Prozesse finden bei Raumtemperatur statt und die Oberflächen werden nur leicht erwärmt. Es handelt sich also um eine sanfte Methode, die sich aufgrund der hohen Reaktivität des Plasmas hervorragend zur Modifizierung von Oberflächen eignet. Hinzu kommt, wie schon in Abschnitt 2.1.3 aufgeführt, dass Alkanthiole starke Adsorbate sind, die organische Verunreinigungen von einer Oberfläche verdrängen können. Damit besteht in einem Verfahren, das die Beschichtung mit Alkanthiolaten und die Behandlung mit Wasserstoffplasma kombiniert, eine gute Möglichkeit, um saubere Goldoberflächen zu erhalten.<sup>[312]</sup>

### 3.2.3. Mikrokontaktdrucken

Auf Goldoberflächen, die durch ein Wasserstoffplasma gereinigt wurden, können definierte SAMs abgeschieden werden. Ein Verfahren, diese SAMs nur auf bestimmten Arealen abzuscheiden, ist durch das Mikrokontaktdrucken (micro-contact printing,  $\mu$ -CP), einer softlithographischen Technik, gegeben.<sup>[317–321]</sup> Als Softlithographie werden Techniken bezeichnet, bei denen ein Elastomer als Überträger einer Struktur auf ein Substrat eingesetzt wird. Durch  $\mu$ -CP können Strukturen im  $\mu$ m-Bereich erzeugt werden, ohne dass ein Reinraum oder spezielle besonders glatte Substrate benötigt werden.<sup>[318]</sup>

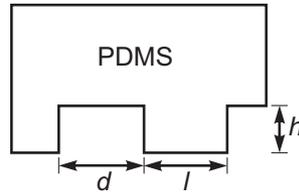
Das Elastomer, meist Polydimethylsiloxan (PDMS),<sup>[321]</sup> das als Stempel dient, wird im ersten Schritt mit dem Adsorptiv gesättigt. Für die Strukturbildung auf Gold eignen sich besonders langkettige Alkanthiole wie HDT. Der Stempel wird in eine 1–10 mM ethanolische Lösung des Adsorptivs gelegt, wodurch dieser etwas quillt und sich das Adsorptiv im Elastomer löst. Nach dem Herausnehmen aus der Lösung wird mit wenig Ethanol das überschüssige Adsorptiv abgespült. Nachdem der Stempel im Druckluftstrom getrocknet wurde, wird er auf das Substrat aufgelegt, wobei er sich fast selbsttätig anzieht und auch leichte Oberflächenunebenheiten auszugleichen vermag. Durch den Kontakt zwischen Stempel und Metalloberfläche wird das Adsorptiv transferiert.<sup>[318]</sup>



**Abbildung 3.18.:** Schematische Darstellung des Mikrokontaktdruckens.

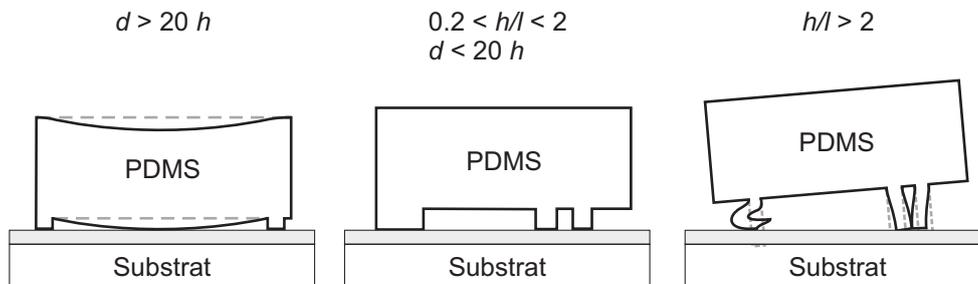
Nach einer Auflagezeit von 10 bis 30 s kann der Stempel abgelöst werden und hinterlässt eine SAM an den Stellen, an denen sich Goldoberfläche und Stempel berührt haben. Bei längeren Auflagezeiten können zusätzlich Adsorptivmoleküle per Diffusion durch die Gasphase an den freien Flächen adsorbieren. Ein weiterer Mechanismus, der zu weniger klar definierten Strukturen führt, ist die reaktive Ausbreitung. Die Adsorptivmoleküle diffundieren über die Oberfläche der neu gebildeten SAM und chemisorbieren, sobald sie den Rand der SAM erreichen.<sup>[322]</sup>

Für ein gutes Stempelbild ist es ferner notwendig, dass die Stempel ein gewisses Aspektverhältnis von Strukturhöhe  $h$  zu Strukturbreite  $l$  ( $0,2 < h/l < 2$ ) und Überspannweite  $d$  ( $d < 20h$ ) einhalten (s. Abb. 3.19 und 3.20).<sup>[321]</sup>



**Abbildung 3.19.:** Schematische Zeichnung eines PDMS-Stempels mit Angabe der Strukturhöhe  $h$ , der Strukturbreite  $l$  und der Überspannweite  $d$ .

Für einen gewöhnlichen Stempel bedeutet dies, dass eine Überspannweite von  $100\ \mu\text{m}$  nicht überschritten werden soll. Da sich das Elastomer bei solch großen Überspannweiten durchbiegt, kann das Elastomer die Oberfläche berühren, wenn die Strukturen nicht hoch genug sind.<sup>[320]</sup> Wenn hingegen die Strukturen zu dünn für ihre Höhe sind, können sie kollabieren, also einknicken, und hinterlassen einen verbreiterten Abdruck. Dicht beieinander befindliche Strukturlinien können nicht einknicken, neigen allerdings durch auftretende Kapillarkräfte dazu sich zu paaren, und erzeugen so Doppellinien.<sup>[321]</sup>



**Abbildung 3.20.:** Auswirkung unterschiedlicher Aspektverhältnisse auf das Verhalten von PDMS-Stempeln auf einer Substratoberfläche. Links: Die Überspannweite ist zu weit für die Strukturhöhe; Rechts: Die Strukturhöhe ist zu hoch für die Strukturbreite; Mitte: Beide Aspektverhältnisse sind eingehalten.<sup>[321]</sup>

Wenn also sehr schmale Strukturlinien vorhanden sind, kann die Strukturtiefe nicht sehr hoch sein. Um dennoch größere Bereiche zu überbrücken, sind Stützen hilfreich, um ein kontrolliertes Stempelbild zu erhalten.

Die freien Flächen können in einem zweiten Schritt durch Eintauchen in oder Spülen mit einer Abscheidungslösung durch eine andere SAM aufgefüllt werden.<sup>[318]</sup> Das zweite Adsorbat sollte allerdings eine etwas weniger stabile SAM bilden als das zuvor durch  $\mu$ -CP übertragene, da ansonsten die Gefahr des Austausches besteht.<sup>[197]</sup> Die Folge wären unscharfe Muster oder gar die Zerstörung der gestempelten SAM.

### 3.2.4. Entwicklung gedruckter Strukturen auf Goldoberflächen

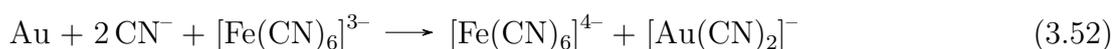
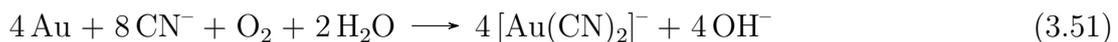
Die Fläche, die nach dem Stempeln frei von einer SAM ist, kann nicht nur mit einer anderen SAM belegt werden. Sie kann auch selektiv geätzt werden, wobei die SAM als Resist dient und die unter ihr liegende Oberfläche schützt.



**Abbildung 3.21.:** Schematische Darstellung des Ätzprozesses. Die Bereiche der Goldschicht, die von der SAM abgedeckt werden, bleiben stehen.<sup>[317]</sup>

Um nicht von den reaktiven Komponenten der Ätzlösung durchdrungen zu werden, muss die SAM eine hohe Ordnung und Schichtdicke aufweisen. Thiole mit Kettenlängen ab 16 C-Atomen seien nach *Kumar et al.* für diesen Zweck geeignet. Kurzkettigere Thiole würden mit abnehmender Kettenlänge aufgrund der damit abnehmenden Ordnung zunehmend ihre Widerstandsfähigkeit verlieren.<sup>[318]</sup>

Um das offen liegende Gold in Lösung zu bringen, wird eine Lösung verwendet, die sowohl einen Komplexbildner als auch ein Oxidationsmittel enthält. Von *Kumar et al.*<sup>[318]</sup> wurden verschiedene Mischungen auf ihre Fähigkeit untersucht, Gold selektiv zu ätzen. Cyanidhaltige Lösungen mit Sauerstoff oder mit Hexacyanoferrat(III) als milde Oxidationsmittel haben sich als schnell und selektiv erwiesen.



Auch mit Thiosulfat als Komplexbildner und Hexacyanoferrat(III) als Oxidationsmittel ist ein selektiver Prozess möglich.<sup>[318]</sup>

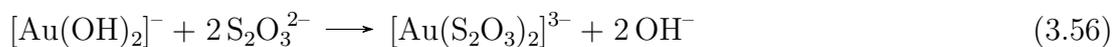
Oxidation:



Reduktion:



Da eine solche Lösung weniger toxisch ist als eine, die freies Cyanid enthält, haben Xia et al.<sup>[323]</sup> eine Lösung entwickelt, die  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0,1 M),  $\text{KOH}$  (1,0 M),  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  (0,01 M) und  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  (0,001 M) enthält. Durch den Zusatz von etwas Hexacyanoferrat(II) wird der Prozess homogener und die resultierende Oberfläche wird glatter. Die  $\text{OH}^-$ -Konzentration wirkt sich positiv auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus, die nicht von der Oxidation, sondern von der Komplexbildung des Goldes bestimmt wird. Da nach Gleichung (3.53) formal weder  $\text{H}_3\text{O}^+$  noch  $\text{OH}^-$  an der Reaktion beteiligt sind, schlagen Xia et al. als Mechanismus die Lösung von Gold als Hydroxid und einen anschließenden Ligandenaustausch vor:



Verglichen mit der cyanidhaltigen Lösung wirkt die optimierte thiosulfathaltige Lösung schneller und mit einer höheren Auflösung der Strukturen. Außerdem entstehen weniger Defekte innerhalb der mit einer SAM abgedeckten Bereiche. Eine 200 nm starke Goldschicht lässt sich mit dieser Lösung innerhalb von 7 bis 8 min ätzen. Das Zeitfenster zur Beendigung des Prozesses beträgt etwa 4 min, was eine gute Prozesskontrolle ermöglicht.<sup>[323]</sup> Zudem wird auch die Haftvermittlerschicht durch diese Lösung vollständig entfernt. Auf einem nichtleitenden Substrat wie Glas ist es also möglich, einfache elektrische Schaltungen durch einen softlithographischen Prozess zu erzeugen.

### 3.2.5. Photolithographie zur Herstellung von Abgussvorlagen

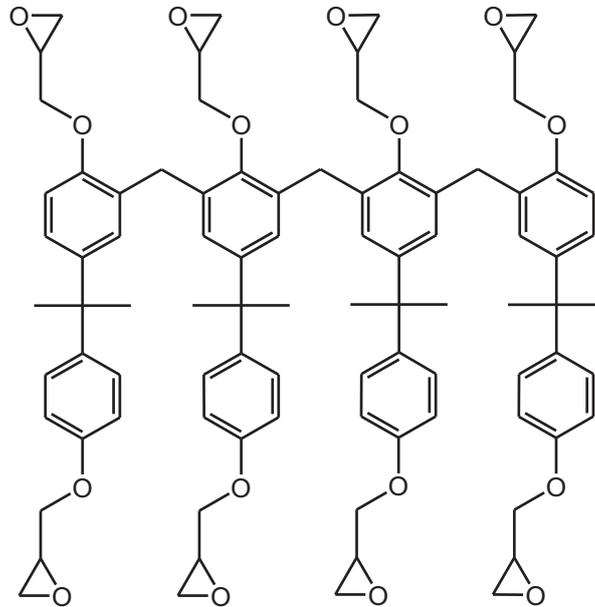
Als Abgussvorlage für die Stempel aus PDMS kann alles dienen, was einen planen Boden aufweist und woran PDMS nicht haftet. Als Methode, um individuelle Muster oder auch einfache Schaltungen für Elektroden und Sensoren zu erschaffen, hat sich die Photolithographie bewährt.

In diesem Verfahren wird zunächst ein lichtempfindlicher Lack auf einen Träger, z. B. einen Siliciumwafer, aufgebracht und getrocknet. Das Aufbringen des Lackes erfolgt üblicherweise in einem Schleuderverfahren, d. h., der Lack wird auf den Träger gegeben und durch Rotation des Trägers verteilt. Mit einer Quecksilberdampflampe wird anschließend durch eine Maske belichtet, was je nach Lack zu unterschiedlichen Reaktionen führt. Bei einem Positivlack werden photoempfindliche Gruppen gespalten und der Lack so in eine lösliche Form überführt. Das bedeutet, im Entwicklungsprozess werden die belichteten Bereiche aus der Lackschicht herausgelöst und die nicht belichtete Struktur bleibt als Relief stehen. Wird ein Negativlack verwendet, ist das Gegenteil der Fall. Hierbei wird durch die Belichtung die Quervernetzung des Präpolymers initiiert, die durch Erhitzen fortschreitet und zur Härtung des Lackes führt. Die nicht belichteten Bereiche bleiben löslich und können entfernt werden.

Ein Lack, der aufgrund seiner hohen Beständigkeit gegen Säuren, Basen und Lösungsmittel sehr gut für permanente Strukturen geeignet ist, ist SU-8, ein Negativlack auf Epoxidbasis.<sup>[324]</sup> Mit diesem Lack können auch in dicken Schichten bis 250  $\mu\text{m}$  senkrechte Strukturen erzeugt werden.<sup>[325]</sup> Die Schichtdicke kann durch unterschiedliche Viskositäten und durch die Umdrehungsgeschwindigkeit beim Aufschleudern des Lackes reproduzierbar eingestellt werden.<sup>[69]</sup> Da der Lack zudem im gehärteten Zustand nur wenig ausgast, ist er in der Mikrosystemtechnik zur Erzeugung von Mikroflussszellen oder Abgussvorlagen sehr beliebt.<sup>[325,326]</sup>

SU-8 besteht hauptsächlich aus einem Bisphenol A basierten Oligomer mit Epoxy-Funktionalitäten (s. Abb. 3.22), gelöst in  $\gamma$ -Butyrolacton. Als Photoinitiator dient Triarylsulfonium-Hexafluoroantimonat. Durch Belichtung wird daraus Hexafluoroantimonsäure freigesetzt. Anschließend polymerisieren die Epoxideinheiten unter Säurekatalyse bei 95 °C. Das Resultat ist ein stark vernetztes Polymer, da sich in jedem Molekül des Oligomers acht Epoxid-Einheiten befinden.<sup>[325]</sup> Nicht vernetzte Bereiche

werden anschließend mit dem Entwickler, Propylenglycolmonomethyletheracetat, herausgelöst.



**Abbildung 3.22.:** Bisphenol A Novolak-Epoxy-Oligomer, das den hauptsächlichen Bestandteil des SU-8 Photolackes ausmacht.<sup>[325]</sup>

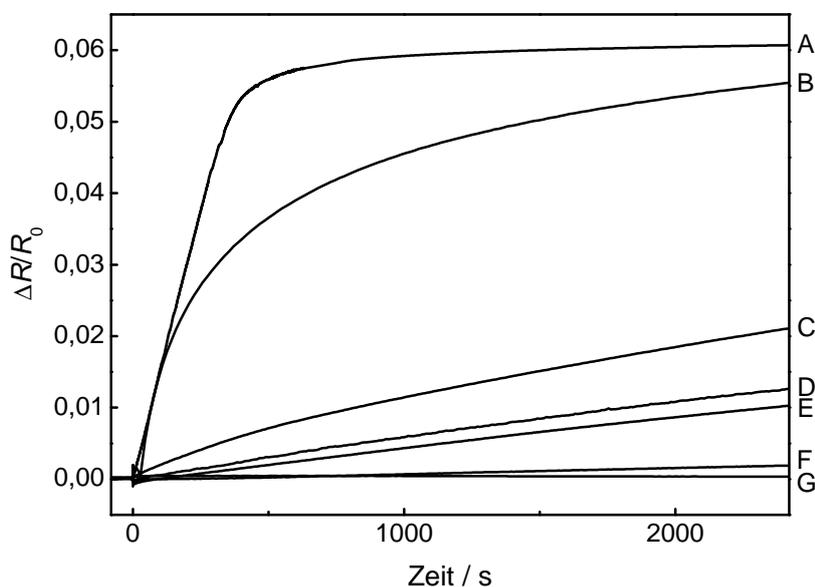
Um die fertige Struktur als Abgussvorlage für PDMS verwenden zu können, muss die Haftung zwischen Lack und Elastomer verringert werden. Diese ist im unveränderten Zustand sehr hoch, so dass sich beide Polymere kaum voneinander trennen lassen. Durch eine Gasphasenbeschichtung der Abgussvorlage mit einem endständig fluorierten Alkyltrichlorsilan, 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltrichlorsilan, wird die Haftung sehr weit herabgesetzt, so dass sich das Elastomer nach dem Aushärten leicht von der Vorlage ablösen lässt.<sup>[321]</sup>

### 3.2.6. Reinigung von Ethanol zur Abscheidung selbstanordnender Monoschichten

Ein Standardlösungsmittel zur Abscheidung selbstanordnender Monoschichten ist Ethanol, da es relativ kostengünstig, nur wenig giftig und in hoher Reinheit verfügbar ist, die meisten Thiole ausreichend löst und sich nicht in der SAM einlagert.<sup>[3]</sup> Allerdings wird es hauptsächlich auf biologischem Weg, also durch Gärung, produziert.<sup>[327]</sup> Die dazu eingesetzten Hefen, meist *Saccharomyces cerevisiae*, produzieren neben Ethanol auch schwefelhaltige Verbindungen, die eine hohe Affinität zu Gold aufweisen. Dazu gehören Schwefelwasserstoff, Dimethylsulfoxid, kurzkettige Organothiole wie Methanthiol oder Ethanthiol, Methyl- und Ethylthioacetat, Dimethylsulfid und weitere Thioether, sowie kurzkettige Dialkyldisulfide.<sup>[328]</sup>

Bei der Aufreinigung durch Destillation lässt sich nur ein Teil dieser Verbindungen entfernen. Selbst in den höchsten erhältlichen Reinheitsgraden sind noch Reste dieser Störstoffe enthalten, was anhand der Messkurven in Abbildung 3.23 deutlich wird.<sup>[329]</sup> Die zurückgebliebenen sehr geringen Mengen sind noch immer ausreichend, um eine Goldoberfläche zumindest partiell zu belegen. Zur Abscheidung sehr stabiler SAMs, z. B. von langkettigen Alkanthiolat-SAMs zur technischen Anwendung, sind auch stärkere Verunreinigungen des Lösungsmittels nicht relevant. Sollen hingegen weniger stabile Schichten gebildet werden, können Verunreinigungen im Lösungsmittel mit dem Adsorptiv konkurrieren und sich in der SAM einlagern.<sup>[6,206,330,331]</sup> Neben dieser thermodynamischen Konkurrenz existiert auch eine kinetische Konkurrenz. Selbst wenn ein Adsorptiv thermodynamisch stabilere Schichten bildet, können sich Verunreinigungen in der SAM finden, sofern sie die Oberfläche schneller erreichen. Die Verunreinigung der SAM wird dann umso höher sein, je früher der Adsorptionsprozess abgebrochen wird. Dies ist für kinetische Messungen ein besonderes Problem, vor allem wenn sehr empfindliche Methoden wie die Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie oder die Widerstandsmessung dünner Goldfilme angewendet werden.

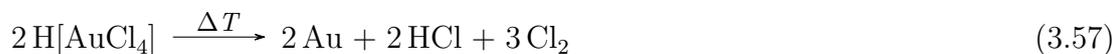
Eine Möglichkeit, diese Störstoffe zu entfernen, besteht in der Nutzung der Adsorptionsfähigkeit an Münzmetallen. *Zhang et al.* haben für diesen Zweck Ethanol über Kupferpulver refluxiert und anschließend abdestilliert.<sup>[68]</sup> In unserer Arbeitsgruppe hat sich diese Methode jedoch nicht als zuverlässig erwiesen. Zum einen liegt das darin begründet, dass Kupferpulver herstellerseitig oft mit oberflächenaktiven Substanzen



**Abbildung 3.23.:** Relative Änderung des Widerstands eines dünnen Goldfilms bei Kontakt mit verschiedenen Ethanolqualitäten sowie einer  $1 \mu\text{M}$  ethanolischen Lösung von Hexadecanethiol (HDT) bei 293 K. Der Kontakt wurde bei  $t = 0 \text{ s}$  hergestellt. Der Anstieg der Kurven zeigt eine fortschreitende Chemisorption. A:  $1 \mu\text{M}$  HDT in Ethanol vom Typ G; B: Ethanol, technisch, 99%, vergällt mit 1% Petrolether; C: Ethanol vom Typ B, über eine Umlaufdestillation gereinigt; D: Ethanol „pro analysi“ der Firma Merck; E: Ethanol „für die Spektroskopie“ der Firma Merck; F: Ethanol „HPLC grade“ der Firma Merck; G: Ethanol vom Typ C, zweimal über zeolith-stabilisierten Au-NPs gereinigt und anschließend destilliert.<sup>[329]</sup>

behandelt wird, um die Oxidation der Oberfläche einzudämmen. Zum anderen führen geringe Unterschiede zwischen den Reaktivitäten der Kupfer- und Goldoberflächen mit den Adsorbaten dazu, dass nicht alle Moleküle, die auf Gold adsorbieren, auch auf Kupfer adsorbieren. Daher wurde im Rahmen der vorhergehenden Diplomarbeit eine Methode entwickelt und innerhalb dieser Dissertation weiter optimiert, die die Adsorption der Störstoffe an Gold ausnutzt.<sup>[329]</sup>

Um eine möglichst große Oberfläche zu erhalten, wurden Gold-Nanopartikel (Au-NPs) durch thermische Zersetzung von Tetrachloridogoldsäure auf  $10 \text{ \AA}$ -Molekularsieb (Zeolith Z) der Firma Roth erzeugt.



Durch den Kontakt mit dem Zeolith sind die Au-NPs stabilisiert, wodurch sie ohne ein Oberflächenadsorbat nur in sehr geringem Umfang zur Agglomerisierung neigen und die freie Oberfläche als Adsorptionsfläche zur Verfügung steht. Aufgrund dieser Eigenschaften werden matrixstabilisierte Au-NPs bereits seit mehreren Jahrzehnten für die Organokatalyse verwendet.<sup>[332]</sup> Die Oberfläche kann durch einfaches Erhitzen auf 450 °C im leichten Trägergasstrom (N<sub>2</sub> oder ölfreie Druckluft) gereinigt werden, da mögliche Adsorbate unter diesen Bedingungen desorbieren und durch das Trägergas abtransportiert werden. Ein solches Vorgehen ermöglicht auch die Wiederverwendung des Adsorbens. Durch Stehen des Ethanol über den zeolith-stabilisierten Au-NPs bei leichter Konvektion lassen sich die Verunreinigungen auch aus technischem Ethanol vollständig entfernen. Dieser Prozess geht allerdings äußerst langsam vonstatten (innerhalb von drei Wochen), kann aber durch Anbieten von mehr Oberfläche, also durch einen zweiten Aufreinigungsschritt mit frisch regenerierten Au-NPs, beschleunigt und verbessert werden.

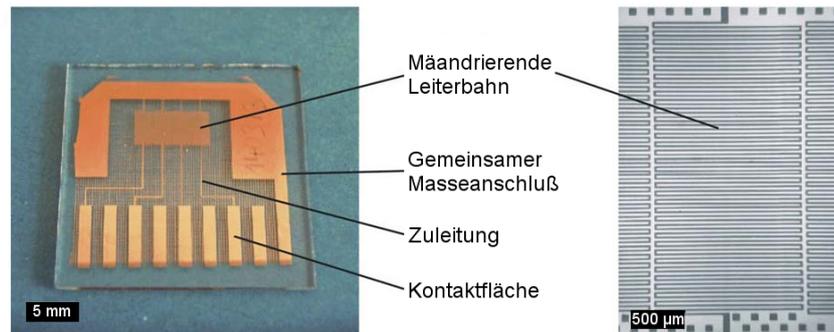
Die Bindung an den Zeolith als Träger erleichtert die Abtrennung des Adsorbens nach der Aufreinigung des Lösungsmittels. Aus der Zersetzung der Tetrachloridogoldsäure stammendes Chlorid, das sich zumindest teilweise noch innerhalb des Zeoliths befindet, löst sich jedoch im Ethanol. Da es sich um ein an Gold koordinierendes Anion handelt, stört es die zur Untersuchung der Adsorptionskinetik angewandte Widerstandsmessung nicht nur durch Kriechströme. Bei Anwesenheit von Halogeniden kann bei anliegender Spannung die Elektrooxidation des Goldes begünstigt werden, was zur Auflösung der Sensoren führt. Durch eine einfache Destillation lässt sich das Chlorid allerdings leicht entfernen. Auf diese Weise behandeltes Ethanol enthält keine nachweisbaren Verbindungen mit Affinität zu Goldoberflächen mehr, wie Kurve G in Abbildung 3.23 zeigt.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1. Widerstandsmessungen an dünnen Goldfilmen

#### 4.1.1. Messaufbau

Zur Messung des Widerstandsverhaltens dünner Goldfilme wurden Dünnschichtsensoren mit 25–30 nm Dicke der Goldschicht eingesetzt, die durch Mikrokontakt drucken und einen darauf folgenden Ätzprozess hergestellt wurden (s. Abschnitt 4.4). Eine mäandrierende Leiterbahn von 89 mm Länge und 20  $\mu\text{m}$  Breite mit 20  $\mu\text{m}$  Abstand zwischen den Bahnen bildet ein Sensorfeld. Durch den geringen Querschnitt und die große Länge der Leiterbahn werden Widerstände im Bereich von 6–12 k $\Omega$  erreicht, groß genug, um alle weiteren Widerstände vernachlässigen zu können. Für einen geringeren Ausschuss durch defekte Leiterbahnen sind je vier Sensorfelder parallel geschaltet, über einen gemeinsamen Masseanschluss verbunden und bilden ein Sensorarray.

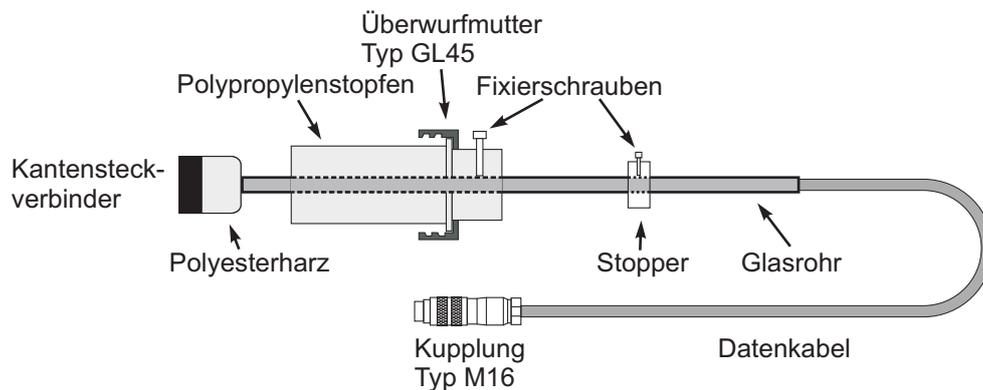


**Abbildung 4.1.:** Photographie eines Sensorarrays von 4 Dünnschichtsensoren (links) und ein sensorisch aktiver Bereich in lichtmikroskopischer Vergrößerung (rechts).<sup>[69]</sup>

Jedes Sensorfeld kann durch ein Digitalmultimeter (DMM Keithley integra series 2700 sowie DMM Keithley 3706) mit Multiplexerkarte einzeln angesteuert werden. Das DMM Keithley 2700 kann per GPIB (General-Purpose Interface Bus) oder RS-232 (Recommended Standard 232) an einen PC (Personal Computer) angeschlossen und über ExceLinx-1A, ein Microsoft Excel™-AddOn, das vom Hersteller zur Verfügung gestellt wird, angesteuert werden. Das DMM Keithley 3706 wird über LAN (Local Area Network) mit einem PC verbunden. Die Steuerung des DMM erfolgt über eine selbst in

der Gerätesprache (Test-Script Language) geschriebene und im internen Speicher des DMM gespeicherte Messroutine. Diese wird über ein weiteres in Python geschriebenes Programm vom PC aus gestartet (s. Anhang A.5). Dieses Programm nimmt die gesammelten Daten an, speichert sie im ASCII-Format und übergibt sie an ein Graphikprogramm (gnuplot 4.4), was die Anzeige in Echtzeit ermöglicht.

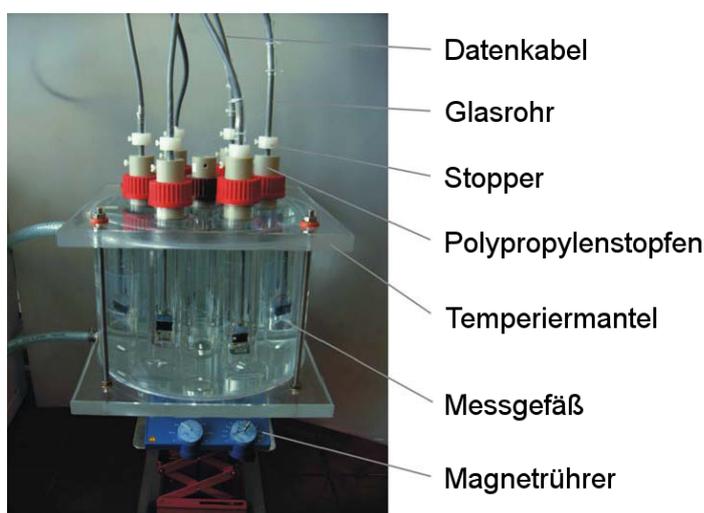
Jedes Sensorfeld und der Masseanschluss sind mit Kontaktpads im 2,54 mm-Raster verbunden, was die Kontaktierung über einen handelsüblichen PCI-Kantensteckverbinder (Peripheral Component Interconnect) als Teil einer Sensorhalterung ermöglicht. Ein neun Kontakte umfassendes Stück des Steckverbinders ist an ein zwölfadriges Kabel per Lötverbindung angeschlossen. Die Lötstellen sind einzeln isoliert. Das Datenkabel ist durch ein Glasrohr geführt und der Steckverbinder bis zum Rohransatz mit Polyesterharz eingegossen, um Kontaminationen, die sich aus der Kabelisolierung lösen könnten oder die aus den Lötstellen stammen, zu vermeiden. Das Glasrohr wird durch einen Stopfen aus Polypropylen geführt, der durch eine Überwurfmutter mit Gewinde Typ GL45 auf dem Messgefäß befestigt werden kann. Die Stopfen sind mit einer Nygonschraube versehen, mit der sie auf dem Glasrohr fixiert werden können. Oberhalb des Stopfens sitzt ein Stopper aus Nylon, der ebenfalls mit einer Nygonschraube am Glasrohr fixiert werden kann. Die offenen Enden der Adern sind mit Lot versteift und in den Lüsterklemmen der Multiplexerkarte befestigt. Zum leichteren Ausbau der Steckverbinder zu Reinigungszwecken sind die Messkabel durch zwölfpolige Kupplungen geteilt.



**Abbildung 4.2.:** Schematische Zeichnung der verwendeten Sensorhalterungen.

### 4.1.2. In situ-Verfahren ohne Diaphragma

Die Abscheidung von TP2SAc sowie die Freimessung des Lösungsmittels nach der Aufreinigung erfolgte in 25 cm hohen Messgefäßen mit ca. 5 cm Durchmesser und Gewinde GL 45. Zur Durchführung einer isothermen Messung waren sieben solcher Messgefäße in einen Temperiermantel aus Plexiglas eingelassen. Die Temperierung erfolgte durch einen Thermostaten/Kryostaten (Julabo FP40), der mit einer Mischung von Wasser und Ethylenglycol (1:1) betrieben wurde.

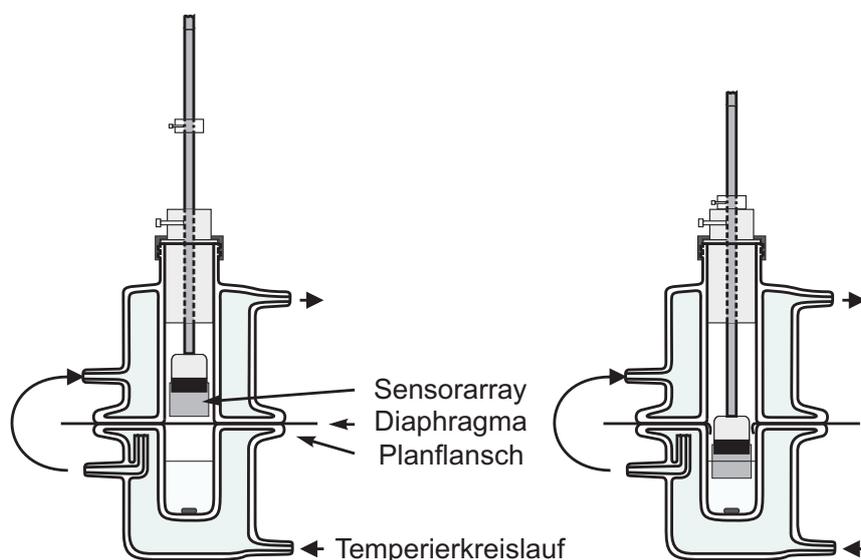


**Abbildung 4.3.:** Photographie des Temperiermantels zur Widerstandsmessung an dünnen Goldfilmen bestückt mit Messgefäßen, Magnetprüferstäbchen, Sensorhaltern und Sensoren auf einem Magnetprüfer. Die Laborhebebühne dient der relativen Höheneinstellung zum Kryostaten.

Mindestens 30 mL der ethanolischen Lösung des Thioacetats oder des Ethanol wurden mit einem glasummantelten Rührfisch in ein Messgefäß gegeben. Zu Beginn einer Widerstandsmessung wurde ein nach Abschnitt 4.4.2 frisch gereinigtes Sensorarray in eine Sensorhalterung eingesetzt. Der Halter wurde anschließend auf das Messgefäß aufgesetzt und mit der Überwurfmutter fixiert. Mit der Nygonschraube im Stopfen wurde die Höhe des Arrays so eingestellt, dass die untere Kante im Kontakt mit dem Meniskus der Lösung war. Der Nylonstopfen wurde mit einem Abstand von 7 mm zur oberen Kante des Stopfens fixiert. Nach der Äquibrierung der Temperatur von Sensor und Messlösung (Temperierphase), was mit dem Erreichen eines konstanten Widerstandssignals einhergeht, wurde die Nygonschraube im Stopfen gelöst, wodurch die Sensoren in die Lösung eintauchten und der Adsorptionsprozess gestartet wurde.

### 4.1.3. In situ-Verfahren mit Diaphragma

Die Adsorptionskinetiken von Hexadecan-, Adamantan- und Terphenylethanthiol (HDT, AdaSH und TP2SH) wurden in einer Apparatur verfolgt, in der das Volumen über der Lösung von dem Volumen, in dem die Äquilibrierung des Sensors stattfindet, durch ein Diaphragma getrennt ist. Dieser Aufbau verhindert während der Temperierphase eine Präadsorption des Thiols auf dem Sensor über die Gasphase, die die Messung verfälschen würde. Die Glasapparatur besteht aus zwei Teilen mit eigenem Temperiermantel, die über einen Planflansch verbunden werden können. Der untere Teil wurde mit der Abscheidungslösung und einem glasummantelten Rührfisch gefüllt. Anschließend wurde das Diaphragma (Aluminiumfolie,  $6\ \mu\text{m}$ , Alcan Deutschland GmbH) auf den Planflansch gelegt und der obere Teil der Apparatur aufgesetzt. Dieser endet mit einem Gewinde Typ GL 45, so dass auch hier die Sensorhalterungen verwendet werden können. Ein frisch gereinigtes Sensorarray wurde in die Halterung eingesteckt und die Halterung so in die Apparatur eingesetzt, dass sich das Array im oberen Teil der Apparatur befand, wie in [Abbildung 4.4](#) dargestellt. Für die Abscheidung von TP2SH wurde aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit des Thiols der gesamte Zusammenbau unter einer Argon-Dusche durchgeführt.



**Abbildung 4.4.:** Schematische Zeichnung der Diaphragmaapparatur zur in situ-Messung der Abscheidungskinetik von Thiolen. Links: Während der Temperierphase befindet sich das Sensorarray im oberen Teil der Apparatur. Rechts: Für die Messung der Adsorption wird das Diaphragma durchstoßen und das Sensorarray in die Lösung eingetaucht.

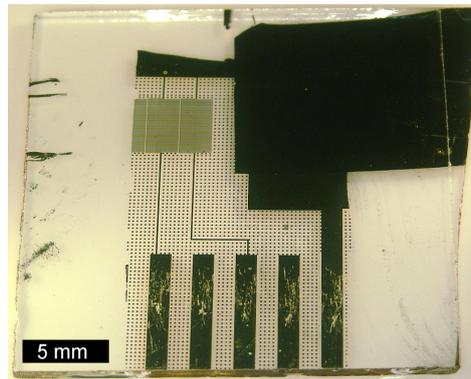
Nach dem Start der Messung wurde das Erreichen des Temperaturäquilibrium abgewartet. Dann wurde das Diaphragma vorsichtig durchtrennt und die untere Kante des Sensorarrays wurde in Kontakt mit dem Meniskus der Lösung gebracht. Der Nylonstopper wurde mit einem Abstand von 7 mm zum Stopfen eingestellt und die Nyloschraube im Stopfen gelöst, um das Array einzutauchen.

#### 4.1.4. Ex situ-Verfahren

Das Ex situ-Verfahren wurde vor allem für oxidationsempfindliche Thiole verwendet und diente zur Bestimmung der Widerstandsänderung zwischen einer reinen Goldoberfläche und einer vollständig mit einer SAM belegten Oberfläche. Die frisch gereinigten Sensorarrays wurden in die Apparatur für das in situ-Verfahren ohne Diaphragma eingesetzt, wobei feste Paare aus Halter und Array gebildet wurden. Der Widerstandswert des unbelegten Goldfilms wurde ermittelt, indem ohne Zugabe von oberflächenaktiven Substanzen der Widerstand bis zur Einstellung eines konstanten Wertes gemessen wurde. Die Messung wurde unterbrochen und die Arrays wurden für ca. 20 h unter Schutzatmosphäre und Lichtausschluss in die ethanolische Lösung des Thiols eingelegt. Für Untersuchungen der Schichtbildung bei erhöhter Temperatur wurden die Abscheidungsgefäße für die Dauer der Abscheidung in ein temperiertes Ölbad gehängt. Anschließend wurden sie aus der Lösung genommen, mit Ethanol gespült und im N<sub>2</sub>-Strom getrocknet. Die Arrays wurden wieder in die Messapparatur eingesetzt und es wurde erneut die Konstanz des Widerstandssignals abgewartet, um den Widerstandswert des belegten Goldfilms zu bestimmen.

#### 4.1.5. Parallele Messung des Widerstands und der Oberflächenplasmonenresonanz (SPR)

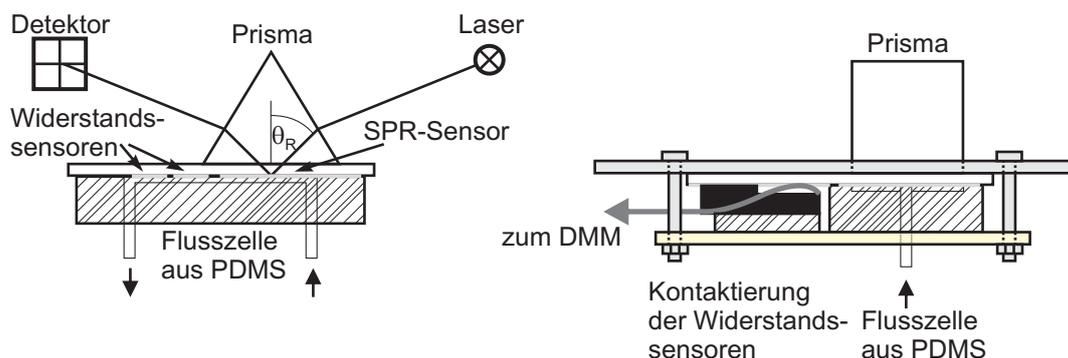
Das verwendete Sensorarray bestand aus zwei parallel geschalteten Widerstandssensoren und einem SPR-Sensor mit 40 nm Goldschichtdicke auf Glas (BK7) mit einer 1,5 nm starken Chromschicht als Haftvermittler. Als SPR-Sensor diente eine ca. 1 × 1 cm<sup>2</sup> große, unbehandelte Goldoberfläche, die vor dem Ätzprozess (s. Abschnitt 4.4.6) mit Klebefilm (tesafilm<sup>®</sup> kristall-klar) abgedeckt wurde.



**Abbildung 4.5.:** Photographie eines Sensorarrays zur gleichzeitigen Messung des Widerstands und des SPR-Signals, bestehend aus zwei Widerstandssensoren links und einem SPR-Feld rechts in lichtmikroskopischer Vergrößerung. Die Kontaktflächen wurden nicht mit einer Hartgoldschicht verstärkt und zeigen daher leichte Beschädigungen durch die Kontaktfedern.

Die SPR-Messung wurde in der *Kretschmann*-Konfiguration<sup>[279]</sup> an einem „Multiskop“ der Firma Optrel bei einer Wellenlänge von 785 nm (NIR-Laser, Laser 2000) durchgeführt. Direkt nach der Reinigung des Sensorarrays mit Wasserstoffplasma wurde eine neue Flusszelle aus PDMS aufgesetzt, die sowohl beide Sensorfelder als auch die SPR-aktive Fläche überspannt. Die Rückseite des Arrays wurde mit Aceton (spectroscopy grade) und einem Reinraumtuch mechanisch gereinigt, dann wurde das Array in die Halterung des Spektrometers eingebaut. Ein fünf Kontaktfedern breiter und längs durchgesägter Kantensteckverbinder wurde auf die Kontakte aufgelegt. Darauf wurde ein Stück PDMS-Elastomer als Puffer gelegt, so dass Flusszelle und Kontakte durch eine Hartplastikplatte an das Array angedrückt werden konnten. Die Halterung wurde mit der Flusszelle nach unten in das SPR-Spektrometer eingesetzt. Durch einen Tropfen Immersionsöl (Merck, nach DIN ISO 80361) wurde der optische Kontakt zwischen dem Glas des Sensorarrays und einem 60°-Prisma aus BK7-Glas ( $n_{785} = 1,511$ ) hergestellt.

Die Widerstandsmessung beider Sensoren mit dem DMM Keithley 2700 wurde schon während des Zusammenbaus gestartet. Nach der Justage des Halters wurden Winkelscans durchgeführt, um das Hintergrundsignal für die Bereiche 30°–70°, 40°–60°, 47°–57° und 49°–55° aufzunehmen. Die Flusszelle wurde mittels einer Spritzenpumpe mit Ethanol geflutet (90 mL/h) und die Winkelscans wurden erneut durchgeführt. Es wurde ein Winkel von 52° am Beginn der Flanke der Oberflächenplasmonenresonanz eingestellt. Nach dem Erreichen eines konstanten Widerstandssignals wurde die Sprit-



**Abbildung 4.6.:** Schema des Versuchsaufbaus zur Korrelationsmessung. Links: Sicht von vorne auf die Flusszelle, die sowohl den SPR-Sensor als auch die Widerstandssensoren überspannt. Rechts: Sicht von der Seite auf die Kontaktierung der Widerstandssensoren.

ze gewechselt, die Aufnahme des SPR-Signals gestartet und mit 90 mL/h wurde eine ethanolische HDT-Lösung ( $31,4 \mu\text{M}$ ) durch die Flusszelle geleitet. Nach beendeter Adsorption wurde die Flusszelle mit Ethanol gespült und es wurden erneut Winkelscans durchgeführt.

#### 4.1.6. Reinigung der verwendeten Glasgeräte

Um die verwendeten Glasgeräte von Verunreinigungen durch Schwefelverbindungen zu befreien, wurden sie in zwei Stufen mit wässriger KOH (10 %) unter Zusatz von wenig Wasserstoffperoxid (ca. 10 mM) gereinigt. Nach dem ersten Bad wurden die Glasgeräte mit heißem Wasser, entionisiertem Wasser und Reinstwasser gespült. Nach dem zweiten Bad wurde mit entionisiertem Wasser, Reinstwasser und heißem Reinstwasser gespült.

#### 4.1.7. Verwendete Adsorptive

Die in dieser Arbeit verwendeten SAM-Bildner sind in Tabelle 4.1 gelistet. Viele der Substanzen lagen in der Arbeitsgruppe vor (AG-Präparat). Soweit es nicht anders angegeben ist, wurde keine weitere Aufreinigung durchgeführt. Die Reinheit der Substanzen wurde per NMR überprüft.

**Tabelle 4.1.:** Herkunft der verwendeten Adsorptive in alphabetischer Reihenfolge.

Adsorptiv	Abkürzung	Herkunft	Aufreinigung
11-Mercaptoundecyl-hexäthylenglycol	HSC11EG6OH	AG-Präparat, T. Winkler <sup>[333]</sup>	–
<i>p</i> -Terphenyl-4-ethanthioacetat	TP2SAc	AG-Präparat, S. Krakert	–
<i>p</i> -Terphenyl-4-ethanthiol	TP2SH	AG-Präparat, M.Brumbauer <sup>[334]</sup> , T. Abu-Husein	Gradientensublimation
<i>p</i> -Terphenyl-4-methanthiol	TP1SH	AG-Präparat, M.Brumbauer <sup>[334]</sup>	–
<i>p</i> -Terphenyl-4-propanthiol	TP3SH	AG-Präparat, M.Brumbauer <sup>[334]</sup>	–
<i>p</i> -Terphenyl-4-thiol	TP0SH	diese Arbeit	Gradientensublimation
Anthracen-2-butanthiol	Ant-4SH	AG-Präparat, J. Dauselt <sup>[335]</sup>	–
Anthracen-2-decanthiol	Ant-10SH	AG-Präparat, J. Dauselt <sup>[335]</sup>	–
Anthracen-2-ethanthiol	Ant-2SH	AG-Präparat, J. Dauselt <sup>[335]</sup>	–
Anthracen-2-methanthiol	Ant-1SH	AG-Präparat, J. Dauselt <sup>[335]</sup>	–
Anthracen-2-pentanthiol	Ant-5SH	AG-Präparat, J. Dauselt <sup>[335]</sup>	–
Anthracen-2-propanthiol	Ant-3SH	AG-Präparat, J. Dauselt <sup>[335]</sup>	–
Anthracen-2-thiol	Ant-0SH	AG-Präparat, J. Dauselt <sup>[335]</sup>	–
Adamantan-1-thiol	AdasH	diese Arbeit	Sublimation
Docosan-1-thiol	C22SH	AG-Präparat	–
Dodecan-1-thiol	C12SH	AG-Präparat	–
Hexadecan-1-thiol	HDT	Aldrich	Vakuumdestillation
Nonadecan-1-thiol	C19SH	AG-Präparat	Vakuumdestillation
Triptycenthiol	TrpSH	AG-Präparat, B. Schnüpbach, T. Weber <sup>[336,337]</sup>	Sublimation
Tritriacontan-1-thiol	C33SH	AG-Präparat	–

## 4.2. Aufbereitung von Messdaten

### 4.2.1. Bestimmung von $R_0$ und $R_\infty$

Die Aufbereitung der Widerstandsdaten erfolgte in Origin 8.6. Die in situ-Messungen gliedern sich in die drei Bereiche Temperierphase, Sprung und Plateauphase. Für die Weiterverarbeitung der enthaltenen Daten wurden der Grundwiderstand  $R_0$  bei  $\Theta = 0$  am Ende der Temperierphase und der Grenzwiderstand  $R_\infty$  bei  $\Theta = 1$  am Ende der Plateauphase bestimmt.

Durch die Reinigung im Wasserstoffplasma wärmt sich das gesamte Sensorarray auf und kühlt zu Anfang der Messung auf die Temperatur des Messaufbaus ab. Durch Verunreinigungen der umgebenden Luft kann es zu einem leichten Anstieg des Signals am Ende der Temperierphase kommen.  $R_0$  ist der Grenzwert einer Exponentialfunktion maximal dritter Ordnung, die dem fallenden Kurvenverlauf folgt. Um eine Überparametrisierung zu vermeiden, wurden zur Anpassung so wenig Terme wie möglich verwendet.

$$y = y_0 + A_1 e^{-\frac{x}{t_1}} + A_2 e^{-\frac{x}{t_2}} + A_3 e^{-\frac{x}{t_3}} \quad (4.1)$$

$R_\infty$  ist der Grenzwert, dem die Kurve in der Plateauphase entgegenstrebt. Auch dieser wurde durch die Anpassung einer Exponentialfunktion erhalten.

$$y = A (1 - e^{-k(x-x_c)}) \quad (4.2)$$

Die ex situ-Messungen beinhalten zwei Temperierkurven, eine vor und eine nach der Belegung mit der SAM. Diese wurden analog der Temperierphasen der in situ-Messungen ausgewertet.

### 4.2.2. Bestimmung von $I_0$ und $I_\infty$

Die Aufbereitung des SPR-Signals erfolgte analog der Aufbereitung der Widerstandsdaten (s.o.) in Origin 8.6.

### 4.2.3. Reduktion der Datensätze für numerische Berechnungen

Die Zahl der Datenpunkte pro Adsorptionskurve wurde von über 90.000 auf 100 reduziert. Um den Beginn der Adsorption stärker zu gewichten, wurde zunächst die Zeitachse logarithmiert. Anschließend wurde eine Interpolation (linear) mit 90 Punkten durchgeführt, wobei die ersten 10 Punkte nicht mit erfasst wurden, um die Datendichte in diesem Bereich nicht künstlich zu erhöhen. Letztere wurden mit der Interpolation zum reduzierten Datensatz zusammengefasst und die Zeitachse wurde wieder entlogarithmiert. Diese Aufbereitung erfolgte in Origin 8.6.

## 4.3. Berechnungen

### 4.3.1. Anpassung kinetischer Modelle an Adsorptionskurven

Die kinetischen Modelle lagen in Form von Differentialgleichungen (DGLs) vor oder wurden als solche erstellt. Sofern möglich wurde eine analytische Lösung angestrebt. Ansonsten wurden die jeweiligen DGLs durch die Funktion `NDSolve` mit der Option `Method`→“BDF“ in Mathematica 8 numerisch gelöst. Für die anschließende Anpassung an die reduzierten Datensätze wurde die Funktion `NonlinearModelFit` genutzt.

### 4.3.2. Monte-Carlo-Simulation ohne Platzwechsel

Für die Simulation der Adsorption ohne Platzwechsel wurde eine rautenförmige, hexagonal aufgebaute Fläche mit  $192^2$  Plätzen verwendet. Um Unstetigkeiten zu vermeiden, wurden die Randbedingungen so gewählt, dass die betrachtete Zelle durch Wiederholung eine unendliche Fläche ergibt. Jeder Punkt auf der Fläche kann durch ein Koordinatenpaar eindeutig dargestellt werden und kann fünf Zustände einnehmen. Für eine unbesetzte Adsorptionsstelle ist der Zustand auf Null gesetzt. Mit der Adsorption eines Teilchens wechselt er auf vier und die Zustände der umliegenden Plätze werden um eins erhöht. Die so entstehenden Zustände eins bis drei korrelieren mit den Plätzen  $S_{i1}$ ,  $S_{i2}$  und  $S_{i3}$ . Diese Plätze sind unbesetzt, werden aber durch jeweils 1, 2 oder 3 auf einem Nachbarplatz sitzende Adsorbatteilchen blockiert.

### 4.3.3. Monte-Carlo-Simulation mit Platzwechsel

Die Fläche der Simulation der Adsorption mit Platzwechsel wurde auf  $96^2$  Plätze reduziert und ist ansonsten identisch mit der Fläche der Simulation ohne Platzwechsel. Trifft ein Teilchen auf einen unbesetzten Platz (Zustand Null) der Oberfläche, wird es mit einer Wahrscheinlichkeit von 1 adsorbiert. Mit  $q$  Teilchen, die auf die Oberfläche treffen, bekommen alle adsorbierten Teilchen die Möglichkeit zum Platzwechsel. Der Platzwechsel findet in zufälliger Reihenfolge und zufälliger Richtung statt. Es werden nur solche Platzwechsel zugelassen, bei denen ein Teilchen von seiner Adsorptionsstelle auf einen benachbarten Platz  $S_{i1}$  wechselt. Die umliegenden Plätze  $S_{i2}$  und  $S_{i3}$  werden durch benachbarte Adsorbate blockiert und stehen daher nicht zur Verfügung. Wird eine solche Position zum Platzwechsel ausgewählt, findet kein Platzwechsel des betreffenden Teilchens statt. Die Simulation wurde für  $q = 10, 10^2, 10^3, 10^4, 10^5, 10^6$  und  $10^7$  durchgeführt, was jeweils einer Verzehnfachung der Adsorptivkonzentration entspricht. Für  $q > 1000$  wurde sowohl die Anzahl der pro Iterationsschleife auf die Oberfläche treffenden Teilchen als auch die Anzahl der Teilchen, die eine Möglichkeit zum Platzwechsel bekommen, um denselben Faktor reduziert, so dass 2000 Teilchen pro Iterationsschleife auf die Oberfläche treffen.

Die Simulation läuft, solange unbesetzte Plätze und/oder Plätze  $S_{i1}$  auf der Oberfläche vorhanden sind. Bei jeder durchgeführten Simulation wurde eine voll besetzte Oberfläche erreicht.

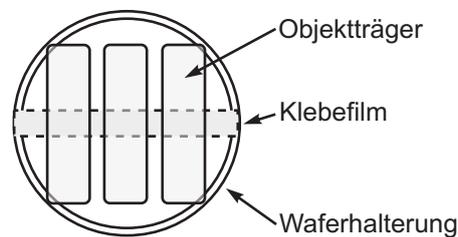
## 4.4. Mikrosystemtechnik

### 4.4.1. Herstellung von Goldsubstraten durch Elektronenstrahlverdampfung

Objektträger mit geschliffenen Kanten ( $45^\circ$ , Hecht-Assistent), geliefert mit Papierzwischenlage, wurden per Sichtkontrolle auf Kratzer geprüft und anschließend mit Aceton, Ethanol und Wasser gespült, um Schleifstaub und andere anhaftende Verunreinigungen zu entfernen. Anschließend wurden bis zu 30 Objektträger in einem teflonummantelten Färbegestell für mindestens 15 min in Peroxoschwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , konz. :  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 35 %

= 3 : 1) getaucht. Nach dreimaligem Spülen mit destilliertem Wasser wurden sie in eine verdünnte Ammoniaklösung (ca. 0,2 M) getaucht und schließlich fünfmal mit Reinstwasser ( $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ) gespült. Die Objektträger wurden einzeln aus der Waschlösung genommen, im Stickstoffstrom getrocknet und staubfrei verpackt.

Jeweils drei Objektträger wurden mit einem Streifen Klebefilm (tesafilm<sup>®</sup> kristall-klar) von unten an einer Waferhalterung befestigt, die sich in einem achtfach-Substrathalter innerhalb der Elektronenstrahlbedampfungsanlage (Classic 500 PC K00 085, Pfeiffer Vacuum GmbH) befand, so dass 24 Objektträger in einem Prozess bedampft werden konnten.



**Abbildung 4.7.:** Aufhängung von Objektträgern an einer Waferhalterung.

Zwei der Taschen des Tiegels im Rezipienten wurden mit Chrom in einem Graphittiegel und Feingold (99,99%, Degussa) in einem Tiegel aus glasartigem Kohlenstoff bestückt. Die Anlage wurde verschlossen und über 2 h auf weniger als  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar evakuiert. Nach Zuschalten der Meissner-Falle und Erreichen eines Druckes im Bereich von  $7 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6}$  mbar wurde der Aufdampfprozess begonnen. Zunächst wurde eine  $25 \text{ \AA}$  dicke Chromschicht bei einer Rate von  $0,1 - 0,3 \text{ \AA s}^{-1}$  als Haftvermittler aufgedampft. Nach dem Wechsel des Tiegels wurde eine  $250 - 300 \text{ \AA}$  starke Goldschicht bei einer Rate von  $0,5 - 2 \text{ \AA s}^{-1}$  aufgebracht. Das Aufdampfen jeder Schicht wurde durch das Öffnen der Blende über dem Tiegel und das Anschalten des Elektronenstrahls gestartet und nach Erreichen der jeweiligen Schichtdicke durch Schließen der Blende und Abschalten des Elektronenstrahls beendet. Nach dem Aufwärmen und Fluten der Kammer mit Stickstoff wurden die Objektträger entnommen und staubfrei verpackt.

Substrate mit anderen Schichtdicken wurden auf die gleiche Weise hergestellt. Siliciumwafer (Si(100), 100 mm, test grade, SEMI-Standard) wurden ohne vorherige Reinigung direkt aus der Originalverpackung in die Waferhalterungen gelegt und bedampft.

#### 4.4.2. Reinigung von Goldoberflächen und Widerstandssensoren durch Wasserstoffplasma

Die Reinigung von Goldoberflächen erfolgte in einem Plasmareiniger PDC-32G (Harrick Plasma). Nach dem Einbringen des Substrats in den Probenraum wurde dieser evakuiert und zweimal mit Wasserstoff gespült. Der Wasserstoff-Druck wurde auf 0,25 mbar eingestellt und das Plasma in der Stufe „high“ bei 30 W für 2 min gezündet. Das Substrat wurde anschließend für 10 min in eine 10 mM ethanolische Lösung von HDT gelegt, mit Ethanol, Aceton und wieder Ethanol gespült, im Stickstoffstrom getrocknet und erneut für 2 min im Wasserstoffplasma gereinigt.<sup>[312]</sup> Der letzte Schritt wurde ab der Bildung der HDT-SAM wiederholt. Die Widerstandssensoren wurden gereinigt, indem sie 2 min mit der Goldseite oben liegend und anschließend 1 min mit der Goldseite unten im Plasmareiniger behandelt wurden.

#### 4.4.3. Herstellung von PDMS-Stempeln für das Mikrokontaktdrucken

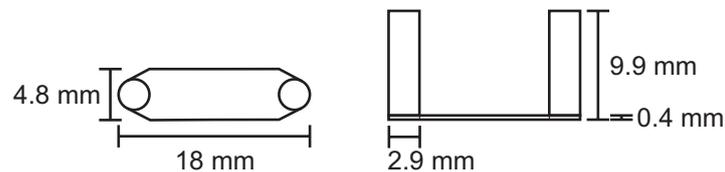
Als Abgussvorlagen wurden Si(111)-Wafer (100 mm, test grade, SEMI-Standard) mit einer photolithographisch strukturierten Schicht Photolack (SU-8, DowCorning) verwendet. Die Abgussvorlage für Widerstandssensoren wurde von *Kevin Raiber* im Rahmen seiner Dissertation<sup>[69]</sup> erstellt. Sofern sich noch PDMS aus dem vorhergehenden Prozess in den Strukturen befand, wurde die Abgussvorlage mit einer Lösung von TBAF in THF (ca. 0,05 M) gereinigt. Nach Abspülen der Reinigungslösung mit THF wurde die Abgussvorlage im Stickstoffstrom getrocknet und über Nacht in einem Exsikkator im statischen Membranpumpenvakuum (<15 mbar) mit 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltrichlorsilan über die Gasphase beschichtet.

In einem Teflonbecher wurde 120 g PDMS-Präpolymer mit Quervernetzer im Verhältnis 10 : 1 innigst vermennt und in einem Exsikkator entgast. Die staubfreie Abgussvorlage wurde in einer Petrischale aus Kunststoff (Ø 12 cm) mit der PDMS-Mischung übergossen. Das Elastomer wurde bei 60 °C über 3 h ausgehärtet. Nachdem das Elastomer auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde es vorsichtig von der Abgussvorlage gelöst. Der Stempel, der drei Sensorarrays auf der Fläche eines Objektträgers abbildet,

wurde mit einem Skalpell ausgeschnitten und im Soxhlet-Extraktor für 8 h mit Ethanol extrahiert. Anschließend durfte er in einem staubarmen Arbeitsplatz entquellen.

#### 4.4.4. Herstellung von PDMS-Flusszellen für SPR-Experimente

Die Flusszellen wurden analog den Stempeln aus PDMS gefertigt. Die Abgussvorlagen bestanden aus 0,4 mm hohen, 18 mm langen und 4,8 mm breiten Plättchen aus Edelstahl, an deren Enden jeweils ein Zylinder mit 2,9 mm Durchmesser und 9,9 mm Länge aufgeschraubt war.



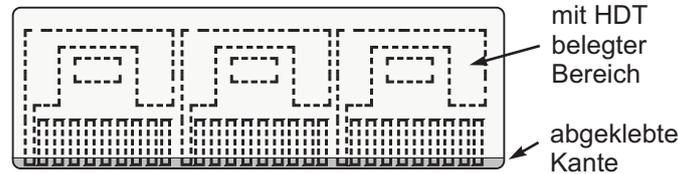
**Abbildung 4.8.:** Schemazeichnung der Abgussform zur Herstellung von Flusszellen aus PDMS.

Je drei dieser Formen wurden in einer Petrischale mit 6 cm Durchmesser angeordnet und mit 10–20 g Elastomer übergossen. Bevor das PDMS zum Aushärten in den Ofen gestellt wurde, wurde nochmals entgast, um einen guten Abdruck sicherzustellen. Nach dem Aushärten wurden die Flusszellen ausgeschnitten und über 8 h mit Dichlormethan im Soxhlet-Extraktor extrahiert.

#### 4.4.5. Mikrokontaktdruck zur Herstellung von Widerstandssensoren

Ein erstmalig verwendeter PDMS-Stempel wurde für 0,5 h in eine 10 mM ethanolische HDT-Lösung gelegt. Bei einem bereits verwendeten Stempel wurde die Einlegezeit auf 30 s verkürzt. Nach dem Herausnehmen wurde der Stempel mit Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Er wurde mit der strukturierten Seite auf ein möglichst am selben Tag hergestelltes oder durch Wasserstoffplasma frisch gereinigtes Goldsubstrat gelegt und vorsichtig mit einer Pinzette angeedrückt, bis er sich von selbst angesogen hat. Nach ca. 30 s Kontaktzeit wurde er wieder vom Substrat gelöst. Der untere Rand des Substrats, an dem die Kontaktflächen entstehen werden, wurde mit einem 2 mm

breiten Streifen Klebefilm (tesafilm<sup>®</sup> kristall-klar) abgedeckt, wie in Abbildung 4.9 skizziert.



**Abbildung 4.9.:** Schemazeichnung eines Goldsubstrats mit Stempelabdruck und abgeklebter Kante.

Anschließend wurden die nicht mit einer SAM belegten Bereiche durch ein nasschemisches Ätzbad entfernt, so dass nur die gestempelte Struktur stehen blieb. Auf den Kontaktflächen wurde elektrochemisch eine Hartgoldlegierung abgeschieden, danach wurde der Klebefilm abgezogen. Klebereste wurden mit Aceton und, falls notwendig, mechanisch entfernt. Das Substrat wurde dann mit Ethanol gespült und für 30 s mit Wasserstoffplasma behandelt. Ein neuer Streifen Klebefilm wurde oberhalb des ersten Klebefilms auf den Kontaktflächen angebracht, anschließend wurde die als Verbrückung dienende Kante nasschemisch geätzt. Die fertig gestellten Sensorarrays wurden einzeln, mit einem Multimeter vermessen und bei Widerständen zwischen 5 und 12 k $\Omega$  mit einer laufenden Nummer versehen.

#### 4.4.6. Nasschemisches Ätzen von Gold- und Chromschichten

Das nasschemische Ätzbad besteht aus zwei wässrigen Stammlösungen (s. Tab. 4.2). Lösung 1 ist eine basische Thiosulfat-Lösung und damit problemlos zu lagern. Lösung 2 enthält rotes ( $K_3FeCN_6$ ) sowie gelbes ( $K_4FeCN_6$ ) Blutlaugensalz und ist aufgrund der Lichtempfindlichkeit des roten Blutlaugensalzes unter Lichtausschluss zu lagern.

Je 20 mL der Lösungen wurden in einer Kristallisierschale zusammengegeben und geschwenkt. Zuvor durch  $\mu$ -CP strukturierte Substrate wurden mit der Goldschicht nach oben hineingegeben. Je nach Dicke der Goldschicht dauerte der Ätzprozess zwischen 8 und 20 min. Wenn auf den unbelegten Flächen keine metallische Schicht mehr erkennbar war, wurde das Substrat entfernt, mit Wasser gespült und im Stickstoffstrom

**Tabelle 4.2.:** Zusammensetzung der Stammlösungen für das Ätzbad.<sup>[323]</sup>

	Substanz	Konzentration $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	Menge auf 2 L g
Lösung 1:	KOH	1,0	224
	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1	99,2
Lösung 2:	K <sub>3</sub> FeCN <sub>6</sub>	0,01	13,2
	K <sub>4</sub> FeCN <sub>6</sub>	0,001	1,7

getrocknet. Unter einer Stereolupe wurde mit einem Skalpell kontrolliert, ob die Metallschicht vollständig entfernt war. War dies nicht der Fall, wurde das Substrat erneut ins Ätzbad gegeben.

#### 4.4.7. Elektrochemische Abscheidung von Gold

Die Kontaktflächen der Sensorarrays wurden durch elektrolytische Goldabscheidung aus einer kommerziellen Lösung (Auruna 530, Umicore) mechanisch verstärkt. Die zuvor im Wasserstoffplasma gereinigten Sensorarrays wurden bis zum oberen Ende der Kontakte in die Lösung getaucht und als Kathode geschaltet. Als Anode diente ein Platinnetz. Zwischen den Elektroden wurde bei Raumtemperatur für 12 min eine Spannung von 1,5 V angelegt.

### 4.5. Analytik

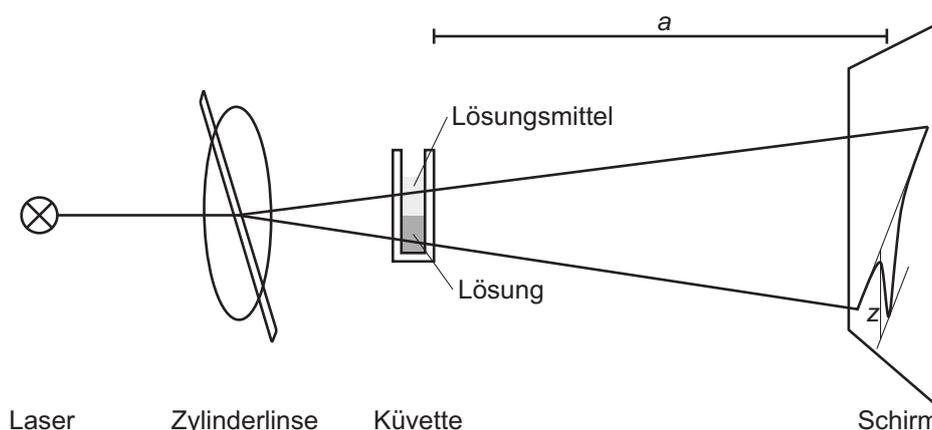
#### 4.5.1. Ellipsometrie

Messungen zur Bestimmung der Schichtdicke wurden mit einem Ellipsometer SE 400 (Sentech Instruments GmbH) unter einem Einfallswinkel von 70° bei einer Wellenlänge von 632,8 nm durchgeführt. Als Substrate wurden Si(100)-Wafer, die mit 5 nm Chrom und 200 nm Gold bedampft waren, verwendet. In die Goldschicht eines Bruchstücks von ca. 1 cm × 2 cm Kantenlänge wurden 3 Kreise von ca. 5 mm Durchmesser geritzt, um

die Messstellen zu markieren. Das Bruchstück wurde mit Ethanol gespült, getrocknet und für 2 min im Wasserstoffplasma gereinigt. Im direkten Anschluss wurden an den markierten Positionen die Werte für  $\Delta$  und  $\Psi$  bestimmt und als Substratparameter in der Steuersoftware gespeichert. Nach der Präparation einer SAM auf der Substratoberfläche wurden die Substratparameter ins Steuerprogramm geladen. Unter Annahme eines Dreischichtmodells aus Luft, SAM und Gold wurde die Schichtdicke der SAM bestimmt. Für hauptsächlich aliphatische SAMs wurde ein Brechungsindex  $n = 1,45$  und für hauptsächlich aromatische SAMs ein Brechungsindex  $n = 1,55$  angenommen.

#### 4.5.2. Bestimmung von Diffusionskoeffizienten mit dem Schlierenverfahren

Die Diffusionskoeffizienten  $D$  von 1-Butanol, Hexadecanthiol und Adamantanthiol in Ethanol wurden bei 20 °C mit dem Schlierenverfahren<sup>[306]</sup> bestimmt. Dazu wurde ein Laser (632,8 nm) durch eine Zylinderlinse aufgespreizt. Die Hauptlinie des aufgefächerten Strahls traf im Winkel von 45° zur Horizontalen auf eine 1 cm-Quarzküvette (Hellma Analytics, QS 10,00 mm) mit den Testsubstanzen und im Abstand  $a$  vom Küvettenende zwischen 50 und 60 cm auf einen Schirm aus Millimeterpapier, wie in Abbildung 4.10 gezeigt.



**Abbildung 4.10.:** Versuchsaufbau zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten im Schlierenverfahren. Alle Komponenten waren auf einer optischen Bank montiert. Die Küvette war justierbar auf einem in den drei Raumrichtungen beweglichen Tisch angebracht.

Zunächst wurde die Küvette mit 1,3 mL entgastem Ethanol befüllt. Anhand des Füllstands wurde der Versuchsaufbau justiert, so dass sich der Meniskus in der Mitte der Laserlinie auf der Küvette befand. Der Abstand  $a$  zwischen Küvette und Schirm wurde bestimmt und die Linie, die durch den Laser auf dem Schirm erzeugt wurde, auf dem Schirm eingezeichnet. Zu Beginn des Experiments wurde das Lösungsmittel in der Küvette vorsichtig mit 1,3 mL einer ethanolischen Lösung des Analyten unterschichtet. Zu bestimmten Zeiten zwischen 15 s und 45 min nach dem Start wurde die Projektion auf dem Schirm nachgezeichnet. Nach Beendigung des Experiments wurde der Schirm abgenommen, um das Ausmaß der Ablenkung  $z$  des Lichtstrahls in Abhängigkeit der Zeit zu bestimmen. Die benötigten Brechungsindices  $n_1$  und  $n_2$  der verwendeten Lösungen wurden bei 589 nm bestimmt. Der Brechungsindex  $n_K$  der Küvette wurde vom Glashersteller angegeben (Heraeus Quarzglas, 632,8 nm,  $n_K = 1,457$ )<sup>[338]</sup> und der Brechungsindex von Luft wurde als  $n_L = 1,0003$ <sup>[339]</sup> angenommen. Die Schichtdicke  $K$  und die Wandstärke  $d_K$  der Küvette lagen bei 10 mm und 1,25 mm.

Für die Bestimmung von  $D$  nach Gleichung (3.48) wurde der Faktor von  $z^{-2}$  auf der rechten Seite zur experimentspezifischen Konstante  $C$  zusammengefasst.

$$D t = \frac{C}{z^2} \quad (4.3)$$

Die Ergebnisse aus der Auftragung von  $C/z^2$  gegen die Zeit  $t$  sind in Tabelle 4.3 aufgeführt.

Die Diffusion von 1-Butanol in Ethanol ( $c < 1$  m%) wurde von *Tominaga* und *Matsumoto*<sup>[340]</sup> im Temperaturbereich zwischen 0°C und 100°C untersucht. Der mit dem Schlierenverfahren bestimmte Diffusionskoeffizient liegt in dem zu erwartenden Bereich zwischen  $0,61 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  und  $0,92 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ . Wird eine exponentielle Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur angenommen, liegt er ca. 25 % unterhalb des erwarteten Wertes von  $0,85 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ .

Sicherlich stellt die Wellenlängenabhängigkeit der Brechungsindices (Dispersion) eine Fehlerquelle in  $C$  dar. Allerdings zeigen Butanol und Ethanol eine normale Dispersion, bei der der Brechungsindex mit zunehmender Wellenlänge sinkt. Da die Dispersion für Butanol größer ausfällt als für Ethanol,<sup>[341,342]</sup> ist durch eine Korrektur der Brechungsindices ein leichtes Absinken von  $D$  zu erwarten. Zudem liegt der Fehler durch die Wellenlängenabhängigkeit der Brechungsindices unter 0,1 %, was nach Fehlerfort-

**Tabelle 4.3.:** Ergebnisse der Diffusionsexperimente: Gemessene Brechungsindices  $n$  der untersuchten Lösungen, Abstand zwischen Küvette und Schirm  $a$ , experimentspezifische Konstanten  $C$  und ermittelte Diffusionskoeffizienten  $D$  sowie die zugehörigen Standardfehler  $\sigma(x)$ . Sofern nicht der Reinstoff verwendet wurde, wurden die Analyten in entgastem Ethanol gelöst.

Analyt	Konzentration (massen)%	$n$ (589 nm) <sup>a</sup>	$a$ <sup>b</sup> cm	$C$ cm <sup>4</sup>	$\sigma(C)$ cm <sup>4</sup>	$D$ $10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	$\sigma(D)$ $10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$
1-Butanol	30	1,3728	43,10	0,022	0,0005	0,65	0,03
1-Butanol	100	1,3980	53,00	0,32	0,003	0,643	0,006
AdaSH	1	1,3632	53,90	0,002	0,0002	1,10	0,06
AdaSH	1	1,3632	56,55	0,002	0,0002	1,18	0,08
AdaSH	1	1,3632	57,05	0,002	0,0002	1,8	0,1
AdaSH	1	1,3632	57,05	0,002	0,0002	3,3 <sup>c</sup>	0,2
AdaSH	1	1,3632	57,05	0,002	0,0002	1,2	0,1
AdaSH	2	1,3646	56,85	0,004	0,0003	1,57	0,09
HDT	100	1,4622	28,10	0,65	0,003	0,017	0,003
HDT	45	1,3908	52,85	0,20	0,002	0,220	0,004
HDT	3	1,3642	57,05	0,004	0,0003	0,9	0,1
HDT	3	1,3642	57,05	0,004	0,0003	0,82	0,06
HDT	3	1,3642	57,05	0,004	0,0003	0,8	0,1

<sup>a</sup>  $\sigma(n) = 5 \cdot 10^{-5}$     <sup>b</sup>  $\sigma(a) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$     <sup>c</sup> Aufgrund der hohen Abweichung von den übrigen Messungen bei gleicher Konzentration wurde dieser Wert als Ausreißer betrachtet.

pflanzung einen maximalen relativen Fehler von 7,5 % in  $C$  ausmacht. Insgesamt ergibt sich aus den Messfehlern eine maximale relative Ungenauigkeit von 10,8 % in  $D$ . Der relative Fehler in  $C$ , der sich nicht auf die Streuung der Messwerte auswirkt, hat daran einen Anteil von 8,7 %. Die verbleibenden 2,1 % liegen im Bereich des Standardfehlers und spiegeln damit sehr gut die Streuung der Messwerte wieder.

Eine systematische Fehlerquelle sind die hohen Analytkonzentrationen, denn häufig zeigt sich der Diffusionskoeffizient als konzentrationsabhängige Größe. Nach *Stokes-Einstein* ist er neben der Temperatur  $T$  und dem hydrodynamischen Radius  $r_{hyd}$  auch

von der Viskosität der Lösung  $\eta$  abhängig:<sup>[343]</sup>

$$D = \frac{k T}{6 \pi \eta r_{hyd}} \quad (4.4)$$

Er sinkt demnach mit steigender Viskosität, was bei Lösungen von Stoffen mit höherer Viskosität wie den untersuchten Thiolen in weniger viskosen Lösungsmitteln wie Ethanol einer Konzentrationserhöhung entspricht. Die hohen Konzentrationen sind jedoch notwendig, um einen ausreichend großen Unterschied zwischen den Brechungsindices der Lösung und des reinen Lösungsmittels zu erzeugen. Sind die Brechungsindices zu ähnlich, wird der Lichtstrahl für die optische Beobachtung nicht ausreichend gekrümmt, was bedeutet, dass sich die Diffusion nicht beobachten lässt.

Die mit dieser Methode bestimmten Diffusionskoeffizienten sind zwar als zu klein zu bewerten, werden aber dennoch als ausreichend gute Startwerte für die numerische Lösung der Diffusion dienen.

### 4.5.3. Brechungsindices

Brechungsindices wurden mit einem *Abbe*-Refraktometer Atago 3T bei 22 °C und 589 nm (Na-D-Linie) bestimmt.

### 4.5.4. NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden im Automatikbetrieb an den NMR-Spektrometern Bruker Avance 300 (Universität Marburg) und Bruker AM 250 XP (Universität Frankfurt) aufgenommen. Für die Messungen wurden die Standardprogramme für die jeweiligen Atomkerne verwendet.

### 4.5.5. IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden mit einem Gerät „Bruker Vertex“ der Universität Marburg aufgenommen. Die KBr-Presslinge der Analyten wurden mit einer Handpresse hergestellt.

### 4.5.6. Massenspektrometrie

Massenspektren wurden von der zentralen Serviceeinrichtung der Universität Marburg gemessen. Dabei kam ein MAT 95 (Finnigan) mit Elektronenstoßionisation (EI) zum Einsatz.

### 4.5.7. Elementaranalyse

Die Elementaranalyse wurde von der zentralen Serviceeinrichtung der Universität Marburg durchgeführt.

## 4.6. Synthesen und Aufreinigungsverfahren

### 4.6.1. Reinigung von Ethanol durch matrix-stabilisierte Goldnanopartikel

30 g mit Goldnanopartikeln belegter Zeolith X wurden für 0,5 h bei 90 °C und für 2,5 h bei 450 °C im Stickstoffstrom aktiviert. Nach ausreichendem Abkühlen ( $T < 40\text{ °C}$ ) wurde der Zeolith in einen 1 L-Standkolben überführt und durfte am Stickstoffstrom bis auf Raumtemperatur abkühlen. Anschließend wurde der Kolben mit vorabsoluiertem, entgastem und einfach destilliertem technischen Ethanol (Brenntag AG, 99 %, denaturiert mit 1 % Petrolether) aufgefüllt. Nach mindestens drei Wochen Standzeit unter werktäglichem Umschwenken wurde das Ethanol in einen Kolben mit frisch aktiviertem Zeolith umgefüllt. Nach weiteren drei Wochen unter werktäglichem Umschwenken wurde das Ethanol in eine frisch gereinigte Destillationsapparatur (s. Abschnitt 4.1.6) überführt und im Stickstoffgegenstrom langsam destilliert.<sup>[329]</sup>

### 4.6.2. Herstellung matrix-stabilsierter Goldnanopartikel

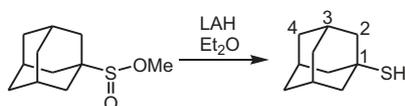
Als Trägermaterial wurde Zeolith X (10 Å-Molekularsieb, Roth) eingesetzt. 190,4 g des Zeolithen wurden mit 1 L Reinstwasser (18,2 MΩ cm) gewaschen und bei 70 °C getrocknet. Der gewaschene Zeolith wurde in zwei Teile aufgeteilt. Jede Charge wurde

nach leichter Befeuchtung mit Ethanol mit 90–100 mL einer ca. 0,1–0,2 M Lösung von Tetrachloridogoldsäure in wässrigem Ethanol (50 %) versetzt und getrocknet. Durch Zersetzung bei 450–470 °C im Stickstoffstrom wurde die  $\text{HAuCl}_4$  in Goldnanopartikel umgewandelt, die durch die Zeolith-Matrix stabilisiert wurden.

### 4.6.3. Darstellung von Tetrachloridogoldsäure

100 mL konz. HCl wurden auf 4,97 g Goldpulver gegeben. Unter kräftigem Rühren wurde bei Raumtemperatur Chlorgas durch die Lösung geleitet, bis das Gold nach 30 min komplett in Lösung gegangen war. Überschüssiges Chlorgas wurde aus der Reaktionsmischung vertrieben, indem Stickstoff hindurchgeleitet wurde. Überschüssige Salzsäure wurde anschließend über eine Claisen-Brücke abdestilliert. Zurück blieben ca. 80 mL einer wässrigen, orangefarbenen Lösung (ca. 0,3 M), die vollständig weiterverarbeitet wurde.

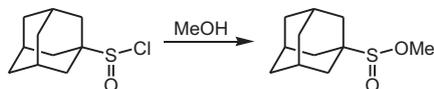
### 4.6.4. Adamantan-1-thiol



Unter Schutzatmosphäre wurden 3,4 g Lithiumaluminiumhydrid in 90 mL Diethylether suspendiert und unter Rückfluss für 1 h zum Sieden erhitzt. Eine Lösung von 3,59 g Adamantan-1-sulfinsäuremethylester in 90 mL Ether wurde bei 50 °C über 105 min zugegeben. Nach weiteren 22 h rühren unter Rückfluss wurde die abgekühlte Reaktionsmischung mit 20 mL gesättigter, wässriger Natriumsulfatlösung hydrolysiert und vorsichtig mit 100 mL konz. HCl versetzt, wobei Gasentwicklung auftrat. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase dreimal mit Ether extrahiert und die etherische Phase am Rotationsverdampfer eingedampft. Der gelbe, ölige Rückstand (2,03 g) wurde mit Methylenechlorid in einen kleineren Kolben überführt. Zur weiteren Aufreinigung wurde das Rohprodukt bei 2,5 mbar und 100 °C in einen Claisen-Kühler sublimiert.<sup>[344]</sup>

**Ausbeute:** 1,86 g (11,1 mmol) eines farblosen, kristallinen und weichen Feststoffs, 66 %  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\delta = 2,02$  (q, 3 H,  $^3J = 2,6$  Hz, H-3), 1,93 (d, 6 H,  $^3J = 2,8$  Hz), 1,7–1,6 (m, 7 H, H-4, H-4', S-H) ppm.

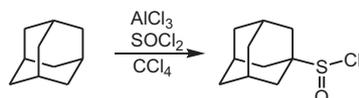
#### 4.6.5. Adamantan-1-sulfinsäuremethylester



4,75 g Rohprodukt aus der Synthese des Adamantan-1-sulfinsäurechlorids wurden in 40 mL Methanol gelöst und über 5 Tage unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit einer gesättigten wässrigen Lösung von Natriumhydrogencarbonat neutralisiert und am Rotationsverdampfer eingengt. Die zurückbleibende wässrige Phase wurde gegen Petrolether ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde am Rotationsverdampfer eingengt und das Lösungsmittel durch Austausch gegen Methylenchlorid vollständig entfernt. Zur Aufreinigung wurde mit Methylenchlorid als Laufmittel über Kieselgel säulenfiltriert.<sup>[344]</sup>

**Ausbeute:** 3,59 g (16,7 mmol) eines farblosen Feststoffs, 45 % d. Th. (bez. auf Adamantan)

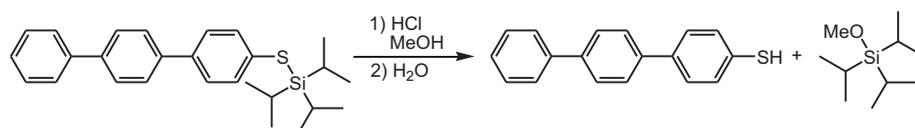
#### 4.6.6. Adamantan-1-sulfinsäurechlorid



4,91 g (36,8 mmol) frisch sublimiertes AlCl<sub>3</sub> wurden mit 25 mL SOCl<sub>2</sub> in 40 mL Tetrachlormethan vorgelegt. Bei 15 °C wurden 5,02 g (36,8 mmol) Adamantan über 1,5 h zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde weitere 2 h bei 15 °C gerührt. Nachdem die braune Reaktionsmischung auf Raumtemperatur aufgewärmt war, wurde das überschüssige SOCl<sub>2</sub> am Wasserstrahlpumpenvakuum in einer Arbeitskühlfalle kondensiert. Die zurückgebliebene ölige Substanz wurde in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser vorsichtig hydrolysiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, anschließend am Rotationsverdampfer eingengt und nach erfolglosem Reinigungsversuch mittels Destillation als Rohprodukt weiterverwendet.<sup>[344]</sup>

**Ausbeute:** 4,75 g Rohprodukt

## 4.6.7. [1,1',4',1'']-Terphenyl-4-thiol

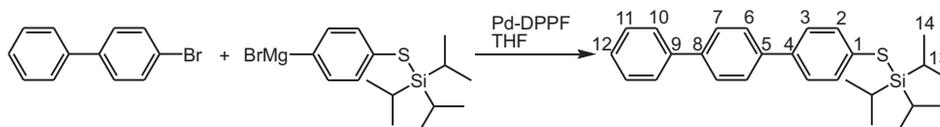


653 mg (1,56 mmol) ([1,1',4',1'']-Terphenyl-4-thio)triisopropylsilan wurden in 50–60 mL Methanol unter  $N_2$ -Atmosphäre suspendiert und mit einem Heißluftföhn bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Anschließend wurde ca. 1 mL entgaste konz. HCl zugegeben und über Nacht unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Zum Aufarbeiten der Reaktionsmischung wurde wenig Wasser zugegeben und das Methanol am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde dreimal mit Methylenchlorid gewaschen. Die organische Phase wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Nach Umkristallisation in Methanol wurde das Produkt getrocknet und sublimiert.

**Ausbeute:** 0,40 g (1,5 mmol) eines farblosen Feststoffs, 96 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 7,69\text{--}7,62$  (m, 6 H, arom. C-H), 7,54–7,44 (m, 4 H, arom. C-H), 7,39–7,34 (m, 3 H, arom. C-H), 3,51 (s, 1 H, S-H) ppm.

## 4.6.8. ([1,1',4',1'']-Terphenyl-4-thio)triisopropylsilan



([1,1',4',1'']-Terphenyl-4-thio)triisopropylsilan wurde nach dem Baukastenverfahren synthetisiert, das von Björn Schüpbach im Rahmen seiner Dissertation<sup>[337]</sup> im AK Terfort entwickelt wurde. 3,65 g (11,5 mmol, 1 äq) 4-(Bromphenylthio)triisopropylsilan wurden mit 0,96 g (39,5 mmol) Magnesium in THF unter Zuhilfenahme von 1 mL Dibrommethan unter Luftausschluss zur Grignard-Verbindung umgesetzt. Die Reaktion wurde durch Erwärmen mit einem Heißluftföhn gestartet und anschließend eine halbe Stunde gerührt. In einem zweiten Kolben wurden 2,15 g (9,22 mmol, 0,8 äq) 4-Brombiphenyl und 97 mg (0,13 mmol, 1 mol%) Palladium-1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocendichlorid ( $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ ) in wenig THF vorgelegt. Die Grignard-Verbindung wurde quantitativ in den zweiten Kolben überführt. Die Reaktionsmischung wurde mit THF auf

50 mL aufgefüllt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mit Wasser gestoppt und das THF am Vakuum abgezogen. Nach Zugabe von wenig Essigsäure wurde dreimal mit Methylenchlorid gewaschen. Die organische Phase wurde durch Zugabe einer gesättigten wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt. Das noch rote Reaktionsprodukt wurde mit Methylenchlorid über Kieselgel säulenfiltriert, anschließend mit Methylcyclohexan heißfiltriert und mit Methylenchlorid/Petrolether (1:1) erneut über Kieselgel säulenfiltriert. Der nun farblose Feststoff wurde in Methylcyclohexan gelöst, heißfiltriert und durfte über 5 Tage bei  $-18^{\circ}\text{C}$  kristallisieren. Die Kristalle wurden an einem Hirschtrichter abfiltriert, mit wenig Petrolether gewaschen und in einem 250 mL-Schlenkkolben für mehrere Stunden am Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 2,04 g (4,87 mmol) eines farblosen Feststoffs, 53 %

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 7,67$  (s, 4 H, H-2, H-3), 7,65 (d, 2 H,  $^3J = 7,1$  Hz, H-10), 7,58 (d, 2 H,  $^3J = 8,4$  Hz, H-6), 7,52 (d, 2 H,  $^3J = 8,7$  Hz, H-7), 7,47 (t, 2 H,  $^3J = 7,4$  Hz, H-11), 7,37 (t, 1 H,  $^3J = 7,3$  Hz, H-12) 1,38–1,20 (m, 3H, H-13, C-H( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 1,12 (d, 18H,  $^3J = 7,1$  Hz, H-14,  $\text{CH}_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta = 140,8$  (1 C, arom. C), 140,4 (1 C, arom. C), 139,4 (1 C, arom. C), 139,1 (1 C, arom. C), 135,9 (2 C, C-6), 131,0 (1 C, arom. C), 129,0 (2 C, C-11), 127,7 (2 C, C-10), 127,5 (1 C, C-12), 127,4 (2 C, C-7), 127,2 (4C, C-2, C-3), 18,64 (3C, C-13, C-H( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>), 13,30 (6C, C-14, C-H( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>) ppm.

**IR (KBr-Pressling):** 3028 (w, C-H arom.), 2963 (w, C-H aliph.), 2942 (m, C-H aliph.), 2888 (m, C-H aliph.), 2865 (w, C-H aliph.), 1596 (w), 1475 (s), 1463 (w), 1389 (m), 1366 (w), 1239 (w), 1105 (w), 1090 (w), 1067 (w), 997 (m), 918 (w), 880 (m), 822 (s), 764 (s), 733 (m), 694 (m), 670 (m), 651 (m), 591 (s), 534 (m), 510 (w), 481 (w), 438 (w).

**MS (EI):**  $M/z = 418$  (48 %,  $\text{M}^+$ ), 375 (57 %,  $[\text{TP-S-Si-iPr}_2]^+$ ), 262 (88 %,  $[\text{TP-S}]^+$ ), 230 (100 %,  $[\text{TP}]^+$ ), 189 (3 %,  $[\text{S-TIPS}]^+$ ), 157 (2 %,  $[\text{TIPS}]^+$ ), 152 (11 %,  $[\text{BP}]^+$ ), 77 (3 %,  $[\text{Ph}]^+$ ).

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{SSi}$  (418,71 g/mol); berechnet: C 77,45 %, H 8,18 %, S 7,66 %; gefunden: C 77,59 %, H 7,94 %, S 6,59 %.

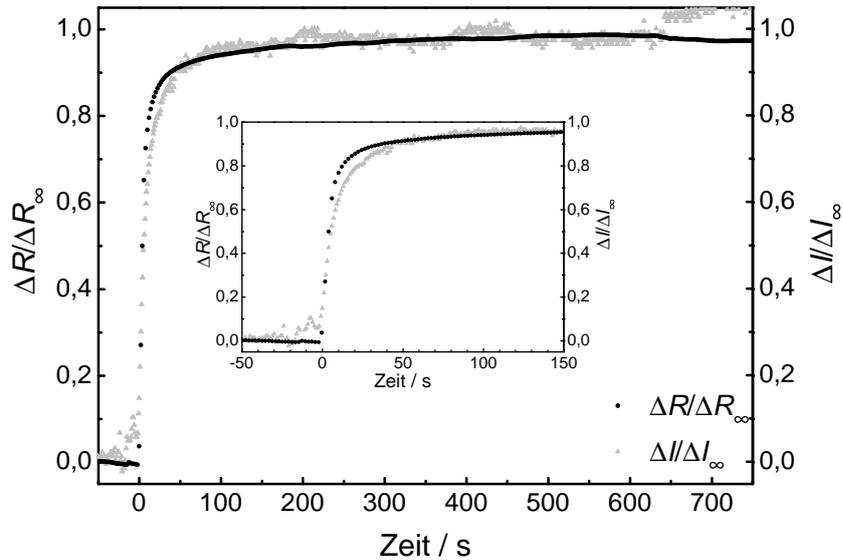


## 5. Ergebnisse und Diskussion

### 5.1. Charakterisierung des Sensorsystems

Die Proportionalität der Widerstandsänderung dünner Goldfilme mit der Menge an adsorbiertem Material auf der Oberfläche des Films ist eine Grundvoraussetzung, um die Schichtbildungskinetik von Organothiolen mit den in dieser Arbeit verwendeten Dünnschichtsensoren verfolgen zu können. Eine solche Proportionalität ist für vergleichbare Systeme bereits in der Literatur<sup>[68,69]</sup> beschrieben und sollte auch für die in dieser Arbeit verwendeten Sensoren verifiziert werden. Als Referenzmethode wurde die SPR-Spektroskopie bei festem Winkel gewählt, mit der die Verfolgung der SAM-Bildung *in situ*<sup>[228,247]</sup> auf dünnen Goldfilmen mit Dicken im Bereich von 40 bis 50 nm<sup>[278]</sup> möglich ist. Zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit der Signalstärken in Abhängigkeit von der Adsorption wurde die Widerstands- und die SPR-Messung gleichzeitig in derselben Flusszelle durchgeführt. Die damit einhergehende räumliche Enge erforderte ein gemeinsames Substrat für beide Methoden. Daher wurden für diese Experimente Widerstandssensoren mit 40 nm Goldschichtdicke anstatt der sonst üblichen 25–30 nm verwendet. Das Verhältnis von  $d/\lambda_0$  ist mit ca. 1,02 zwar minimal größer als 1, aber die Schichtdicke liegt weiterhin in einem Bereich, der durch die Streutheorie nach *Wißman*<sup>[65,66]</sup> abgedeckt wird, so dass die Ergebnisse übertragen werden können.

Die Abscheidung der SAM auf den zuvor durch H<sub>2</sub>-Plasma gereinigten Sensoren (s. Abschnitt 4.4.2) fand aus einer Lösung von HDT in Ethanol ( $c \approx 15 - 30 \mu\text{M}$ ) statt (s. Abschnitt 4.1.5). Zuvor wurde nach Abschnitt 4.6.1 aufgereinigtes Ethanol durch die Flusszelle geleitet, um den Grundwiderstand  $R_0$  und die Grundintensität  $I_0$  des SPR-Signals der unbelegten Oberfläche zu bestimmen. Zur Auswertung der maximal einstündigen Experimente wurden die Änderungen der Signale  $\Delta R$  und  $\Delta I$  zunächst auf den Grenzwert der Signaländerung  $\Delta R_\infty$  bzw.  $\Delta I_\infty$  normiert. Dieser wurde als der Grenzwert einer Exponentialfunktion definiert, die an den hinteren Kurvenbereich angepasst wurde (s. Abschnitt 4.2.1). Anschließend wurde für die Messungen ein gemeinsamer zeitlicher Nullpunkt definiert, so dass die Messkurven wie in Abb. 5.1 übereinander liegen.

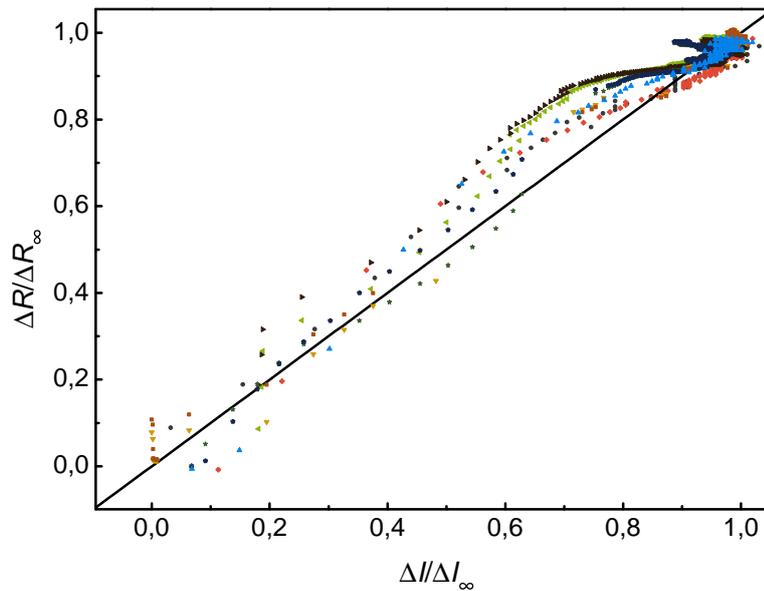


**Abbildung 5.1.:** Gemeinsame Auftragung des normierten Widerstandssignals  $\Delta R/\Delta R_\infty$  und des normierten SPR-Signals  $\Delta I/\Delta I_\infty$ , die gleichzeitig gemessen wurden. Bei 0, 200, 400 und 600 s sind kleinere Störungen des SPR-Signals zu beobachten. Bei 600 s wurde die Abscheidung beendet.

Durch den Wechsel von Ethanol auf die Abscheidungslösung startet die Adsorption. In [Abbildung 5.1](#) ist kurz vor dem gemeinsamen Anstieg beider Signale bei 0 s eine Störung des SPR-Signals zu beobachten. Diese findet sich in entgegengesetzter Richtung und mit deutlich kleinerer Intensität auch im Widerstandssignal. Solche Störungen treten auch im weiteren Signalverlauf bei 200, 400 und 600 s auf. Es ist unwahrscheinlich, dass sie durch Luftblasen hervorgerufen werden, obwohl das Eintreten von Luft in den Versuchsaufbau beim Wechsel der Lösung auch bei sorgfältigster Arbeitsweise kaum zu verhindern ist. Durch Luftblasen, die die Sensoroberfläche passieren, reißt das SPR-Signal ab und wird deutlich zu kleineren Intensitäten verschoben. Die geringe Signalanhebung wurde auch in anderen Experimenten beobachtet und tritt gehäuft an Zeitpunkten auf, an denen Lösungswechsel vorgenommen wurden. Es liegt daher nahe, dass sie durch Vibrationen hervorgerufen werden, die möglicherweise zu einer leichten zeitlich begrenzten Dejustage des Aufbaus führen. Da damit weniger Energie durch das Oberflächenplasmon aufgenommen wird, kühlt der Goldfilm minimal ab, was eine Erklärung für das zeitgleiche Auftreten der Störung im Widerstandssignal liefert.

Bei einer Signalstärke von 0,5 trennen sich die Signalverläufe. Das SPR-Signal steigt weniger steil an als das Widerstandssignal. Bei einer Signalstärke von 0,9 treffen sich die

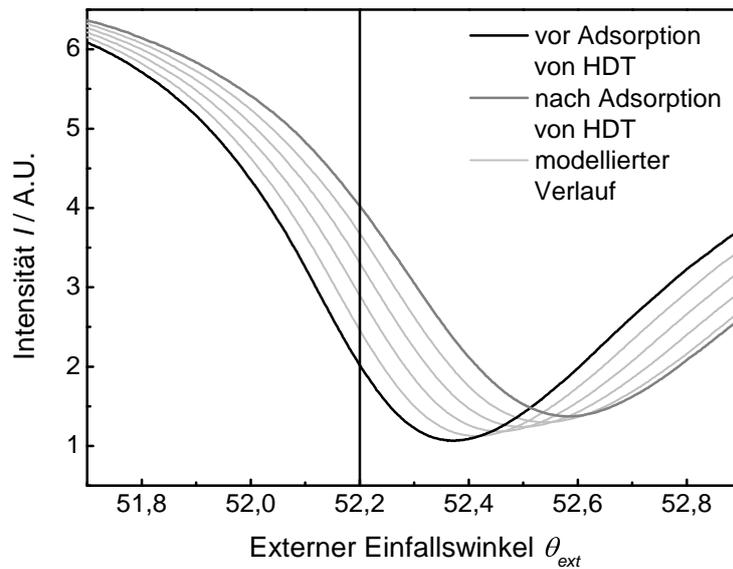
Kurven wieder, so dass das SPR-Signal kurzzeitig höher liegt als das Widerstandssignal. Es ändert seine Steigung anschließend deutlich schneller und kreuzt das Widerstandssignal erneut. Daraufhin ändert es seine Intensität während der Plateauphase kaum noch. Das Widerstandssignal hingegen steigt weiter an, läuft aber auch gegen einen Grenzwert. In der Auftragung des normierten Widerstands gegen die normierte SPR-Intensität in [Abbildung 5.2](#) zeigt sich, dass die deutlichste Abweichung zwischen den Kurven den Bereich zwischen 0,5 und 0,9 betrifft.



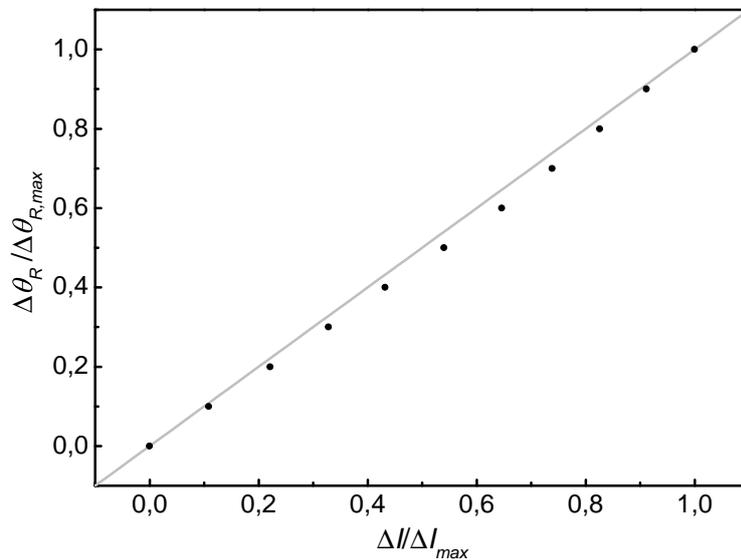
**Abbildung 5.2.:** Änderung des normierten Widerstandssignals  $\Delta R/\Delta R_\infty$  gegen das normierte SPR-Signal  $\Delta I/\Delta I_\infty$  für acht Experimente mit gleichzeitiger Aufnahme des Widerstands und der Reflexions-Intensität. Die in blau ( $\blacktriangle$ ) dargestellten Datenpunkte entstammen dem Experiment, dessen Zeitkurven in [Abb. 5.1](#) dargestellt sind.

In diesem Bereich, der im Verlauf des Experimentes nur ca. 50 s umfasst, zeigt sich in allen Experimenten ( $n = 9$ ) ein Bauch in Richtung des Widerstandssignals. Dennoch ist die Korrelation gut. Die Steigungen der Ausgleichsgeraden für alle Experimente liegen zwischen 0,98 und 1,01 mit Bestimmtheitsmaßen  $R^2 > 0,998$  und Standardabweichungen  $\sigma < 5 \cdot 10^{-3}$ .

Bei der Messung des SPR-Signals wurde nicht die Lage des Resonanzminimums, dessen Änderung der Schichtdicke und damit bei der Entstehung einer Monolage dem Bedeckungsgrad proportional ist, sondern die Intensität bei einem festen Winkel auf der linken Flanke des Resonanzminimums bestimmt. Der Bereich dieser Flanke, der den



**Abbildung 5.3.:** Zwischen den gemessenen Resonanzkurven vor und nach Belegung mit HDT sind in hellgrau vier Kurven mit dem normierten Resonanzwinkel bei  $\Delta\theta_R/\Delta\theta_{R,max} = 0,2, 0,4, 0,6$  und  $0,8$  gezeigt, deren Verlauf modelliert wurde. Die Kurven wurden unter der Annahme erzeugt, dass sich die Halbwertsbreite und die Tiefe des Resonanzminimums proportional mit dem Resonanzwinkel  $\theta_R$  ändert. Als vertikale Linie bei  $52,2^\circ$  ist der Winkel, bei dem die zu den Resonanzkurven gehörende zeitabhängige Messung durchgeführt wurde, eingezeichnet.



**Abbildung 5.4.:** Die Auftragung des normierten Resonanzwinkels  $\Delta\theta_R/\Delta\theta_{R,max}$  der modellierten Resonanzkurven gegen die normierte Intensität  $\Delta I/\Delta I_{max}$  bei  $52,2^\circ$  zeigt nur eine geringe Abweichung von der ersten Mediane, die in grau eingezeichnet ist.

gesetzten Winkel während der Messung überstreicht, kann nur genähert als linear betrachtet werden. Hinzu kommt, dass sich während der Monoschichtentstehung sowohl die Halbwertsbreite als auch die Tiefe des Resonanzminimums ändert, was sich auf die Steigung der Flanke auswirkt. Um die daraus resultierende Abweichung von der Proportionalität der Intensitätsänderung  $\Delta I$  mit der Änderung des Resonanzwinkels  $\Delta\theta_R$  abzuschätzen, wurde der Verlauf der Resonanzkurve während der Entstehung der Monoschicht unter der Annahme modelliert, dass sich die Halbwertsbreite und die Tiefe des Resonanzminimums proportional mit dem Resonanzwinkel ändern (s. Abb. 5.3). Als Start- und Endpunkt dienten Resonanzkurven, die vor und nach der Belegung eines Goldfilms mit HDT aufgenommen wurden. Den Resonanzkurven wurde die Intensität an dem Winkel entnommen, der auch für die zugehörige zeitabhängige Messung verwendet wurde. In Abbildung 5.4 ist die Änderung des Resonanzwinkels  $\Delta\theta_R/\Delta\theta_{R,max}$  gegen die Änderung der Intensität  $\Delta I/\Delta I_{max}$  aufgetragen, wobei beide Werte auf die jeweilige maximale Änderung normiert wurden. Die Abweichung von der Proportionalität zeigt sich in der Abweichung von der ersten Meridiane des Koordinatensystems. Sie ist nur gering und weist in die andere Richtung als die Abweichung zwischen  $\Delta R/\Delta R_\infty$  und  $\Delta I/\Delta I_\infty$ . Die Näherungen, die Flanke als linear und mit dem Resonanzwinkel parallel verschoben zu betrachten, können daher nicht als Erklärung für die Abweichung zwischen  $\Delta R/\Delta R_\infty$  und  $\Delta I/\Delta I_\infty$  herangezogen werden.

Auf der Suche nach der Ursache für die systematische Abweichung zwischen dem SPR- und dem Widerstandssignal wurde die Dicke  $d_2$  der HDT-SAM auf der Sensoroberfläche bestimmt. Dazu wurden die Resonanzminima, die vor und nach jeder zeitabhängigen Messung aufgenommen wurden, ausgewertet. Für das Vierschichtsystem aus Glas, Metallfilm, SAM und Ethanol mit den Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  und  $\epsilon_3$  ergibt sich  $d_2$  genähert nach:<sup>[280]</sup>

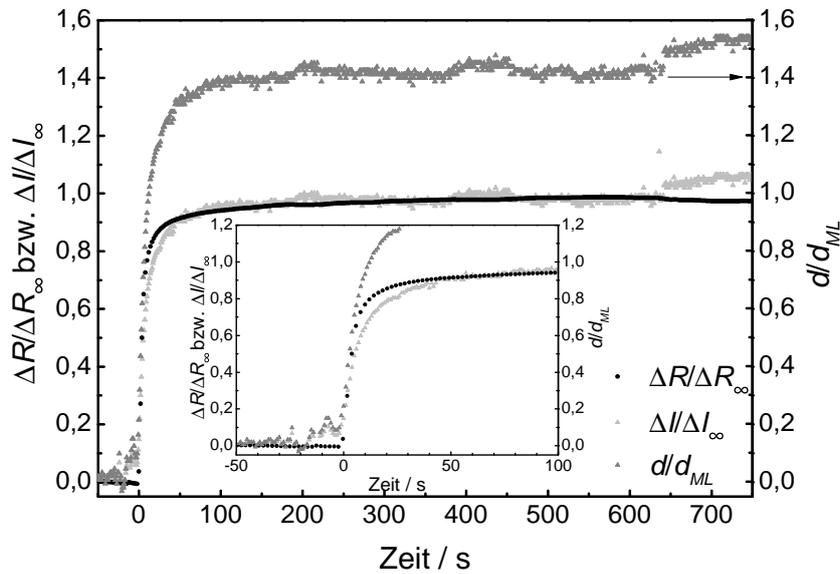
$$d_2 \approx \Delta \sin \theta_R \sqrt{\epsilon_0} \frac{\lambda}{2 \pi} \frac{\epsilon_2 (|\epsilon'_1| - \epsilon_3)^2}{(|\epsilon'_1| \epsilon_3)^{3/2} (\epsilon_2 - \epsilon_3)} \quad (5.1)$$

Für  $\epsilon_0$  wurde statt der Dielektrizitätskonstante des Prismas die des Objektträgers aus Kalk-Soda Glas von 2,295<sup>[333]</sup> verwendet, da dieser das dem Metall angrenzende Dielektrikum darstellt. Der Realteil der Dielektrizitätskonstante des Metallfilms  $\epsilon_1 = -20,86$ , der sich aus einer ca. 1,5 nm starken Chromschicht und einer ca. 40 nm starken Goldschicht zusammensetzt, wurde mit einem iterativen Verfahren nach *de Bruijn et al.*<sup>[345]</sup>

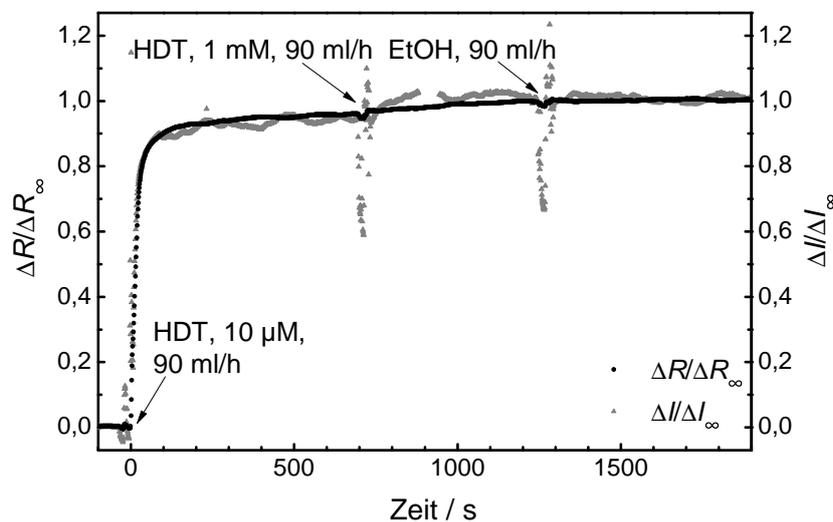
aus den Reflexionskurven abgeschätzt. Für  $\epsilon_2 = 2,13$  wurde angenommen, dass die Dielektrizitätskonstante der HDT-SAM der von leichtem Paraffin<sup>[346]</sup> entspricht. Mit  $\epsilon_3 = 1,84$  für Ethanol<sup>[347]</sup> als Lösungsmittel ergibt sich eine durchschnittliche Dicke der HDT-Schicht von  $2,9 \pm 0,4$  nm. Die Schicht ist damit dicker als eine vollständige HDT-Monolage, die  $2,0$  nm<sup>[6]</sup> hoch ist. Auch von *Peterlinz* und *Georgiadis*<sup>[228]</sup> wurde für die Adsorption von HDT auf Gold aus  $1$  mM Lösung durch SPR-Spektroskopie eine übermäßig große Schichtdicke von  $2,68$  nm gefunden, die sich durch Spülen auf  $1,92$  nm reduzieren ließ. Damit ist von einer physisorbierten Schicht oberhalb der SAM auszugehen, die von der SPR-Spektroskopie erfasst wird, aber den Widerstand der Dünnschichtsensoren nicht verändert. Mit Hilfe der durchschnittlichen Schichtdicke nach der Adsorption wurde das SPR-Signal in die auf die Schichtdicke der Monolage normierte relative Schichtdicke  $d/d_{ML}$  umgerechnet und in [Abbildung 5.5](#) zusammen mit den relativen Signalen aufgetragen. Das Widerstandssignal und die relative Schichtdicke verlaufen über die gesamte Phase der schnellen Adsorption gemeinsam. Erst mit dem raschen Absinken der Adsorptionsgeschwindigkeit trennen sich die Signale durch den Aufbau der physisorbierten Schicht.

Um sicherzustellen, dass die Signalverläufe unabhängig von der Konzentration der Analytlösung sind, wurde in einem ähnlichen Experiment die SAM zunächst aus einer  $10 \mu\text{M}$  Lösung abgeschieden. Nach dem Einsetzen der Plateauphase wurde eine  $1$  mM Lösung durch die Flusszelle geleitet. Das SPR-Signal, das in [Abbildung 5.6](#) zusammen mit dem Widerstandssignal aufgetragen ist, steigt dadurch stärker an als das Widerstandssignal. Durch einen erneuten Wechsel der durch die Flusszelle geleiteten Lösung auf reines Ethanol ist ein minimales Absinken des SPR-Signals zu beobachten, während das Widerstandssignal langsam weiter steigt.

Der überproportional große Anstieg des SPR-Signals nach der Einleitung der  $1$  mM Lösung ist ein weiterer Hinweis darauf, dass sich auf der chemisorbierten Schicht eine physisorbierte Schicht von HDT ablagert. Sobald reines Ethanol durch die Flusszelle geleitet wird, geht die physisorbierte Schicht anteilig in Lösung, was die Schichtdicke leicht senkt. Das Widerstandssignal wird durch das Physisorbat hingegen nicht beeinflusst. Durch den Übergang physisorbierter Moleküle in den chemisorbierten Zustand kann es allerdings weiter steigen, obwohl kein HDT mehr in der zugeführten Lösung vorhanden ist.



**Abbildung 5.5.:** Gemeinsame Auftragung des normierten Widerstandssignals  $\Delta R/\Delta R_\infty$  und des normierten SPR-Signals  $\Delta I/\Delta I_\infty$  mit der relativen Schichtdicke  $d/d_{ML}$ .



**Abbildung 5.6.:** Gemeinsame Auftragung des normierten Widerstandssignals  $\Delta R/\Delta R_\infty$  und des normierten SPR-Signals  $\Delta I/\Delta I_\infty$ . 750 s nach der Einleitung der HDT-Lösung wurde die Konzentration der Abscheidungslösung von  $10 \mu\text{M}$  auf  $1 \text{mM}$  erhöht. Weitere 500 s später wurde reines Ethanol (EtOH) durch die Flusszelle geleitet.

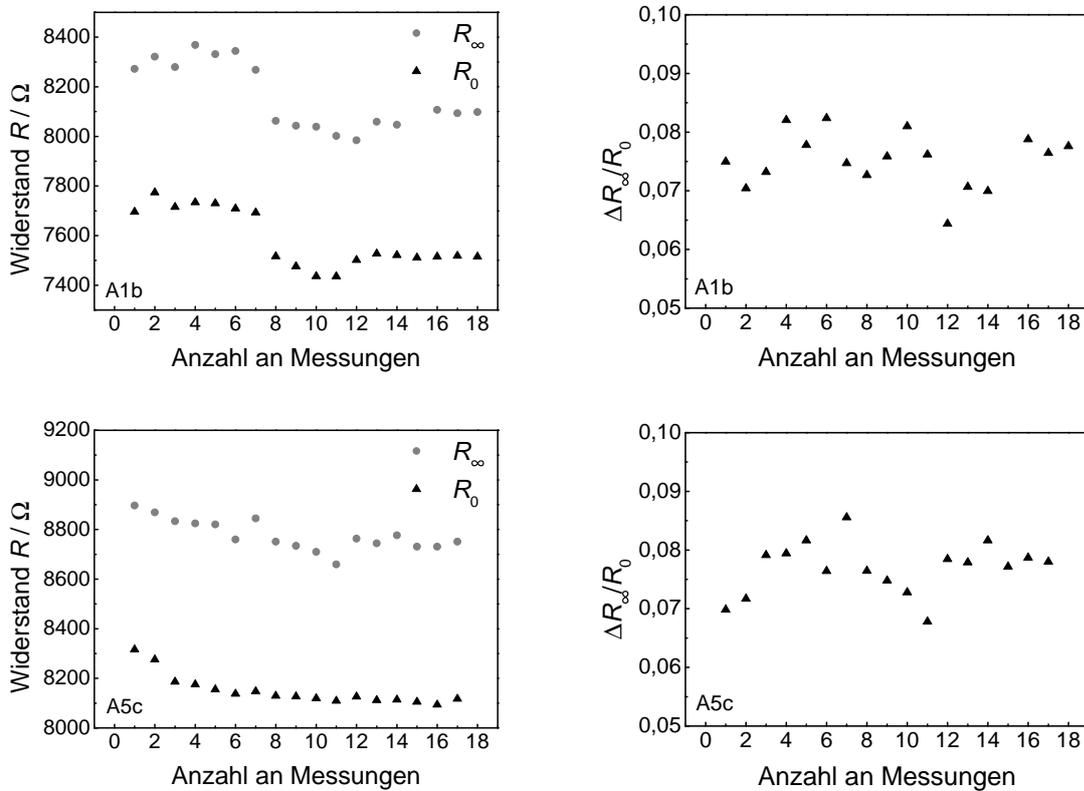
Die Abweichungen zwischen dem SPR- und dem Widerstandssignal können durch die physikalischen Prinzipien der Messungen erklärt werden. Obwohl das SPR-Signal als fehlerhaft betrachtet werden kann, bestätigt es das Widerstandssignal. Eine Abweichung in der Proportionalität zwischen dem Widerstandssignal und dem Bedeckungsgrad bei Bedeckungsgraden  $> 0,5$  kann nicht ganz ausgeschlossen werden, wird aber aufgrund der Ergebnisse von *K. Raiber*<sup>[69]</sup> (s. S. 98, Abb. 3.13) als unwahrscheinlich betrachtet. Allerdings zeigt die Widerstandsmessung in den vorgestellten Experimenten eine deutliche Überlegenheit gegenüber der in situ SPR-Messung bei fixem Winkel. Sie ist weniger störanfällig und wird nicht durch physisorbierte Schichten beeinträchtigt. Hinzu kommt ein deutlich besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis und sie ist nicht an die Abscheidung innerhalb einer Flusszelle gebunden. Der letzte Punkt ist vor allem für kinetische Messungen von Interesse, da bei geringen Konzentrationen die Quasikonstanz der Adsorptivkonzentration nur in einem genügend großen Reservoir gewährleistet werden kann.

## 5.2. Einfluss der Adsorbatstruktur auf die Widerstandsänderung

### 5.2.1. Normierung der Signalstärken

Die absolute Signalstärke  $\Delta R_\infty = R_\infty - R_0$  ist die Differenz des Grenzwiderstands  $R_\infty$  bei vollständig belegter und des Grundwiderstands  $R_0$  bei unbelegter Oberfläche. Sie steigt nach *Fuchs*,<sup>[63]</sup> *Sondheimer*<sup>[64]</sup> und *Wißmann*<sup>[66]</sup> mit  $R_0$ , der Oberflächenrauigkeit, der Größe der Oberfläche, dem Bedeckungsgrad sowie der Bindungsstärke zu einem Adsorbat und sinkt mit wachsender Schichtdicke des Goldfilms.  $R_0$  und  $R_\infty$  ändern sich erfahrungsgemäß mit jedem Reinigungs- und Messzyklus, wobei der Widerstand üblicherweise exponentiell absinkt. Die Differenz ändert sich hingegen bei gleicher Struktur der SAM kaum, auch wenn sich der Widerstand nicht ideal verhält. Dies ist in Abbildung 5.7 anhand von zwei Sensoren gezeigt, mit denen die Abscheidung verschieden langer Alkanthiolate mit Kettenlängen zwischen 12 und 33 C-Atomen (s. Anhang, Tab. A.1) untersucht wurde. Das Absinken des Widerstands mit zunehmender Zahl an Messungen kann mit einer Rekristallisation des Films im Wasserstoffplasma, das zur Reinigung der Sensoren verwendet wurde, erklärt werden. Es kommt auf diese Weise zu

einer Verminderung an Stoßzentren<sup>[69]</sup> durch eine Vergrößerung des Korndurchmessers  $b$ , die sich laut *Wißmann*<sup>[66]</sup> auf den korngrenzenabhängigen Teil des Widerstands  $\rho_g$  auswirkt, nicht aber auf den oberflächenabhängigen Anteil  $\rho_b$ , der sich durch Adsorption ändert. Durch Bezug auf den Grundwiderstand erhält man die relative Signalstärke  $\Delta R_\infty/R_0$ , die in den rechten Graphen von Abbildung 5.7 aufgetragen und unabhängig von den geometrischen Eigenschaften wie Breite und Länge der Leiterbahn des Sensors ist.



**Abbildung 5.7.:** Grenzwiderstand  $R_\infty$  und Grundwiderstand  $R_0$  (links), sowie relative Signalstärke  $\Delta R_\infty/R_0$  (rechts) von zwei Widerstandssensoren (obere Reihe: Sensor A1b; untere Reihe: Sensor A5c) mit fortschreitender Zahl an Messungen der Adsorption verschiedener Alkanthiole mit vorhergehenden Reinigungszyklen.

Da die Signalstärke aber auch von der Goldschichtdicke und Oberflächenbeschaffenheit abhängt, die herstellungsbedingt leichten Schwankungen unterliegen, ist sie eine für jeden Sensor und jede Oberflächenbeschichtung charakteristische Größe. Zum Vergleich der Ergebnisse, die mit verschiedenen Sensoren erhalten wurden, bedarf es damit einer Normierung. Als solche wird die durchschnittliche Signalstärke von HDT

$\langle(\Delta R_\infty/R_0)_{HDT}\rangle$  herangezogen, also von einer SAM, die auf Gold gut untersucht ist. Sie wurde für jeden Sensor vor Messungen mit anderen Thiolen aus mindestens zwei Messungen mit HDT bestimmt. Sofern die Signalstärke nur von der Oberflächendichte der SAM abhängt und unabhängig von der Natur des angebondenen Thiolats ist, ist die auf HDT normierte, relative Signalstärke B

$$B = \frac{\Delta R_\infty/R_0}{\langle(\Delta R_\infty/R_0)_{HDT}\rangle} \quad (5.2)$$

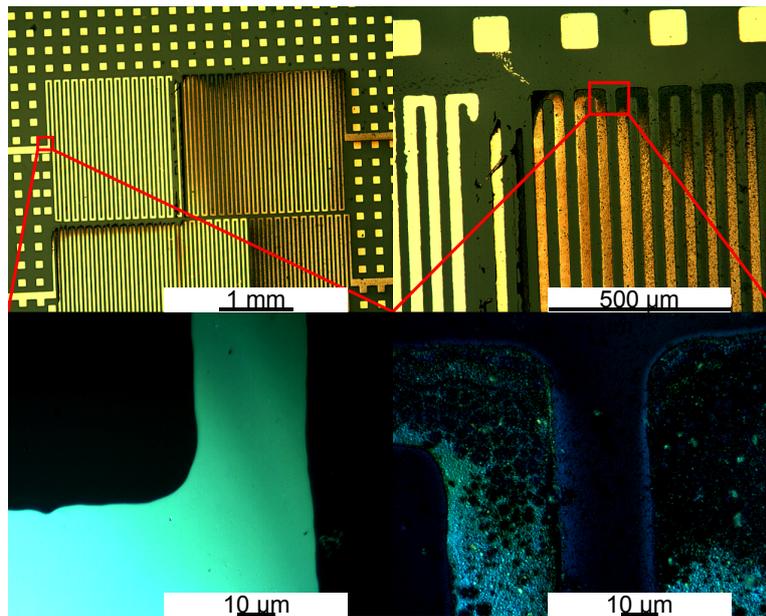
der auf HDT normierten Oberflächendichte einer SAM äquivalent.

### 5.2.2. Vergleich von in situ- und ex situ-Methode

Am sichersten bestimmen lässt sich die Signalstärke anhand von in situ-Messungen, also durch die direkte Verfolgung des Widerstandssignals während der Abscheidung oberflächenaktiver Verbindungen. Nach der Temperierung des dünnen Goldfilms in einer analytfreien Umgebung wird der Sensor in die Abscheidungslösung getaucht und verbleibt dort, bis die Messkurve in eine Sättigung gelaufen ist. Die Messung kann in großen Intervallschritten von 5 s erfolgen, so dass alle Sensoren eines Arrays gleichzeitig angesteuert werden können. Diese Methode erfordert je Sensorarray ein leeres und ein mit Analytlösung gefülltes Gefäß. Damit ist die Anzahl an Messungen im gegebenen Messaufbau mit sieben Messgefäßen auf drei Sensorarrays, also maximal zwölf Sensoren, in 24 oder 48 Stunden je nach Adsorptionsgeschwindigkeit beschränkt.

In verschiedenen studentischen Arbeiten<sup>[348,349]</sup> kam es zur Schädigung einzelner Sensoren während der in situ-Messung. Mikroskopische Aufnahmen eines solchen geschädigten Sensors sind in Abbildung 5.8 gezeigt.

Stellenweise hatte sich die Goldschicht von der Glasunterlage abgelöst. Sie erscheint an den Grenzen zu diesen Stellen nicht dünner, sondern weggefaltet oder in Flocken heruntergefallen. Damit ist die Auflösung der Goldschicht, wie sie durch Chloridionen in der Lösung hervorgerufen wird,<sup>[329,350]</sup> ausgeschlossen. Es verbleiben als Ursachen die Auflösung der Chromschicht, also das Unterätzen des Goldfilms, oder ein Haftungsproblem des Metallfilms. Letzteres würde aber bedeuten, dass diese Art der Schädigung



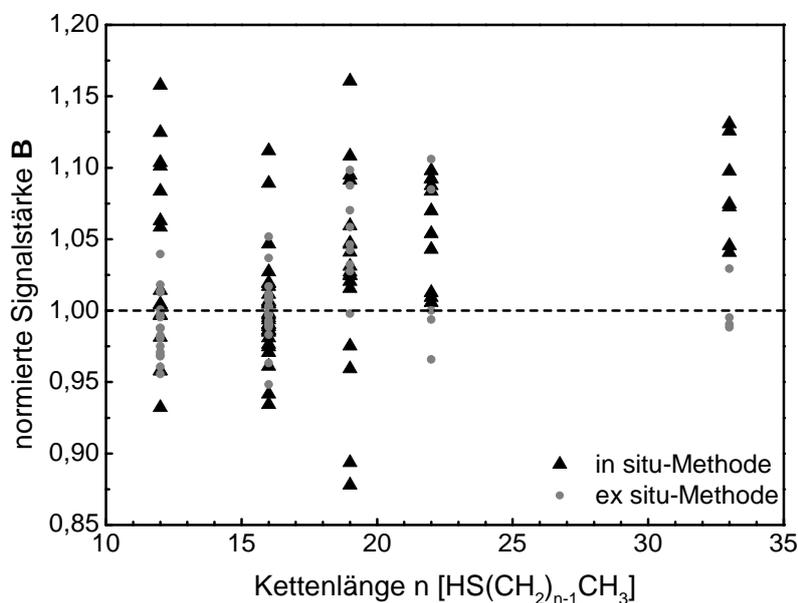
**Abbildung 5.8.:** Mikroskopische Aufnahmen eines während einer in situ-Messung geschädigten Sensors. Oben: Aufnahmen des sensorisch aktiven Bereichs in unterschiedlicher Vergrößerung. Links liegen die Kontaktpads der Sensoren, rechts liegt der gemeinsame Masseanschluss. Unten: Aufnahmen des linken und des rechten Bereichs im polarisierten Auflicht.

auch ohne die Bestromung des Sensors erfolgt, was jedoch nie beobachtet wurde. Aufnahmen von Sensorarrays vor einer solchen Schädigung existieren nicht, weshalb nicht geklärt werden konnte, welche Art von Defekt die Schädigung hervorruft.

Nachdem die Leiterbahn durchtrennt ist, handelt es sich bei den Resten der Leiterbahn um zwei gegensätzlich geladene Elektroden. Immer wenn der entsprechende Kanal für die Messung geschlossen wird, lädt sich die Seite des Massekontakts auf  $+7,1\text{ V}$ <sup>[351]</sup> auf. Dieses Potential reicht aus, um sowohl  $\text{Au}^0$  zu  $\text{Au}^{3+}$  ( $E^\circ = +1,498\text{ V}$  in saurer Lösung<sup>[90]</sup>) als auch das in der Lösung enthaltene Thiol zum Disulfid ( $E^\circ < +1\text{ V}$ <sup>[90,352]</sup>) zu oxidieren. Beide Reaktionsprodukte können sich auf der Elektrode als Feststoff ablagern. In den mikroskopischen Aufnahmen wirkt die Leiterbahn mit dem Präzipitat dunkel und löchrig. Im polarisierten Licht (Abb. 5.8, unten rechts) ist jedoch gut zu erkennen, dass die Goldschicht an diesen Stellen noch intakt, aber mit einer kristallinen Schicht bedeckt ist. Zum Vergleich ist links nebenstehend ein Teil der unbeschädigten Leiterbahn abgebildet.

Die Abscheidung der Monoschichten findet bei der ex situ-Methode außerhalb des

Messaufbaus statt. Die oben geschilderte Art der Sensorschädigung kann damit nicht auftreten, da die Sensoren nicht bestromt werden, während sie sich in einer Lösung befinden. Es können also auch qualitativ minderwertige Sensoren verwendet werden, ohne die Ergebnisse zu beeinflussen. Die Abscheidung wird zu einem Zeitpunkt gestoppt, zu dem eine nahezu vollständige Abscheidung erwartet wird. Nur die Widerstände vor und nach der Belegung werden im Messaufbau bei konstanter Temperatur bestimmt, was jeweils ca. 1 Stunde in Anspruch nimmt. Im Unterschied zur in situ-Messung wird also nicht der Grenzwiderstand  $R_\infty$  bestimmt, weshalb in diesem Zusammenhang von  $R_{max}$  gesprochen werden soll.  $R_{max}$  ist etwas kleiner zu erwarten als  $R_\infty$ , woraus im Vergleich eine erniedrigte Signalstärke resultiert. Dieser Einfluss geht mit der Normierung verloren, sofern die Signalstärke von HDT auf gleiche Weise bestimmt wird und die Abscheidungszeit ausreichend lang gewählt wird, um im Falle von HDT und dem zu untersuchenden Molekül eine nahezu vollständig ausgeprägte SAM zu erhalten. Damit werden die Ergebnisse beider Methoden vergleichbar, wie in Abbildung 5.9 für eine Reihe langkettiger Alkanthiolat-SAMs gezeigt wird.



**Abbildung 5.9.:** Die Signaländerung durch Alkanthiolat-SAMs wurde sowohl mit der in situ-Methode, als auch mit der ex situ-Methode untersucht.<sup>[348,353]</sup> Im Mittel unterscheiden sich die für B gefundenen Werte nicht, so dass die in situ- und die ex situ-Methode vergleichbare Ergebnisse liefern.

Verglichen mit der in situ-Messung lässt sich der Durchsatz an Messungen verdrei- bis vervierfachen. Gleichzeitig sinkt die Standardabweichung von  $B$  im Durchschnitt von 0,05 auf 0,03. Während bei der in situ-Messung leichte Schwankungen in der Eintauchtiefe der Sensoren zu einer erhöhten Streuung der Daten führen, fällt diese Fehlerquelle für die ex situ-Messung weg, da immer der vollständige Sensor und damit dieselbe Fläche in die Abscheidungslösung gegeben wird. Die ex situ-Messung bietet zudem die Möglichkeit unter Schutzgas zu arbeiten. Damit kann auch der Einfluss luftempfindlicher Thiole auf das Widerstandsverhalten der Goldsubstrate untersucht werden, ohne dass Schwierigkeiten durch Oxidation und daraus resultierende Präzipitatbildung auftreten.

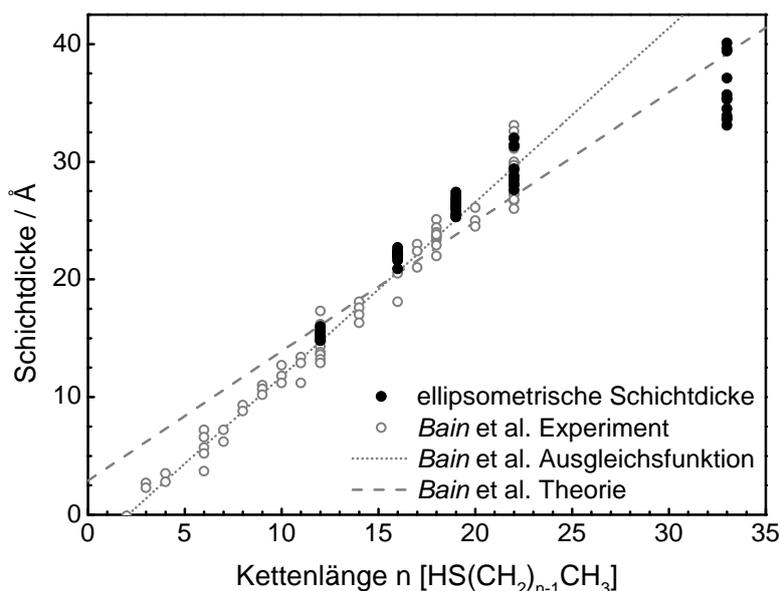
### 5.2.3. Signalstärken von Alkanthiolat-SAMs

Die Bindungsstärke der Schwefel-Gold-Bindung, beziehungsweise die Elektronendichteverteilung, die sich in dieser Bindung verbirgt und für die Widerstandsänderung verantwortlich ist, wird nach der Molekülorbitaltheorie durch den organischen Rest beeinflusst.<sup>[354]</sup> Sofern sich die Elektronik verschiedener Reste nur unwesentlich voneinander unterscheidet, ist von einem gleichen Einfluss auf die S-Au-Bindung auszugehen. Die Verhältnisse der Signalstärken rein aliphatischer Thiolat-SAMs sollten damit mit den Verhältnissen ihrer Oberflächenbedeckung übereinstimmen.

Diese Hypothese wurde für Alkanthiole mit Kettenlängen zwischen 12 und 33 C-Atomen überprüft. Die Schichten von Dodecanthiol (C12SH), Hexadecanthiol (HDT) und Nonadecanthiol (C19SH) wurden über 24 h aus 0,1 mM ethanolischer Lösung bei Raumtemperatur abgeschieden. Die Abscheidungsdauer von Docosanthiol (C22SH) und Trtriacontanthiol (C33SH) wurde aufgrund der langsameren Schichtbildungskinetik auf 48 h verlängert.

Für alle vorhandenen Kettenlängen wurden zusätzlich ellipsometrische Schichtdickenbestimmungen durchgeführt. Die SAMs wurden auf Goldschichten mit 200 nm Stärke auf Si(100) parallel zu den Widerstandsmessungen abgeschieden. In Abbildung 5.10 sind die erhaltenen Schichtdicken zusammen mit den von *Bain et al.*<sup>[6]</sup> experimentell gefundenen Schichtdicken samt der zugehörigen Ausgleichsfunktion und den theoretischen Schichtdicken dargestellt. Die theoretischen Werte basieren auf der Annahme

von all-trans konfigurierten Alkylketten, die bei einem Kippwinkel von  $30^\circ$  über die Thiolatgruppe an die Oberfläche gebunden sind.

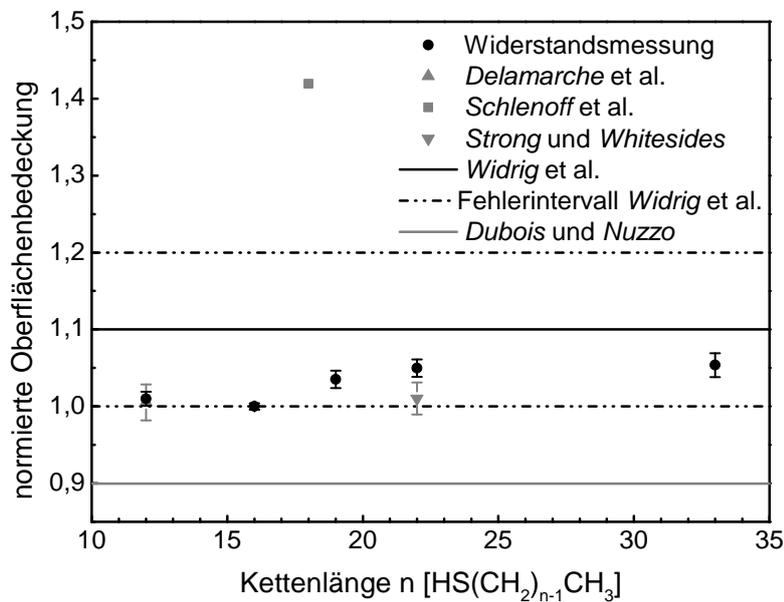


**Abbildung 5.10.:** Ellipsometrische Schichtdicken von Alkanthiolat-SAMs ( $n = 1,45$ ) mit unterschiedlichen Kettenlängen.<sup>[348,353]</sup> Zum Vergleich sind die von *Bain et al.*<sup>[6]</sup> gefundenen experimentellen Schichtdicken angegeben. Die gepunktete Linie ist eine lineare Ausgleichsfunktion der Daten von *Bain et al.* und soll das Auge leiten. Die gestrichelte Linie zeigt die von den Autoren theoretisch erwarteten Schichtdicken der vollständigen SAM bei all-trans-Konformation und  $30^\circ$  Verkippung der Ketten gegen die Oberflächennormale.

Die gefundenen Schichtdicken stimmen gut mit den Literaturwerten überein. Nur die Schichtdicke der Tritriacontanthiolat-SAM ist niedriger als nach den experimentellen Werten von *Bain et al.* zu erwarten. Sie entspricht aber der theoretischen Schichtdicke. Es ist also davon auszugehen, dass unter den gegebenen Versuchsbedingungen dicht gepackte SAMs ausgebildet werden, die eine einheitliche Oberflächenbedeckung aufweisen.

In [Abbildung 5.11](#) sind die zu HDT relativen Oberflächenbedeckungen  $B$  nach Gleichung (5.2) gegen die Kettenlänge aufgetragen. Die Werte von  $B$  weichen nur wenig voneinander ab, was mit der Hypothese der Abhängigkeit der Signalstärke von der

Oberflächendichte und der Stärke der Schwefel-Gold-Bindung im Einklang steht. Unter der Annahme, dass eine HDT-SAM die theoretische Oberflächenbedeckung von  $7,68 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ <sup>[22,118–120]</sup> aufweist, lassen sich die erhaltenen Ergebnisse mit Literaturwerten vergleichen. Die Übereinstimmung mit Daten, die durch Isotopenmarkierung mit  $^{35}\text{S}$  von *Schlenoff et al.*<sup>[76]</sup> und mit  $^3\text{H}$  von *Dubois und Nuzzo*<sup>[17]</sup> erhalten wurden, ist mäßig. Der von *Schlenoff* angegebene Wert ist allerdings nicht um die Oberflächenrauigkeit korrigiert und sollte damit deutlich größer ausfallen als für eine glatte Oberfläche zu erwarten ist. Inwieweit der von *Dubois und Nuzzo* publizierte Wert korrigiert ist, wurde in der Quelle nicht erwähnt.



**Abbildung 5.11.:** Widerstandssignalstärken von Alkanthiolat-SAMs normiert auf die sensorspezifische Widerstandssignalstärke von HDT und Angabe des Standardfehlers.<sup>[348,353]</sup> Zum Vergleich sind Literaturdaten für die Oberflächenbedeckung, normiert auf die theoretische maximale Oberflächenbedeckung der Alkanthiolate von  $7,68 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ <sup>[22,118–120]</sup> von *Strong und Whitesides* (TEM),<sup>[119]</sup> *Delamarche et al.* (STM),<sup>[114]</sup> *Schlenoff et al.* ( $^{35}\text{S}$ -Markierung),<sup>[76]</sup> *Widrig et al.* (STM)<sup>[22]</sup> und *Dubois und Nuzzo* ( $^3\text{H}$ -Markierung)<sup>[17]</sup> angegeben.

Mit Daten, die aus direkten Oberflächenmessungen, also durch STM-Messungen von *Delamarche et al.*<sup>[114]</sup> und *Widrig et al.*<sup>[22]</sup> sowie aus TEM-Aufnahmen von *Strong und Whitesides*<sup>[119]</sup> erhalten wurden, ist die Übereinstimmung hingegen sehr gut. Auch

die Standardabweichungen liegen in einem vergleichbaren Bereich. Die Methode der normierten Signalstärken ist damit prinzipiell geeignet, um unabhängig von der Oberflächenrauigkeit die Oberflächenbedeckung selbst-anordnender Monoschichten in einer Güte zu bestimmen, die der mittels TEM und STM erreichten Güte vergleichbar ist. Eingeschränkt wird die Methode durch das physikalische Messprinzip. Der Widerstandsanstieg basiert auf Stößen der Leitungselektronen mit Stoßzentren an der Oberfläche, die durch die Adsorbat-Substrat-Bindung entstehen. Die Signalstärke hängt daher nicht nur von der Anzahl, sondern auch vom Stoßquerschnitt der Stoßzentren ab. Letzterer wird durch die Elektronik der Bindung beeinflusst. Die Methode kann also nur angewendet werden, wenn die Oberflächenbedeckung einer SAM mit einer vergleichbaren Bindungsstärke und der gleichen Bindungsgeometrie zur Oberfläche bekannt ist, die als Referenz dienen kann.

### 5.2.4. Signalstärken weiterer aliphatischer SAMs

Die Methode der normierten Signalstärken wurde angewendet, um die relative Oberflächendichte von SAMs ausgehend von 1-Adamantanthiol (AdaSH) und 11-Mercaptoundecyl-hexaethylenglycol (HSC11EG6OH) zu bestimmen. Die Abscheidung wurde wie die Abscheidung der Alkanthiole über 24 h, allerdings aus 1 mM ethanolischer Lösung, durchgeführt. Für die Abscheidung wurde die in situ-Methode angewendet.

Die Oligoethylenglycol-terminierte SAM zeigt einen B-Wert von  $1,00 \pm 0,03$ .<sup>[355]</sup> Die Packungsdichte entspricht damit der Packungsdichte einer HDT-SAM, wie es die ellipsometrischen Messungen von *Pale-Grosdemange et al.*<sup>[184]</sup> und die IRRA-Spektren von *Vanderah et al.*<sup>[185]</sup> nahe legen.

AdaSH ruft eine deutlich geringere normierte Signalstärke von  $B = 0,651 \pm 0,006$  hervor,<sup>[336]</sup> wie es aufgrund des größeren Moleküldurchmessers zu erwarten ist. Die theoretisch zu erwartende maximale Oberflächendichte der SAM liegt allerdings nur bei  $(4,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ .<sup>[199]</sup> Durch Bezug auf die theoretische Oberflächendichte der Alkanthiolat-SAMs ergibt sich daraus eine zu erwartende normierte Signalstärke von  $B = 0,53 \pm 0,01$ . Diese liegt, vergleicht man mit den Abweichungen der Alkanthiolat-SAMs, deutlich niedriger als der gefundene Wert. Auch experimentelle Daten, die durch reduktive Desorption von Adamantan-terminierten SAMs gewonnen wurden, liegen mit

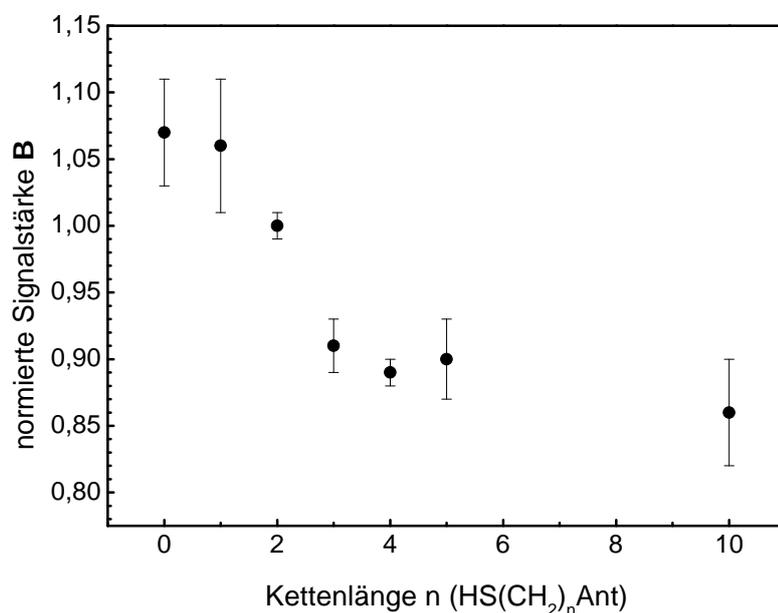
relativen Oberflächendichten zwischen 0,52 und 0,60<sup>[197,198,200]</sup> unterhalb des durch Widerstandsänderung bestimmten Wertes. Die Abweichung ließe sich durch leichte Verunreinigungen der SAM mit Alkanthiolaten erklären, die eine stabilere SAM bilden und damit auch mit gebundenen Adamantanthiolaten austauschen.<sup>[198]</sup> Die sehr geringe Standardabweichung der Daten zeigt allerdings eine gute Reproduzierbarkeit, die bei vorliegenden Verunreinigungen gerade nicht zu erwarten ist. Mögliche Erklärungen wären, dass die Schwefel-Gold-Bindung durch den Sitz des Schwefels am Brückenkopf oder durch einen anderen Bindungsmodus beeinflusst wird. Letzteres bedeutet zum Beispiel die Bindung eines Adsorbats über ein Adatom beim AdaSH, verglichen mit der Bindung von zwei Adsorbaten über ein Adatom beim HDT. Weiteren Aufschluss könnte die Bestimmung der normierten Signalstärke von 1-Adamantanmethanthiol, das auf der Goldoberfläche die gleiche Elementarzelle zeigt wie AdaSH, bringen.<sup>[194]</sup>

### 5.2.5. Signalstärken von SAMs mit aromatischen Kopfgruppen

Neben den bis jetzt vorgestellten aliphatischen SAMs wurden auch aromatische SAMs mit Triptycen-, Anthracen- und Terphenylkopfgruppen untersucht. Die Oberflächendichte des Triptycenthiols auf einer Goldoberfläche ist aufgrund des höheren sterischen Anspruchs noch geringer als die des Adamantanthiols. Die maximale Oberflächendichte sollte der des carboxylterminierten Triptycenthiols mit  $1,93 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ <sup>[208]</sup> entsprechen. Das sind nur 25 % der Oberflächendichte einer Alkanthiolat-SAM. Der vor der Untersuchung des Moleküls erwartete B-Wert war daher entsprechend klein, zumal sich nach *Zhang et al.*<sup>[68]</sup> aromatische Kopfgruppen eher negativ auf die Signalstärke auswirken. Es stellte sich jedoch heraus, dass das Maximum der Adsorptionskurve dasjenige von HDT sogar übersteigt und  $B = 1,098 \pm 0,006$  beträgt,<sup>[336]</sup> also das 4,4-fache des nach der Oberflächendichte erwarteten Wertes. Die Adsorption verläuft sehr langsam, weshalb die SAM über 4 Tage aus 1 mM ethanolischer Lösung abgeschieden wurde. Verunreinigungen durch Reste an Alkanthiolen hätten sich deutlich schneller abgeschieden und sind somit auszuschließen. Die Substanz selbst lag in hoher Reinheit in Form eines grobkristallinen gelblichen Feststoffs vor. Auch eine Degeneration des Sensors kommt nicht in Frage, da das Ergebnis mit demselben Sensor 3-mal reproduziert werden konnte. Es muss sich also um einen Effekt des  $\pi$ -Systems auf die Substrat-Adsorbat-Bindung handeln, der sich anders verhält als von *Zhang et al.* erwartet.

Eine nähere Betrachtung der Arbeit von *Zhang et al.*<sup>[68]</sup> ergab für Thiophenol und 2-Mercaptopyridin, die mit HDT verglichen wurden, normierte Signalstärken von 0,6 und 0,8. Diese Ergebnisse wurden von den Autoren unter der Annahme interpretiert, dass die Bedeckungsgrade aller drei Moleküle übereinstimmen, was aus dem Verhalten von biphenylbasierten SAMs<sup>[356]</sup> abgeleitet wurde. Allerdings zeigen experimentelle Untersuchungen an Thiophenol, dass dieses nur 50–70 % der Oberflächendichte von HDT aufweist.<sup>[38,151,153]</sup> Für 2-Mercaptopyridin wurde eine vergleichbare relative Oberflächendichte von 61 % gefunden.<sup>[357]</sup> Bis auf eine sind diese Veröffentlichungen erst nach der Arbeit von *Zhang et al.* entstanden und waren den Autoren daher nicht bekannt. Normierte Signalstärke und relative Oberflächenbedeckung stimmen damit für Thiophenol überein, während der Pyridinrest B positiv beeinflusst. Die Streuung der Leitungselektronen an der Grenzfläche wird demnach durch aromatische Gruppen verstärkt und nicht abgeschwächt, was auf einen vergrößerten Stoßquerschnitt schließen lässt. Dieser hängt mit dem Orbitalüberlapp bzw. der durch die Bindung zwischen dem Metall und dem organischen Adsorbat bis zum *Fermi*-Niveau neu geschaffenen Zustandsdichte zusammen. Die Zustandsdichte wird größer, wenn das  $\pi$ -System eines aromatischen Adsorbats an der Bindung beteiligt ist.<sup>[358]</sup> Damit es effektiv in das Metall einkoppeln kann, muss die Ankergruppe, also in diesem Fall das Schwefelatom, nahe am Aromaten liegen, so dass es mit einem Teil seiner Atomorbitale an dem entsprechenden Molekülorbital beteiligt ist. Durch eine Alkylkette zwischen Ankergruppe und aromatischem Rest kann das  $\pi$ -System hingegen von der Oberfläche entkoppelt werden.<sup>[14,354]</sup>

Daraus ergab sich die Frage, welche Zahl an Methylengruppen für die Entkopplung zwischen  $\pi$ -System und Goldoberfläche notwendig ist. Um diese Frage zu klären, wurde die Widerstandsänderung durch Schichten von Anthracen-2-thiolat (Ant-0) und einer Reihe von Anthracen-2-alkanthiolaten (Ant-n) mit Alkylkettenlängen n zwischen einer und zehn Methyleneinheiten untersucht.<sup>[349]</sup> Die Schichten wurden aufgrund der schlechten Löslichkeit in Ethanol aus gesättigten Lösungen der Thiole abgeschieden. Die Abscheidung wurde unter Schutzgas außerhalb des Messaufbaus über 20 h bei Raumtemperatur durchgeführt. In Abbildung 5.12 zeigt sich deutlich, dass B bis zu einer Kettenlänge von drei Methyleneinheiten abnimmt und anschließend ein Plateau erreicht. Die leichten Schwankungen der Signalstärken von Ant-3 bis Ant-5 liegen im Bereich von 2 % und damit innerhalb des Messfehlers. Ein ausgeprägter odd-even-Effekt wird also nicht beobachtet, was mit dem Ergebnis von *Dauselt et al.*<sup>[179]</sup> konsistent ist. Ant-10 zeigt



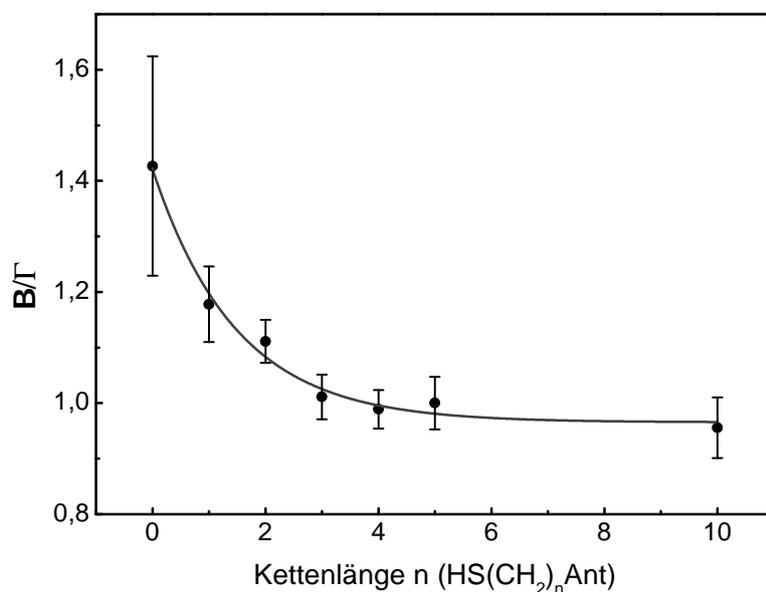
**Abbildung 5.12.:** Signalstärken von Anthracenthioleat-SAMs normiert auf die Signalstärke von HDT.<sup>[349]</sup>

eine etwas geringere Signalstärke, was auf eine geringere Ordnung und Schichtbildungsgeschwindigkeit aufgrund der längeren Alkylkette zurückgeführt werden kann.

Mit Erreichen des Plateaus in B ändert sich die elektronische Struktur der Bindung nicht mehr, woraus folgt, dass das  $\pi$ -System dann von der Oberfläche entkoppelt ist. Aus der normierten Signalstärke von durchschnittlich 0,90 ergibt sich eine Oberflächendichte der Anthracen-2-alkanthioleate von  $6,9 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ .<sup>[349]</sup> Diese stimmt sehr gut mit dem von Dauselt et al. bestimmten Flächenbedarf von  $24 \text{ \AA}^2$  pro Molekül<sup>[179]</sup> ( $6,9 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ ) überein.

Die Einführung einer Methylengruppe zwischen der Ankergruppe und dem Anthracenrest sollte eine deutliche Änderung der elektronischen Struktur der Bindung hervorrufen. Dennoch ändert sich B kaum. Dieses Verhalten ist auf die geringe Belegungsdichte des Ant-0, verglichen mit seinen alkylfunktionalisierten Derivaten, von  $5,79 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ <sup>[180]</sup> zurückzuführen. Um ein Maß für den Einfluss des  $\pi$ -Systems auf die Bindung zu bekommen, muss die normierte Signalstärke B auf die über die theoretische maximale Oberflächenbedeckung der Alkanthioleate ( $7,68 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$ <sup>[22,118-120]</sup>)

normierte Oberflächendichte  $\Gamma$  von 0,754 für Ant-0 und 0,9 für Ant- $n$  ( $n = 2-10$ ) der jeweiligen SAM bezogen werden (s. Abb. 5.13).

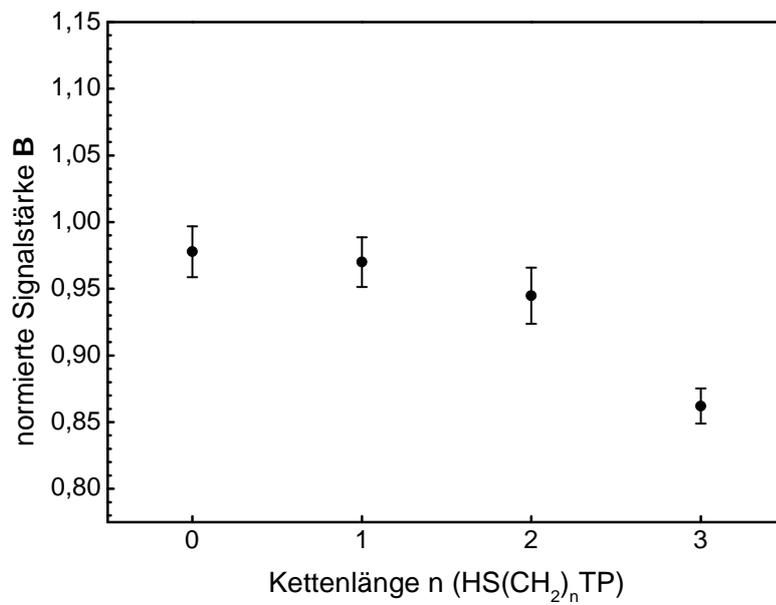


**Abbildung 5.13.:** Der Quotient aus der normierten Signalstärke  $B$  und der relativen Oberflächendichte  $\Gamma$  nimmt mit zunehmender Anzahl an Methylenheiten ab. Die Linie dient der optischen Führung.

$B/\Gamma$  zeigt die Vergrößerung des Stoßquerschnittes der Gold-Schwefel-Bindung durch das  $\pi$ -System des Anthracenrests. Das bedeutet, dass das  $\pi$ -System deutlich besser in die Goldoberfläche einkoppelt, wenn es wie beim Ant-0 auf die Ankerfunktion ausgedehnt ist. Mit jeder Methylengruppe wird das  $\pi$ -System weiter entkoppelt und der Einfluss auf die Bindung nimmt exponentiell ab. Bei einer Alkylkettenlänge von mehr als 2 Methylenheiten kann der Einfluss des Aromaten als vernachlässigbar angesehen werden.

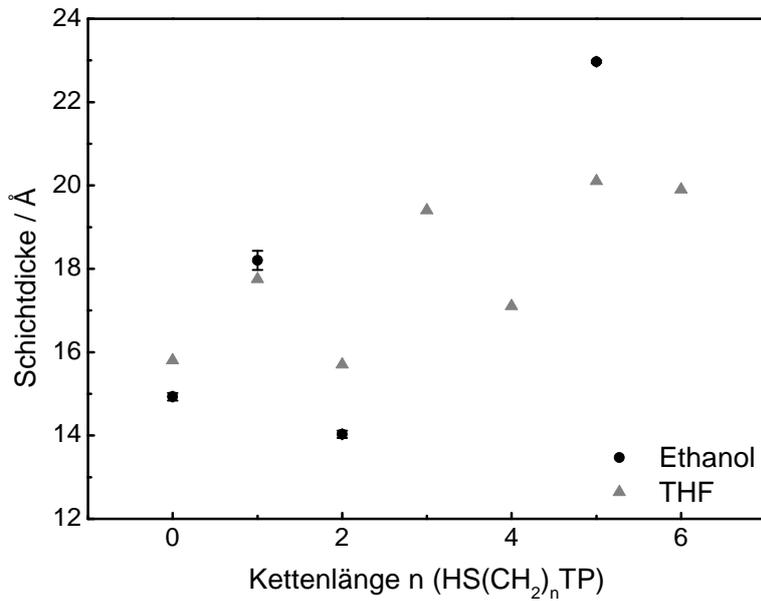
Sofern es sich um ein allgemeines Prinzip handelt, dass ein aromatisches System in einer SAM, dessen  $\pi$ -System sich bis auf die Ankergruppe erstreckt, den Stoßquerschnitt der Bindung für die Leitungselektronen eines dünnen Metallfilms erhöht, sollte ein analoges Verhalten auch für Schichten von  $p$ -Terphenyl-4-alkanthiolaten (TP $n$ ) zutreffen. Sie wurden mit Alkylkettenlängen von  $n = 1-3$  zusammen mit dem  $p$ -Terphenyl-4-thiolat (TP0) untersucht<sup>[359]</sup> und analog den anthracenterminierten SAMs abgeschieden. Wie

in Abb. 5.14 gezeigt, fallen die normierten Signalstärken mit zunehmender Kettenlänge monoton ab. Sie folgen damit dem Trend, der zuvor schon bei den anthracenterminierten SAMs beobachtet wurde.

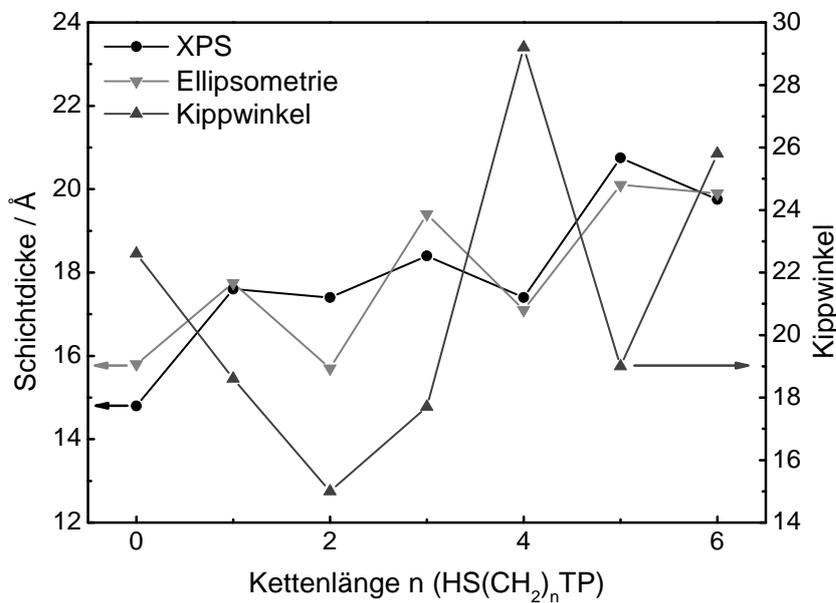


**Abbildung 5.14.:** Signalstärken von *p*-Terphenyl-4-alkanthiolat-SAMs normiert auf die Signalstärke von HDT.<sup>[359]</sup>

Nach den Ergebnissen von *Shaporenko et al.*<sup>[174]</sup> (s. Abschnitt 2.1.5) zeigen die TP<sub>n</sub>-SAMs einen ausgeprägten odd-even-Effekt ihrer Oberflächendichte. Die Vertreter dieser Substanzklasse mit ungerader Alkylkettenlänge sind um 25 % dichter gepackt als die mit gerader Alkylkettenlänge.<sup>[175]</sup> Daher ist für die TP<sub>2</sub>-SAM eine deutlich niedrigere normierte Signalstärke zu erwarten als sie im Verhältnis zu den TP<sub>n</sub>-SAMs mit ungerader Alkylkettenlänge gefunden wurde. Da die Schichten von *Shaporenko et al.* aus THF und nicht wie in dieser Arbeit aus Ethanol abgeschieden wurden, wurde für eine kleine Auswahl der Moleküle die Schichtdicke nach der Abscheidung aus Ethanol ellipsometrisch bestimmt, um die Möglichkeit eines Lösungsmittelleffekts zu überprüfen. Wie in Abbildung 5.15 gezeigt, konnten die Ergebnisse der Ellipsometrie von *Shaporenko et al.* reproduziert werden, was gegen einen Lösungsmittelleffekt spricht.



**Abbildung 5.15.:** Ellipsometrische Schichtdicken von Terphenylalkanthiolat-SAMs ( $n = 1,55$ ) nach der Abscheidung aus THF von *Shaporenko et al.*<sup>[174]</sup> und aus Ethanol.<sup>[359]</sup>



**Abbildung 5.16.:** Ellipsometrisch und per XPS bestimmte Schichtdicken sowie Kippwinkel der Terphenyleinheit von *p*-Terphenyl-4-alkanthiolat-SAMs nach der Abscheidung aus THF. Alle Daten entstammen einer Veröffentlichung von *Shaporenko et al.*<sup>[174]</sup>

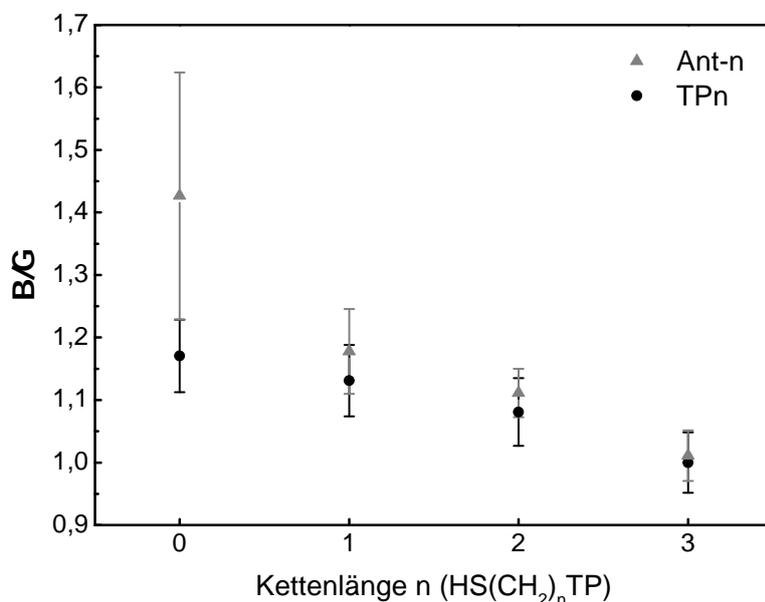
Die Ergebnisse der Ellipsometrie widersprechen allerdings nicht nur scheinbar den Widerstandsmessungen, sondern auch den von *Shaporenko* et al. zusätzlich durchgeführten Schichtdickenbestimmungen durch XPS und den Kippwinkeln der Terphenyleinheit, die in Abbildung 5.16 wiedergegeben sind. Demnach nimmt TP2 auf der Goldoberfläche eine wesentlich dichtere Packung ein als die anderen *p*-Terphenyl-4-alkanthiolate mit gerader Alkylkettenlänge. Dies entspricht auch den Ergebnissen einer STM-Studie von *Azzam* et al.,<sup>[175]</sup> wonach TP2, das bei Raumtemperatur abgeschieden wurde, die gleiche Elementarzelle bildet wie die ungeradzahigen Vertreter der Reihe. TP1 bis TP3 bilden folglich SAMs mit der gleichen Oberflächendichte wie eine HDT-SAM.<sup>[175]</sup> Die Struktur der TP0-SAM zeigt eine um 7 % geringere Oberflächendichte.<sup>[24]</sup> Diese Werte sind jedoch idealisiert, da sie auf STM-Aufnahmen beruhen. Sie berücksichtigen damit weder die aus dem Versatz von Oberfläche und Adsorbat stammenden Fehlreihen, noch die fehlende Ordnung bei Raumtemperatur abgeschiedener SAMs, die sich bei TP1-SAMs in einer hohen Defektdichte bemerkbar macht<sup>[175]</sup> und für TP0-SAMs die Aufnahme von Beugungsmustern<sup>[360]</sup> nicht erlaubt.

Die tatsächliche Oberflächendichte der SAMs könnte aus den Schichtdickenbestimmungen abgeschätzt werden. Allerdings ist unklar, wie mit der Schichtdicke der TP2-SAM umgegangen werden soll. Da die im Vergleich zu TP1 und TP3 sehr niedrige Schichtdicke in unterschiedlichen Arbeitsgruppen, aus verschiedenen Lösungsmitteln abgeschieden und mit zwei Methoden gemessen, reproduziert werden konnte, ist es unwahrscheinlich, dass es sich um einen Messfehler handelt. Entsprechendes gilt allerdings auch für die idealisierte Oberflächendichte. Die Diskrepanz zwischen diesen Ergebnissen könnte durch eine Oberflächenkonformation der TP2-Moleküle erklärt werden, die nicht dem gängigen Schema bezüglich der all-trans konfigurierten Alkylkette entspricht. Über die genaue Konformation der Alkylkette liegen jedoch keine Daten vor, so dass die Schichtdicke zumindest für TP2 nicht auswertbar ist.

Eine Alternative besteht darin, die Oberflächendichte der terphenylterminierten SAMs aus den von *Shaporenko* et al. bestimmten Kippwinkeln  $\alpha$  der Terphenyleinheit abzuschätzen. Diese sind Durchschnittswerte und ergeben mit der Länge  $l$  des Terphenyl-Restes eine mittlere Dicke  $d_{TP} = \cos \alpha l$  der Terphenylschicht, die in linearem Zusammenhang mit der Oberflächendichte steht. Daraus folgt, dass  $\cos \alpha$  direkt proportional zur Oberflächendichte und damit auch zu  $\Gamma$  ist. Ein kleiner Nachteil dieser Methode ist der große Fehler, der Kippwinkelbestimmungen aus XPS-Daten üblicherweise anhaftet.

Anders als für die Ant-n-SAMs stehen keine Widerstandsdaten für TPn-SAMs mit mehr als drei Methylenheiten zur Verfügung, so dass der Beginn eines Plateaus der Signalstärke nicht bekannt ist. Die Berechnung der Zustandsdichte der höchsten besetzten  $\pi$ -Zustände am *p*-Biphenyl-4-hexanthiolat von Heimel et al.<sup>[171]</sup> zeigt allerdings, dass sich das  $\pi$ -System des aromatischen Rests nicht über mehr als zwei Methylenheiten der Alkylkette erstreckt. Es wird daher angenommen, dass der Einfluss des aromatischen Teils auf die Gold-Schwefel-Bindung wie bei den anthracenterminierten SAMs nach der Einführung von drei Methylenheiten vernachlässigbar ist. Dann gilt für die TP3-SAM  $B = \Gamma$ . In Relation zu diesem Bezugspunkt lassen sich aus den Kippwinkeln die auf HDT normierten Oberflächendichten  $\Gamma$  der anderen untersuchten SAMs abschätzen, was zumindest eine qualitative Aussage über den Einfluss des aromatischen Systems auf die Bindung zur Oberfläche erlaubt.

Der Quotient  $B/\Gamma$  der Terphenylderivate ist in Abbildung 5.17 zusammen mit den Daten der Anthracenderivate bis  $n = 3$  aus Abb. 5.13 aufgetragen. Der Einfluss des  $\pi$ -Systems auf die Adsorbat-Substrat-Bindung nimmt auch hier mit der Alkylkettenlänge ab, ist aber für das Terphenylsystem insgesamt geringer als für das Anthracensystem.



**Abbildung 5.17.:** Einfluss des  $\pi$ -Systems auf die Gold-Schwefel-Bindung für anthracen- und terphenylterminierte SAMs mit unterschiedlich langer Alkylkette.

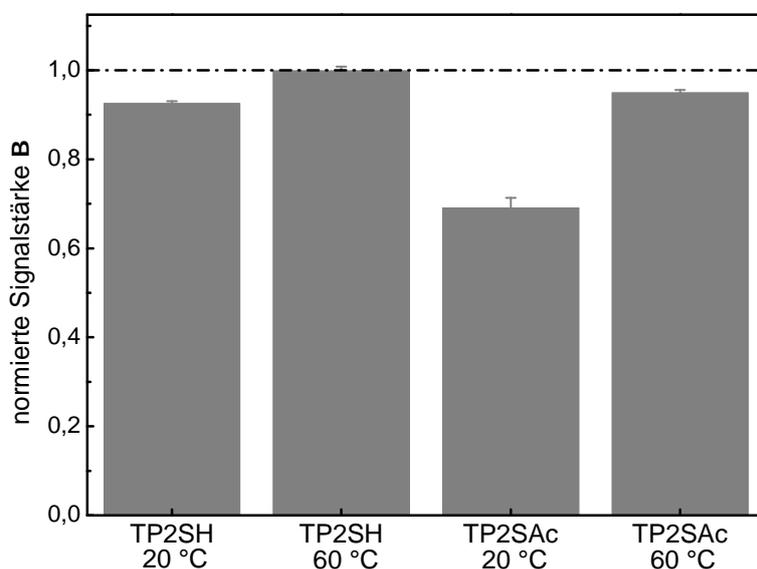
Beide Systeme unterscheiden sich im Abstand zwischen ihrem höchsten besetzten und ihrem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (highest occupied molecular orbital, HOMO; lowest unoccupied molecular orbital, LUMO), der mit dem Grad der Konjugation und der Größe des  $\pi$ -Systems abnimmt. Kong et al.<sup>[178]</sup> geben für TP3SH und Ant-3SH HOMO-LUMO-Abstände von 4,0 eV und 3,2 eV an, die UV-vis Spektren entnommen wurden. DFT-Rechnungen von Heimel et al. an Biphenylalkanthiolen zufolge erstreckt sich das HOMO auf einen Teil der Alkylkette und bei weniger als zwei Methylen-einheiten auch bis zum Schwefelatom.<sup>[171]</sup> Die Widerstandsänderung wird bei weniger als drei Methylen-einheiten in der Alkylkette durch den aromatischen Rest beeinflusst. Diese Beeinflussung scheint mit dem Grad der Konjugation des  $\pi$ -Systems zu steigen. Es ist naheliegend, dass sich das HOMO an der Substrat-Adsorbat-Bindung beteiligt. Wie das  $\pi$ -System den Stoßquerschnitt an der Bindungsstelle beeinflusst, ist nach der derzeitigen Literaturlage unbekannt. Möglich ist eine Beeinflussung der Stärke der Substrat-Adsorbat-Bindung. Ein entsprechender Zusammenhang wurde für die Adsorption von CO an Übergangsmetallen der ersten Periode gefunden. Wißmann berichtet von einer Korrelation zwischen  $d(\Delta\rho)$  und der Adsorptionswärme  $\Delta U$ .<sup>[65]</sup> Vergleichbare experimentelle Daten, z. B. in Form von Chemisorptionsenthalpien, um diesen Zusammenhang auch für die untersuchten Thiolat-SAMs nachzuweisen, liegen nur für die Alkanthiolat-SAMs auf Gold<sup>[101]</sup> vor.

### 5.2.6. Variation von Adsorptiv und Temperatur bei der Abscheidung von *p*-Terphenyl-4-ethanthiolat-SAMs

Während *p*-Terphenyl-4-ethanthiolat (TP2) bei Raumtemperatur eine SAM ausbildet, deren Oberflächendichte so hoch beziehungsweise höher ist als bei den Terphenylderivaten mit ungerader Alkylkettenlänge, wurde in STM-Experimenten beobachtet, dass es bei 60 °C in die aufgeweitete ( $5\sqrt{3} \times 3$ )-Struktur der geradzahligen Terphenylalkanthiolate übergeht.<sup>[175]</sup> Nach diesen Ergebnissen von Azzam et al. scheint eine Aktivierungsbarriere vorhanden zu sein, die verhindert, dass die idealen Bindungswinkel der Alkylkette eingenommen werden, die der Erklärung des odd-even-Effektes zugrunde liegen. Diese Barriere liegt möglicherweise anders, wenn die Schichtbildung nicht vom Thiol (TP2SH), sondern vom Thioacetat (TP2SAc) ausgehend erfolgt. Statt der S-H-Bindung muss der Thioester gespalten werden. Dies ändert zwar nicht die energetische

Lage des Produktes, aber durch den veränderten Mechanismus den Übergangszustand und damit die Aktivierungsbarriere der Reaktion.

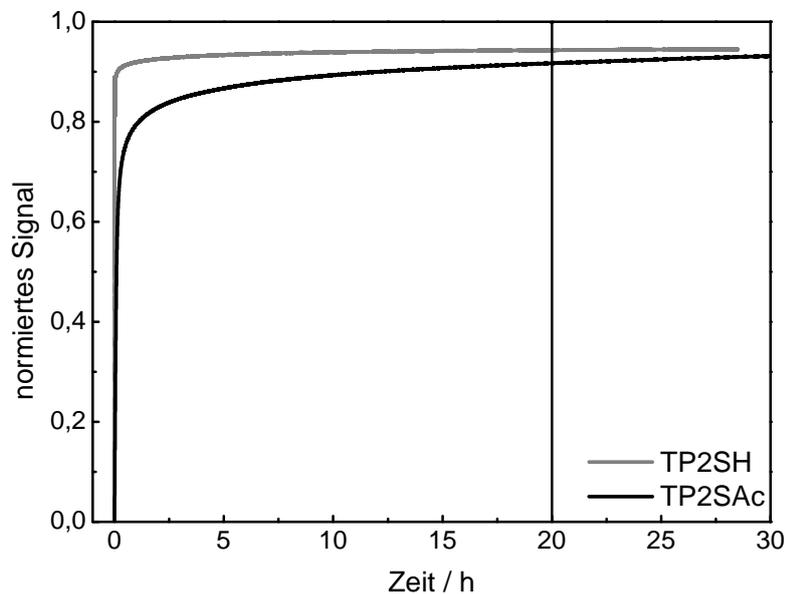
Um diese Fragestellung näher zu untersuchen, wurden mit TP2SAc-Molekülen SAMs auf Gold abgeschieden und mit analogen SAMs, die aus der Abscheidung von TP2SH gewonnen wurden, verglichen. Die Abscheidung der SAMs erfolgte über 20 h aus 0,2 mM ethanolischer Lösung des Thiols und des Thioacetats bei Raumtemperatur und bei 60 °C (s. Abbildung 5.18).



**Abbildung 5.18.:** Auf HDT normierte Signalstärken von *p*-Terphenyl-4-ethanthiolat-SAMs in Abhängigkeit von der Abscheidungstemperatur und dem angebotenen Adsorptiv.

Die jeweils geringeren Oberflächendichten, die ausgehend vom Thioacetat erreicht werden, sind eine Folge der Reaktionskinetik. Wie in Abbildung 5.19 gezeigt, verläuft die Abscheidung ausgehend vom Thioacetat langsamer als ausgehend vom Thiol. Bei einer gleichen Abscheidungszeit von 20 h, die im Graphen durch eine senkrechten Linie angegeben ist, wird folglich nicht der gleiche Bedeckungsgrad erreicht.

Bei 20 °C ist die Entstehung der TP2-SAM in keinem der Experimente nach 20 h abgeschlossen. Die höchste gemessene Oberflächendichte wurde durch die Abscheidung von



**Abbildung 5.19.:** Zeitlicher Verlauf der *p*-Terphenyl-4-ethanthiolatabscheidung auf Gold bei 20°C ausgehend vom Thiol und vom Thioacetat aus ca. 0,4 mM ethanolischer Lösung. Die Widerstandssignale wurden auf die maximale Sprunghöhe von HDT normiert. Das Ende der ex situ-Abscheidung wurde durch eine senkrechte Linie bei 20 h markiert.

TP2SH bei 60°C erreicht. Ausgehend vom Verstärkungsfaktor für TP2 von  $1,08 \pm 0,05$ , der im vorhergehenden Abschnitt bestimmt wurde, liegt die relative Oberflächendichte bei  $92 \pm 5\%$  einer Alkanthiolat-SAM. Wenn davon ausgegangen wird, dass die ideale Oberflächendichte, die der einer Alkanthiolat-SAM entspricht, durch Fehlreihen und Defekte herabgesetzt ist, ist das ein realistischer Wert für eine nahezu vollständig abgeschiedene SAM mit  $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur. Durch die Temperaturerhöhung wird die Oberflächenkonzentration folglich erhöht, und nicht, wie von *Azzam et al.* gefunden, gesenkt. Klassisch kann das durch den *Arrhenius*'schen Ansatz und die daraus folgende Beschleunigung der Reaktion mit Erhöhung der Temperatur erklärt werden. Dies gilt sowohl für die Abscheidung ausgehend vom Thiol als auch vom Thioacetat. Demnach konnten die Ergebnisse von *Azzam et al.*<sup>[175]</sup> bezüglich der mit dem Thiol hergestellten SAMs auf der makroskopischen Ebene nicht reproduziert werden.

## 5.3. Die Bildungskinetik selbst-anordnender Monoschichten

### 5.3.1. Messaufbau für in situ-Messungen mit Diaphragma

Für kinetische Messungen ist eine möglichst gute Bestimmung des Startpunkts des Reaktionsverlaufs von Bedeutung für die weitere Auswertung der Ergebnisse. Dies betrifft sowohl den Zeitpunkt, an dem die Reaktion startet, als auch die Signalstärke zu diesem Zeitpunkt. Letztere sinkt zu Beginn einer Widerstandsmessung ab, da die Sensorarrays während der Reinigung im Wasserstoffplasma leicht erwärmt werden und vor dem Start der Adsorption auf die Temperatur der Analytlösung abkühlen. Um diese Temperierphase möglichst kurz zu halten und keine Spritzer beim Eintauchen zu erzeugen, wurde die Unterkante der Sensorarrays in früheren Messungen direkt nach dem Einsetzen in den Messaufbau in Kontakt mit der Oberfläche der Analytlösung gebracht. Durch dieses Vorgehen kam es allerdings zu einem sehr langsamen Ansteigen ( $1 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ s}^{-1}$ ) des Widerstandssignals nach durchschnittlich 1250 s, der auf eine Präadsorption, also eine Adsorption von Analytmolekülen vor dem eigentlichen Beginn der Adsorptionsphase, aus der Gasphase hindeutet. Um das Auftreten der Präadsorption zu verhindern, wurde eine Apparatur entworfen, die den Gasraum über der Analytlösung von dem Gasraum, in dem das Sensorarray thermisch äquilibrieren kann, durch ein Diaphragma aus Aluminiumfolie trennt (s. Abschnitt 4.1.3).

Die Präadsorption konnte durch dieses Vorgehen nicht vollständig vermieden werden, was vermutlich auf geringste Verunreinigungen des Messaufbaus mit Analyten aus vorhergehenden Messungen zurückzuführen ist. Allerdings konnte die Zeit bis zum Wiederanstieg des Widerstands auf durchschnittlich 2300 s, also um das 1,8-fache, verlängert werden. Zudem ergaben Versuche mit HDT,<sup>[336]</sup> dass  $\Delta R_{\infty}$  um 6 % gesteigert werden konnte, was eine wirksame Verringerung der Präadsorption zeigt.

Dem entgegen stehen ein erhöhter präparativer Aufwand und die Gefahr einer Beschädigung der Sensoren beim Durchstoßen des Diaphragmas. Der Messaufbau mit Diaphragma wurde daher nur für kinetische Messungen an HDT, AdaSH und TP2SH verwendet, die verglichen mit TP2SAc leicht in die Gasphase übergehen.

## 5.3.2. Die Konzentrationsabhängigkeit der Adsorption

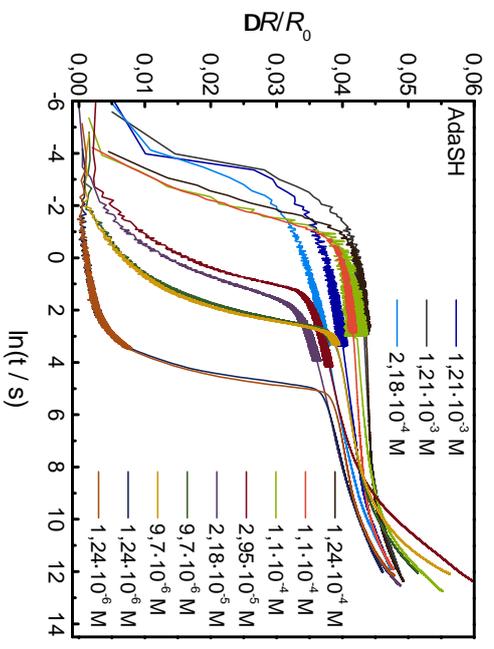
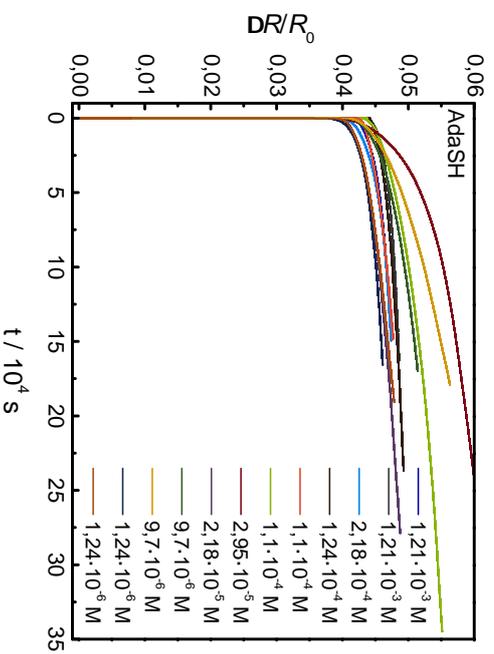
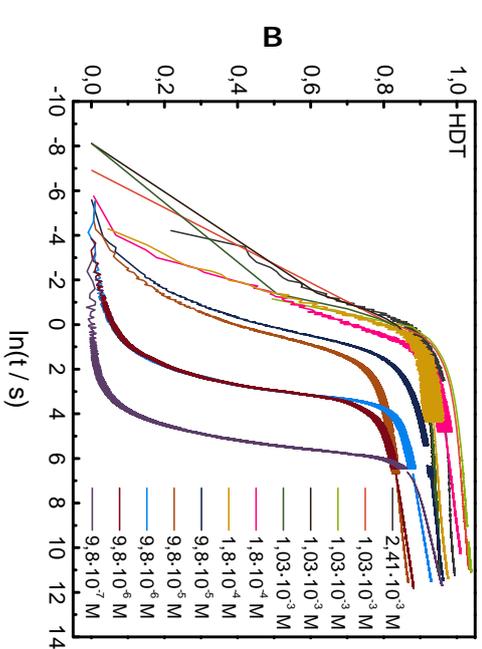
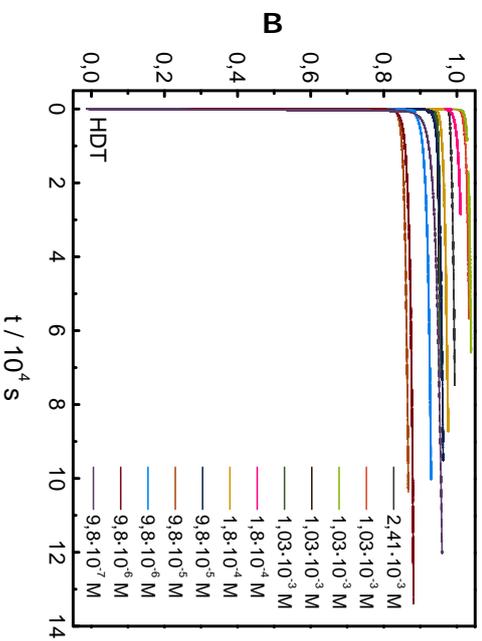
### Überblick über die Adsorptionskurven

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Adsorption von AdaSH, TP2SH und TP2SAc an Goldoberflächen in einem Bereich zwischen  $1 \mu\text{M}$  und  $1 \text{mM}$  bei  $20^\circ\text{C}$  konzentrationsabhängig verfolgt. Der Großteil der konzentrationsabhängigen Adsorptionskurven von HDT wurde in der vorhergehenden Diplomarbeit<sup>[350]</sup> aufgenommen. Diese Kurven wurden in die Auswertung erneut einbezogen.

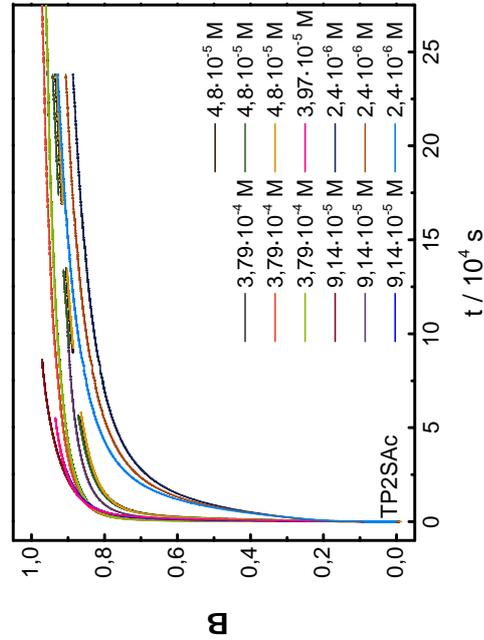
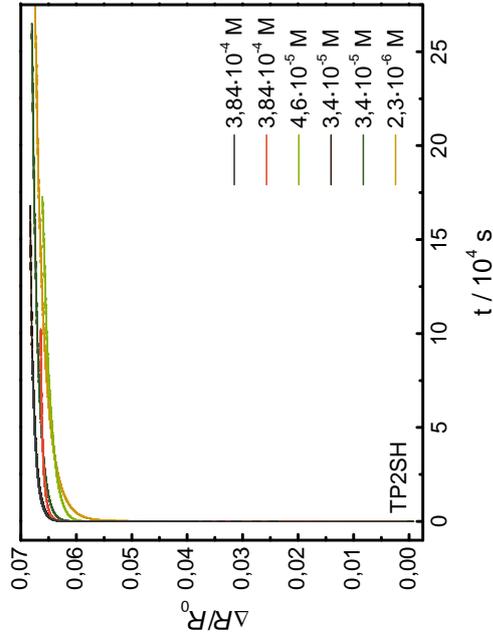
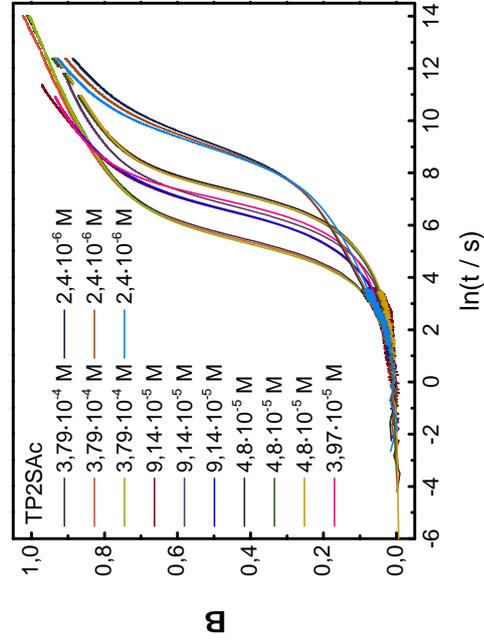
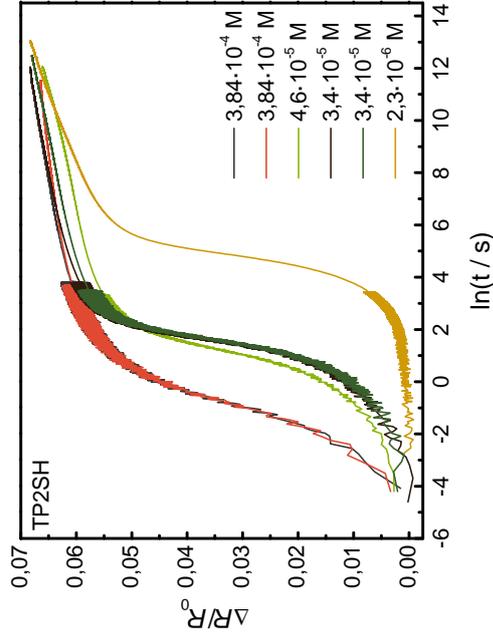
Zu Beginn der Adsorption wurde zugunsten einer möglichst hohen zeitlichen Auflösung eine höhere Messrate gewählt als für die anschließende Plateauphase. Aufgrund der damit einhergehenden geringeren Integrationszeit pro Messpunkt ist das Rauschen deutlich erhöht. Nachdem nach 30 bis 60 s die Adsorptionsrate ausreichend abgesunken war, wurde die Messrate manuell umgeschaltet. Im darauf folgenden Verlauf liegt das Rauschen innerhalb der Linienbreite.

In den Untersuchungen von AdaSH und TP2SH wurde für alle Widerstandsmessungen jeweils derselbe Sensor verwendet. Daher konnte für einen ersten Überblick die Auftragung der relativen Widerstandsänderung  $\Delta R/R_0$  verwendet werden. Die Adsorptionskurven von TP2SAc und HDT wurden hingegen mit verschiedenen Sensoren aufgenommen, so dass die Daten in der Auftragung von  $\Delta R/R_0$  nicht verglichen werden können. Mit der Signalstärke von HDT, die mit dem jeweiligen Sensor ermittelt wurde, wurde die jeweilige normierte Signalstärke  $B$  ermittelt. Für die Adsorptionskurven von HDT wurde dazu die Signalstärke bei der jeweils höchsten mit einem Sensor untersuchten Konzentration herangezogen.

Die Form der Adsorptionskurven von HDT und TP2SH ist sehr ähnlich. Der rasche Anstieg zu Beginn der Adsorption läuft innerhalb der gleichen Zeitskala. Der Übergang in die Plateauphase findet im Falle von TP2SH bei einem niedrigeren Bedeckungsgrad statt als im Falle von HDT. Entsprechend dauert die vollständige Sättigung der Oberfläche mit TP2SH länger als mit HDT. Analog den Ergebnissen anderer Forschergruppen<sup>[40,161,239]</sup> verläuft die Abscheidung des Thioacetats in beiden Phasen deutlich langsamer. Die Schichten des sterisch anspruchsvollen AdaSH scheiden sich mit einer deutlich höheren Geschwindigkeit ab als die Schichten der stabförmigen Thiole, wie es auch durch *Korolkov et al.*<sup>[199]</sup> beobachtet wurde.

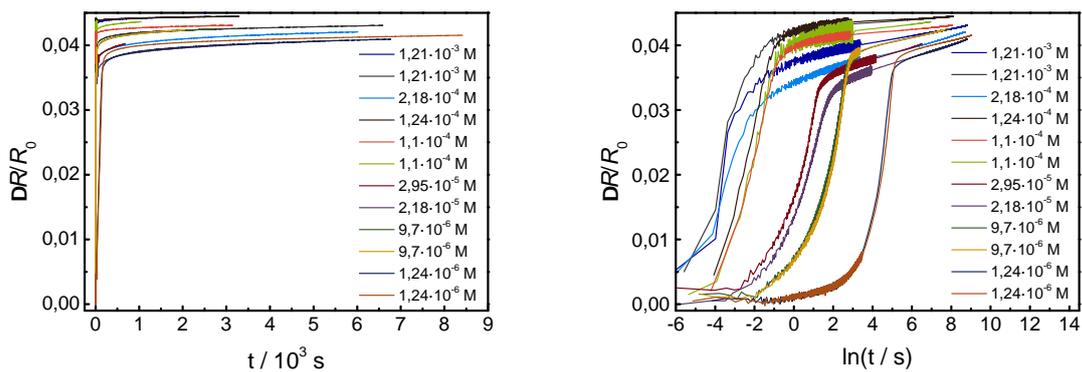


**Abbildung 5.20.:** Per Widerstandsmessung an dünnen Goldfilmen erzeugte konzentrationsabhängige Adsorptionskurven von HDT (oben) und AdASH (unten) bei 20 °C mit linearer (links) und logarithmischer Zeitskala (rechts).



**Abbildung 5.21.:** Durch Widerstandsmessung an dünnen Goldfilmen erzeugte konzentrationsabhängige Adsorptionskurven von TP2SH (oben) und TP2SAC (unten) bei 20°C mit linearer (links) und logarithmischer Zeitskala (rechts).

Eine Besonderheit zeigen die Adsorptionskurven des Adamantanthiols im Bereich der Plateauphase. Während der Widerstand in der nicht-logarithmischen Auftragung wie bei den anderen SAM-Bildnern als Grenzwertfunktion verläuft, strebt er in der logarithmischen Auftragung nicht in gerader Linie gegen den Grenzwert, sondern leicht nach oben gekrümmt. Das bedeutet, dass der mit zunehmendem Bedeckungsgrad exponentiellen Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit eine lineare Funktion überlagert ist. Bei der zu Grunde liegenden Reaktion kann es sich um den Austausch bereits adsorbierten Adamantanthiolats durch HDT handeln,<sup>[331]</sup> das in minimalen Spuren von der Reinigung der Sensoren zurückgeblieben ist. Dafür spricht die teilweise recht unterschiedliche Krümmung der Kurven. Bereiche, in denen dieser Effekt auftritt, wurden daher entfernt. Zu Beginn der Adsorption sollte die Coadsorption von HDT aufgrund der hohen Geschwindigkeit der AdaSH-Abscheidung vernachlässigbar sein. Die gekürzten Kurven sind in Abbildung 5.22 aufgetragen.



**Abbildung 5.22.:** Gekürzte konzentrationsabhängige Adsorptionskurven von AdaSH mit linearer (links) und logarithmischer Zeitskala (rechts).

## Adsorptionsisothermen

Die Adsorptionsisotherme eines Adsorptiv-Adsorbens-Paares ergibt sich aus der Auftragung des Bedeckungsgrades im Gleichgewicht gegen die Konzentration des Adsorptivs  $c(A)$  bei konstanter Temperatur. Da sich die Isotherme aus den Geschwindigkeits-Zeit-Gesetzen ableiten lässt, gibt die experimentell gefundene Form Hinweise auf mögliche Adsorptionsmechanismen. Zudem erlaubt ihre Form eine Aussage über die Gleichgewichtslage der Adsorption im untersuchten Konzentrationsbereich.

Die Isothermen wurden für alle untersuchten Adsorptive aus den Grenzwerten der Adsorptionskurven bestimmt. Statt des Bedeckungsgrades selbst wurde in Abbildung 5.23 für TP2SAc die zum Bedeckungsgrad proportionale auf HDT normierte Belegung  $B_\infty$  und für alle anderen Adsorptive  $(\Delta R/R_0)_\infty$  aufgetragen. Dabei wurde für HDT nur auf die Daten eines der verwendeten Sensoren zurückgegriffen. Eine Normierung der Daten auf den Grenzwert der Messkurve der jeweils höchsten mit einem Sensor vermessenen Konzentration bedeutet ungleiche Bedingungen für die Normierung. Die Daten wären in diesem Fall nicht quantitativ vergleichbar und somit für eine Isotherme ungeeignet.

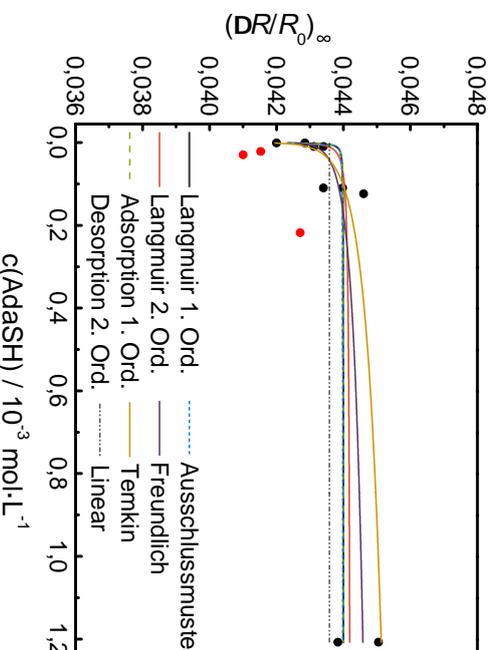
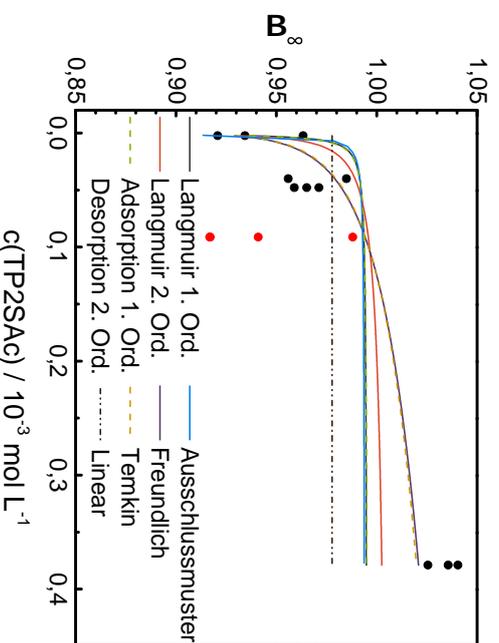
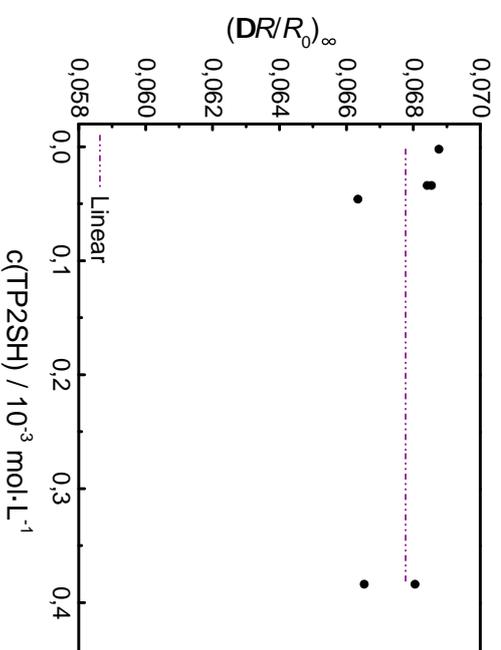
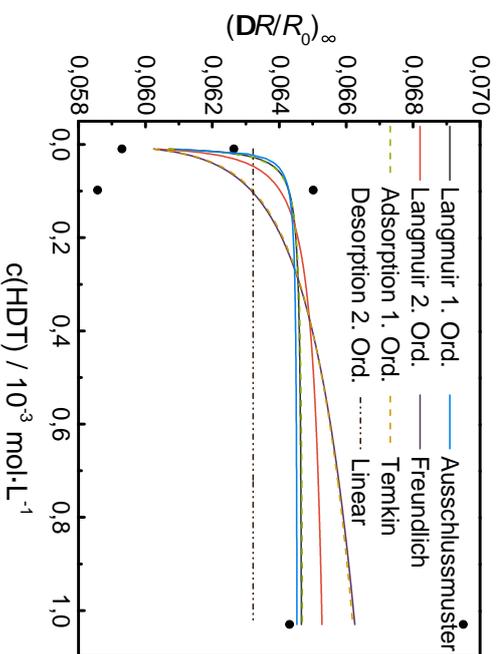
Einige der bestimmten Grenzwerte wurden aufgrund des Verlaufs der jeweiligen Adsorptionskurve oder ihres großen Abstands von den übrigen Daten als Ausreißer betrachtet. Diese Daten sind rot dargestellt. Die Streuung der Daten liegt im normalen Bereich der angewendeten Methode, die für  $B$  ca.  $\pm 0,1$  und für  $\Delta R/R_0$  ca.  $\pm 0,007$  beträgt. Sie ist damit relativ hoch, was die Fehler der angepassten Isothermen entsprechend erhöht.

Nur für TP2SH zeigt sich kein Anstieg des Gleichgewichtswertes mit der Konzentration des Adsorptivs, was bedeutet, dass das Gleichgewicht in diesem Fall vernachlässigt werden kann. Hier wurde nur eine lineare Funktion mit Steigung 0 angepasst, die den Mittelwert veranschaulicht. An die Daten der übrigen Adsorptive wurden in Origin 8.6 weiterhin die Adsorptionsisothermen der klassischen *Langmuir*-Adsorption 1. und 2. Ordnung, der Kombination aus der Adsorption 1. Ordnung und der Desorption als Disulfid, also 2. Ordnung, sowie nach *Freundlich* und nach *Temkin* angepasst. Die Isotherme der Adsorption mit Ausschlussmuster wurde in Mathematica 8 an die Daten angepasst. Die verwendeten Gleichungen sind in Tabelle 5.1 zusammen mit den erhaltenen Fitparametern und den korrigierten Bestimmtheitsmaßen  $\bar{R}^2$  gegeben.

Das von Mathematica 8 verwendete korrigierte Bestimmtheitsmaß  $\bar{R}^2$  berechnet sich nach

$$\bar{R}^2 = 1 - \frac{N_d - 1}{N_d - N_p - 1} \frac{RSS}{TSS} \quad (5.3)$$

und ist ein Maß für die Qualität des Fits.  $(N_d - 1)/(N_d - N_p - 1)$  ist ein Strafterm, der mit der Zahl an Datenpunkten  $N_d$  sinkt und mit der Zahl an Parametern  $N_p$  im angenommenen Modell steigt.  $RSS/TSS$  ist das Verhältnis der Fehlerquadratsumme des Modells (residual sum of squares,  $RSS$ ) zur Fehlerquadratsumme gegen den Mittelwert der abhängigen Variablen (total sum of squares,  $TSS$ ) und wird umso kleiner,



**Abbildung 5.23.:** Adsorptionsisothermen der untersuchten Thiolat-SAMs. Punkte, die als Ausreißer bewertet wurden, sind rot dargestellt. An die Daten wurden verschiedene kinetische Modelle angepasst (s. Erläuterung im Text). Von links nach rechts und oben nach unten: HDT, TP2SH, TP2SAc, AdASH.

**Tabelle 5.1.:** Auf die Gleichgewichtsdaten angewendete Isothermen, erhaltene Fitparameter und korrigierte Bestimmtheitsmaße  $\bar{R}^2$ .

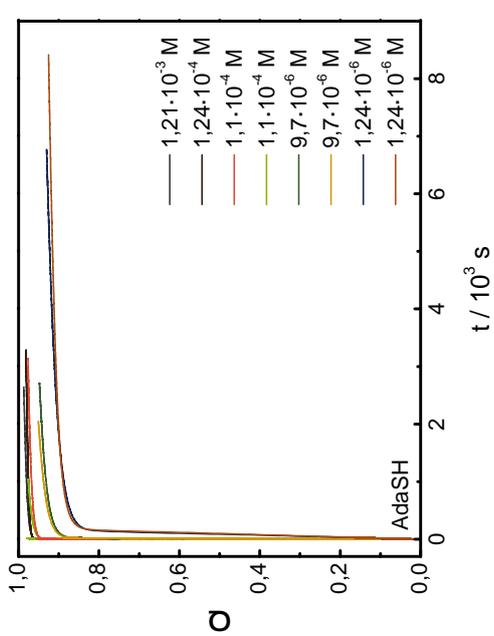
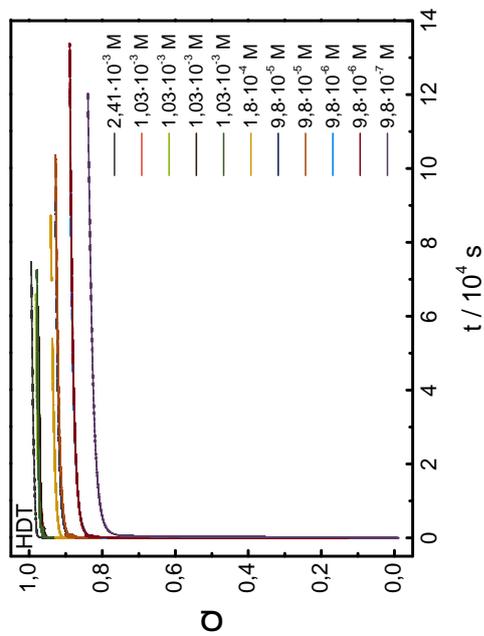
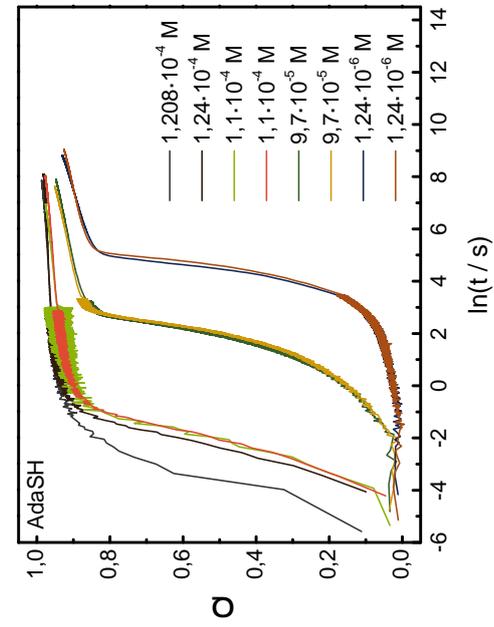
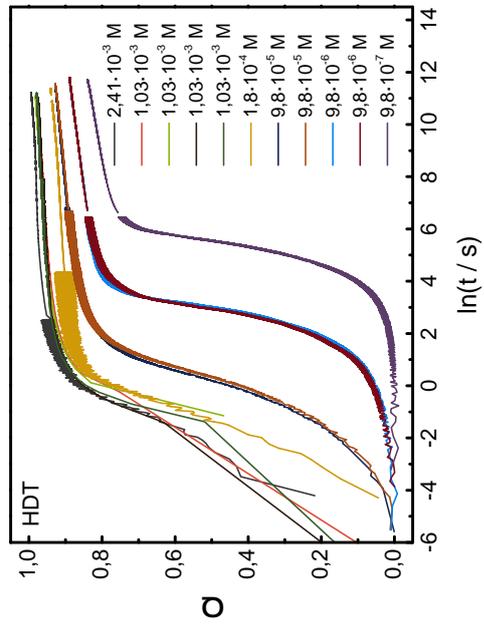
Funktion	$\Theta_{eq}$	HDT	TP2SAc	AdaSH
1. Ord.	$A \frac{K_c}{1+K_c}$	$A=0,065$ $K = 1,6 \cdot 10^6 \frac{L}{mol}$ $\bar{R}^2=0,039$	$A=1,0$ $K = 6,7 \cdot 10^6 \frac{L}{mol}$ $\bar{R}^2=0,36$	$A=0,044$ $K = 2,1 \cdot 10^7 \frac{L}{mol}$ $\bar{R}^2=0,53$
2. Ord.	$A \frac{\sqrt{K_c}}{1+\sqrt{K_c}}$	$A=0,066$ $K = 1,2 \cdot 10^7 \frac{L}{mol}$ $\bar{R}^2=0,14$	$A=1,0$ $K = 6,1 \cdot 10^7 \frac{L}{mol}$ $\bar{R}^2=0,49$	$A=0,044$ $K = 3,8 \cdot 10^8 \frac{L}{mol}$ $\bar{R}^2=0,63$
Ads. 1. Ord.		$A=0,065$	$A=0,99$	$A=0,044$
Des. 2. Ord.	$A \left( -\frac{K_c}{4} \right) \left( 1 - \sqrt{1 + \frac{8}{K_c}} \right)$	$K = 2,9 \cdot 10^6 \frac{L}{mol}$ $\bar{R}^2=0,043$	$K = 1,3 \cdot 10^7 \frac{L}{mol}$ $\bar{R}^2=0,36$	$K = 4,0 \cdot 10^7 \frac{L}{mol}$ $\bar{R}^2=0,53$
Ausschlussmuster	$\frac{1}{K_c} = \frac{3A}{\Theta} - a_0 + a_1 \frac{\Theta}{A} + a_2 \left( \frac{\Theta}{A} \right)^2 + a_3 \left( \frac{\Theta}{A} \right)^3 - a_4 \left( \frac{\Theta}{A} \right)^4$ $a_0=7, a_1=3, a_2=0,4866, a_3=4,0268, a_4=3,5134$	$A=0,065$ $K = 2,4 \cdot 10^6 \frac{L}{mol}$ $\bar{R}^2=0,022$	$A=0,99$ $K = 1,0 \cdot 10^7 \frac{L}{mol}$ $\bar{R}^2=0,34$	$A=0,044$ $K = 2,7 \cdot 10^7 \frac{L}{mol}$ $\bar{R}^2=0,51$
Freundlich	$A c^f$	$A=0,076$ $f=49$ $\bar{R}^2=0,30$	$A=1,2$ $f=54$ $\bar{R}^2=0,76$	$A=0,047$ $f=148$ $\bar{R}^2=0,67$
Temkin	$A \ln(fc)$	$A=0,0013$ $f = 3,1 \cdot 10^{25} \frac{L}{mol}$ $\bar{R}^2=0,29$	$A=0,018$ $f = 1,7 \cdot 10^{28} \frac{L}{mol}$ $\bar{R}^2=0,75$	$A=4,6 \cdot 10^{-4}$ $f = 2,8 \cdot 10^{45} \frac{L}{mol}$ $\bar{R}^2=0,41$

je besser das Modell die Daten beschreibt. Damit werden Daten umso besser durch ein Modell beschrieben, je näher  $\bar{R}^2$  an 1 liegt.

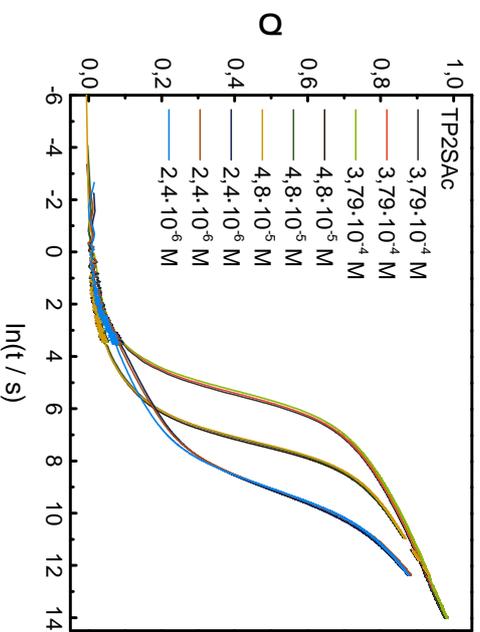
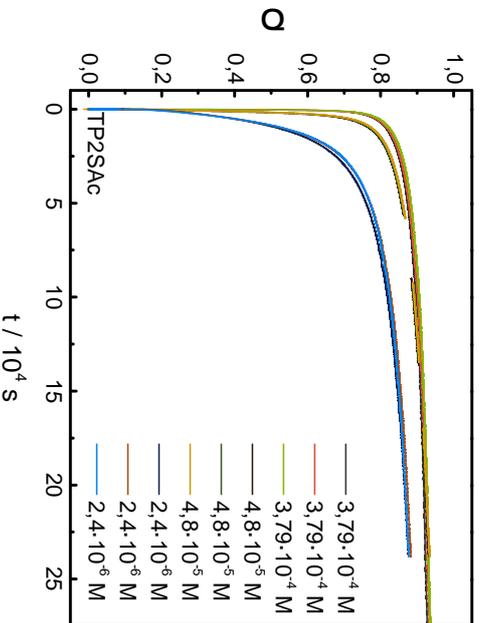
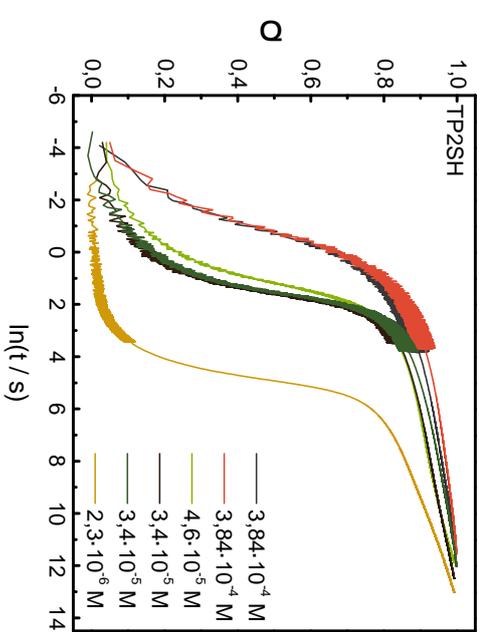
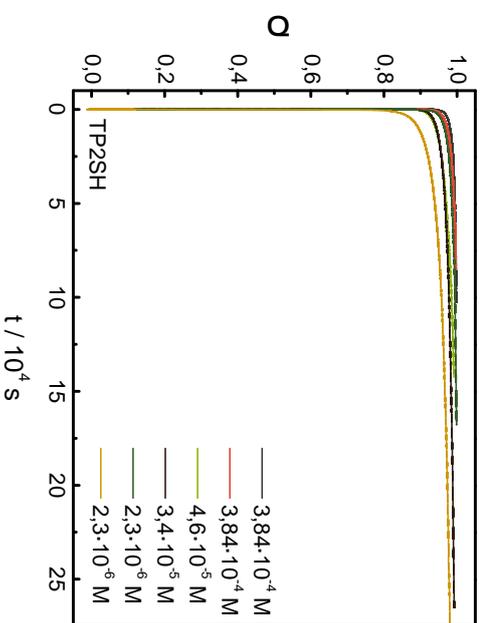
Allen untersuchten Isothermen ist gemein, dass die korrigierten Bestimmtheitsmaße der *Langmuir*-basierten Modelle unter 0,7 liegen. Diese Modelle erscheinen damit zur Beschreibung der Isothermen ungeeignet. Besser werden die Daten durch die Adsorptionsisothermen nach *Freundlich* und nach *Temkin* beschrieben. Dies entspricht der Beobachtung von *Yang et al.*<sup>[223]</sup> und *Freundlich*,<sup>[219]</sup> dass die Isotherme einer Adsorption aus Lösung durch das Modell nach *Freundlich* häufig besser als durch andere Modelle beschrieben wird. Zudem wird die Heterogenität der Oberfläche eine Rolle spielen. Diese ist allerdings nicht als stark einzustufen, da die *Freundlich*-Isotherme die Daten etwas besser wiedergibt als die *Temkin*-Isotherme.<sup>[218]</sup> Da der Nenner  $f$  des Exponenten der *Freundlich*-Isotherme für alle Adsorptive deutlich größer als 1 ist, kann zudem die Folgerung gezogen werden, dass die Wechselwirkungen der Adsorbatteilchen mit der Oberfläche größer sind als die Interadsorbat-Wechselwirkungen.<sup>[222]</sup> Am größten ist  $f$  für AdaSH, was durch eine höhere Bindungsstärke, wie durch die auf HDT normierte Signalstärke  $B$  nahe gelegt wird, und geringere Interadsorbatwechselwirkungen, die durch den Übergang von der Stäbchen- zur Kugelform zu erwarten sind, erklärt werden kann.

Aber auch für die *Freundlich*-Isotherme liegt  $\bar{R}^2$  nur für TP2SAc über 0,7. Bei der vorliegenden Streuung der Daten und der geringen Datendichte kann damit statistisch nicht unterschieden werden, ob die Abweichung der Gleichgewichtswerte vom Mittelwert durch reine Streuung oder durch ein nichtvernachlässigbares Gleichgewicht zustande kommt. Allerdings zeigen alle Adsorbate einen Anstieg der Gleichgewichtsbedeckung mit der Konzentration, so dass dieser systematisch erscheint. Es muss damit davon ausgegangen werden, dass die Desorption, die von *Schlenoff et al.* als Selbstaustausch in isopenmarkierten SAMs beobachtet wurde,<sup>[76]</sup> im kinetischen Modell nicht vernachlässigt werden kann. Die Daten von HDT, TP2SAc und AdaSH wurden daher auf ihren Gleichgewichtsgrenzwert nach *Freundlich* normiert.

Da es sich bei der *Freundlich*-Isotherme nicht um eine Grenzwertfunktion handelt, war es notwendig eine Konzentration festzulegen, bei der  $\Theta_\infty = 1$  erreicht wird. Aufgrund der in verschiedenen Studien unter ähnlichen Bedingungen gefundenen echten Oberflächendichten<sup>[114,200]</sup> wurde dazu die höchste untersuchte Konzentration herangezogen.



**Abbildung 5.24.:** Durch Widerstandsmessung aufgenommene, auf den jeweiligen Gleichgewichtsgrenzwert normierte konzentrationsabhängige Kurven der Adsorption von HDT (oben) und AdaSH (unten) aus ethanolischer Lösung an Gold mit linearer (links) und logarithmischer Zeitskala (rechts).



**Abbildung 5.25.:** Durch Widerstandsmessung aufgenommene, auf den jeweiligen Gleichgewichtsgrenzwert normierte konzentrationsabhängige Kurven der Adsorption von TP2SH (oben) und TP2SAC (unten) aus ethanolischer Lösung an Gold mit linearer (links) und logarithmischer Zeitskala (rechts).

Unter Ausschluss stark gestörter Adsorptionskurven, deren Verlauf nach der Normierung deutlich von dem Verlauf der übrigen Adsorptionskurven abweicht, sind die so erhaltenen Adsorptionskurven in den Abbildungen 5.24 und 5.25 aufgetragen.

### Untersuchung der Anfangssteigung

Zu Anfang einer Adsorption ist die Oberfläche nur zu einem kleinen Teil durch Adsorbate besetzt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird damit kaum durch die geringer werdende Zahl an angebotenen Adsorptionsplätzen beeinflusst. Mathematisch bedeutet das, dass der Bedeckungsgrad  $\Theta$  für sehr kleine Zeiten gegen null geht und vernachlässigt werden kann. Gleiches gilt für eine eventuell auftretende Desorption, deren Wahrscheinlichkeit direkt mit  $\Theta$  verknüpft ist. Es verbleibt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei kleinen Zeiten, also von  $d\Theta/dt|_{t \rightarrow 0}$ , von der Adsorptivkonzentration  $c(A)$  mit der Ordnung  $m$ :

$$\frac{d\Theta}{dt}|_{t \rightarrow 0} = k_a c(A)^m \quad (5.4)$$

Durch Logarithmieren kann die Gleichung linearisiert werden:

$$\lg\left(\frac{d\Theta}{dt}|_{t \rightarrow 0}\right) = \lg(k_a) + m \lg(c(A)) \quad (5.5)$$

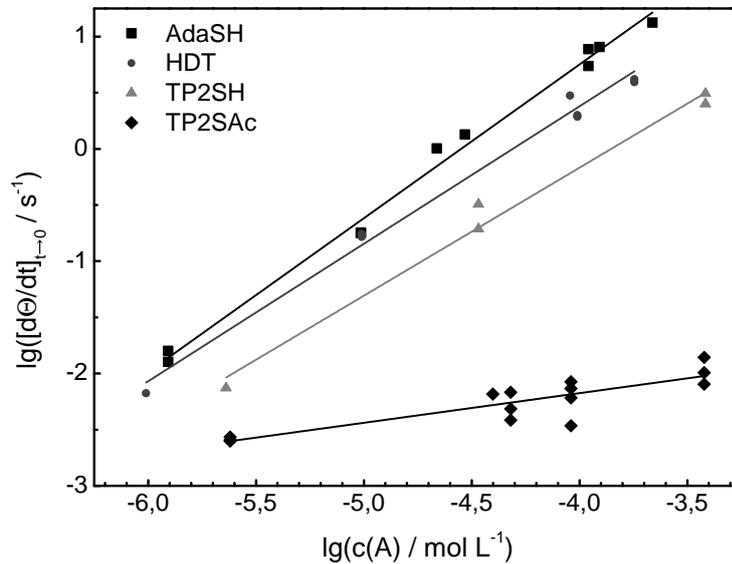
Die doppellogarithmische Form, in der  $\lg$  als Kurzschreibweise für den dekadischen Logarithmus verwendet wird, beschreibt eine Gerade, aus deren Ordinatenabschnitt die Geschwindigkeitskonstante der Adsorption  $k_a$  und aus deren Steigung die Ordnung der Reaktion im Adsorptiv bestimmt werden kann. Beim Eintauchen der Sensoren in die Lösung existiert bei  $t = 0$  eine frische Oberfläche, an der die Anfangskonzentration  $c_0(A)$  des Adsorptivs in der Lösung vorliegt, so dass  $c(A) = c_0(A)$  angenommen werden darf. Die Anfangssteigung  $d\Theta/dt|_{t \rightarrow 0}$  der Adsorptionskurven, also die Anfangsgeschwindigkeit der Adsorption von AdaSH, HDT, TP2SH und TP2SAc bei 20 °C, ist entsprechend Gleichung (5.5) in Abbildung 5.26 aufgetragen. Bei den höheren Konzentrationen erfolgt die Adsorption so schnell, dass keine ausreichende Datendichte zur Verfügung steht, um eine Anfangssteigung sicher bestimmen zu können. Diese Experimente wurden daher nicht in die Auswertung einbezogen. Die aus der Anpassung der

Regressionsgeraden erhaltenen Reaktionsordnungen und Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 5.2 gegeben.<sup>[239]</sup>

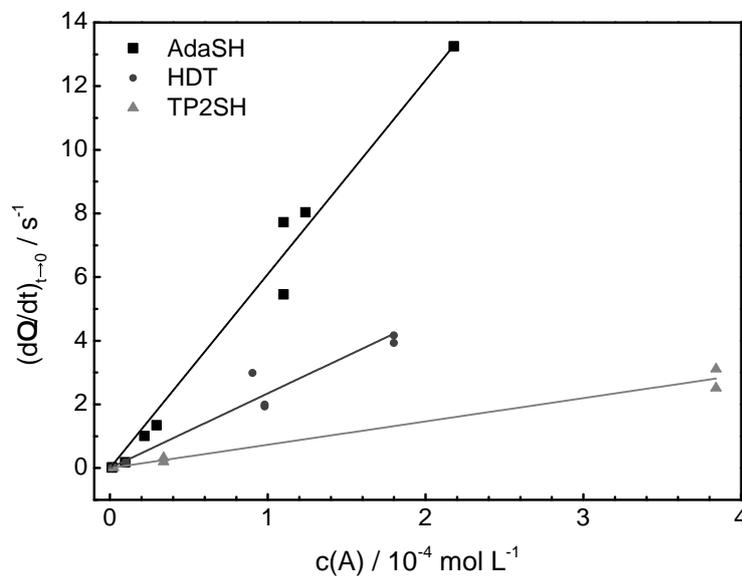
**Tabelle 5.2.:** Experimentell bestimmte Reaktionsordnungen und Geschwindigkeitskonstanten der untersuchten Adsorbate zu Beginn der Adsorption.

Adsorptiv	$m$	$lg\left(\frac{k_a}{\frac{\text{L}^m}{\text{mol}^m \text{ s}}}\right)$	$k_a$ $\frac{\text{L}^m}{\text{mol}^m \text{ s}}$	$k_a(m=1)$ $\frac{\text{L}}{\text{mol s}}$
AdaSH	$1,37 \pm 0,04$	$6,2 \pm 0,2$	$(1,7 \pm 0,8) \cdot 10^6$	$(6,1 \pm 0,2) \cdot 10^4$
HDT	$1,22 \pm 0,06$	$5,3 \pm 0,3$	$(2 \pm 1) \cdot 10^5$	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^4$
TP2SH	$1,14 \pm 0,08$	$4,4 \pm 0,3$	$(3 \pm 2) \cdot 10^4$	$(7,3 \pm 0,4) \cdot 10^3$
TP2SAc	$0,26 \pm 0,04$	$-1,1 \pm 0,2$	$(8 \pm 3) \cdot 10^{-2}$	–

Keine der untersuchten Reaktionen zeigt eine ganzzahlige Reaktionsordnung im Adsorbat. Die Thiole adsorbieren mit einer Ordnung zwischen 1,1 und 1,4. Allerdings kann sich die bei niedrigen Konzentrationen einsetzende Diffusionslimitierung (s. Abschnitte 5.3.4) auf die Anfangssteigung der Kurve auswirken. Mit fortschreitender Adsorption verarmt die oberflächenangrenzende Schicht zunehmend am Adsorptiv und die Adsorptionsgeschwindigkeit geht zurück, woraus eine verringerte Anfangssteigung folgt. Dieser Fehler wird umso größer ausfallen je kleiner die Konzentration der Lösung und je größer  $k_a$  ist. Für die aus der Auftragung nach Gleichung (5.5) in Abbildung 5.26 bestimmte Reaktionsordnung  $m$  und die Geschwindigkeitskonstante  $k_a$  bedeutet dies, dass sie womöglich größer sind als der wahre Wert. Der Fehler wird von AdaSH über HDT nach TP2SH abnehmen, so dass  $m$  für die drei Thiole näher an 1 liegen sollte und die Adsorption erster Ordnung angenommen werden kann. Daher wurde die Geschwindigkeitskonstante auch unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung im Adsorbat bestimmt. Sie ergibt sich in der Auftragung nach Gleichung (5.4) in Abbildung 5.27 aus der Steigung der jeweiligen Ursprungsgeraden und ist in Tabelle 5.2 mit angegeben. Die Diffusionslimitierung wird sich auf diese Werte wesentlich weniger stark auswirken, da die Geradensteigung hauptsächlich durch die Anfangssteigung der Adsorptionskurven bei höheren Konzentrationen bestimmt wird, die keinen diffusionskontrollierten Bereich mehr aufweisen.



**Abbildung 5.26.:** Doppellogarithmische Auftragung der Anfangsgeschwindigkeit der Adsorption von AdaSH, HDT, TP2SH und TP2SAc bei 20°C an Gold gegen die Konzentration  $c(A)$  des jeweiligen Moleküls.<sup>[239]</sup>



**Abbildung 5.27.:** Lineare Auftragung der Anfangsgeschwindigkeit der Adsorption von AdaSH, HDT und TP2SH bei 20°C an Gold gegen die Konzentration  $c(A)$  des jeweiligen Moleküls.

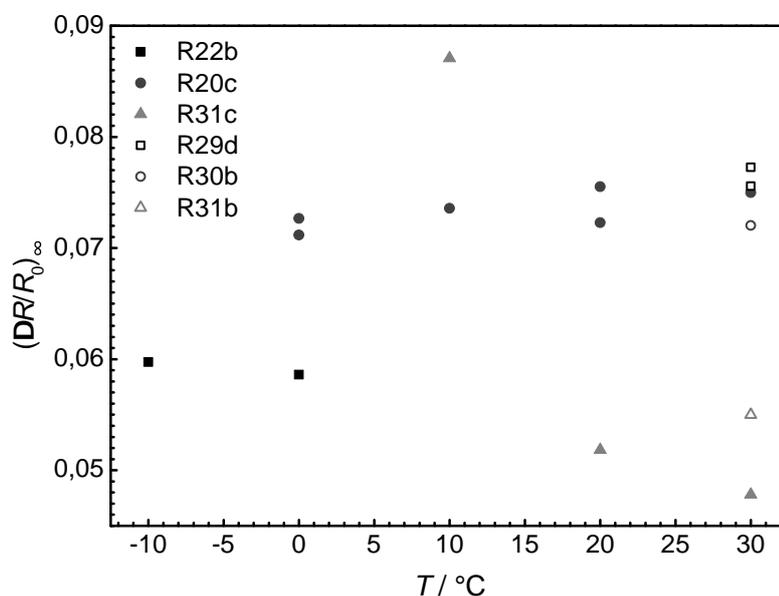
Das Thioacetat adsorbiert im Gegensatz zu den Thiolen mit einer Ordnung von ca. 1/4, was bedeutet, dass sich der Mechanismus der Adsorption deutlich von dem der Thiole unterscheidet. Die gebrochene Reaktionsordnung kleiner eins im Adsorptiv kann ein Hinweis darauf sein, dass er mindestens einen dissoziativen Schritt beinhaltet.<sup>[250]</sup> Ob Lösungsmittelmoleküle oder im Lösungsmittel enthaltenes Wasser an der Reaktion beteiligt sind, ist nach dem derzeitigen Stand der Forschung unklar. Nach *Singh et al.*<sup>[233]</sup> wird die Spaltung des Thioesters durch protische Lösungsmittel begünstigt. Die Reaktion mit Ethanol unter Entstehung von Ethylacetat ist damit ein wahrscheinliches Szenario.<sup>[239]</sup> Gleichzeitig ist auch die homolytische Spaltung auf der Oberfläche ein möglicher Mechanismus zur Entstehung von Thiolat-SAMs<sup>[240]</sup> aus zunächst physisorbiertem Material.<sup>[40,242]</sup> Ähnliche Mechanismen können auch auf die Adsorption der Thiole zutreffen, da nicht-ganzzahlige Reaktionsordnungen größer eins oft durch einen dissoziativen Schritt hervorgerufen werden, der von der Reaktion eines der Reaktanden mit einem Produkt oder Zwischenprodukt gefolgt wird.<sup>[250]</sup>

### 5.3.3. Die Temperaturabhängigkeit der Adsorption

Die Temperaturabhängigkeit der Adsorption von HDT an polykristallinem Gold wurde im Temperaturbereich von -10°C bis 30°C untersucht. Temperaturen unterhalb von -10°C waren mit dem verwendeten Kryostaten und den notwendigen Schlauchwegen nicht umsetzbar. Bei Temperaturen oberhalb von 30°C begann das als Lösungsmittel verwendete Ethanol zu stark zu verdunsten und schlug sich als Kondensat im gesamten Bereich der Steckverbinder nieder, was zur Unterbrechung des elektrischen Kontakts zwischen Steckverbinder und Sensorarray führte.

Die Adsorptionskurven wurden mit unterschiedlichen Sensoren bei zwei Konzentrationen,  $1,8 \cdot 10^{-4}$  M und  $9,04 \cdot 10^{-5}$  M, aufgenommen. Mit jedem Sensor wurde nur jeweils eine Konzentration untersucht. Die Grenzwerte der jeweils erreichten relativen Widerstände  $(\Delta R/R_0)_\infty$  sind in Abbildung 5.28 in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen.

Es zeigt sich kein klarer Trend in der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtszustands. Damit erscheint es gerechtfertigt, die Adsorptionskurven konzentrationsabhängig auf den jeweiligen Wert der Isothermen bei 20°C zu skalieren.



**Abbildung 5.28.:** Grenzwerte der relativen Widerstände verschiedener Sensoren bei konstanter Konzentration von HDT (R20c:  $1,8 \cdot 10^{-4}$  M, Rest:  $9,04 \cdot 10^{-5}$  M) in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Sensoren sind mit ihren Laborbezeichnungen versehen, wobei der vorangestellte Buchstabe die Charge, eine laufende Nummer das Array und der letzte Buchstabe das jeweilige Sensorfeld bezeichnet.

Unter der Voraussetzung einer einstufigen Reaktion für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gilt für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k_a$  nach Arrhenius:

$$k_a = k_A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (5.6)$$

Hierbei ist  $k_A$  die Arrheniuskonstante,  $E_a$  die Aktivierungsenergie,  $T$  die Temperatur in Kelvin und  $R = 8,31441 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$  die allgemeine Gaskonstante. Durch Logarithmieren ergibt sich:

$$\ln(k_a) = \ln(k_A) - \frac{E_a}{RT} \quad (5.7)$$

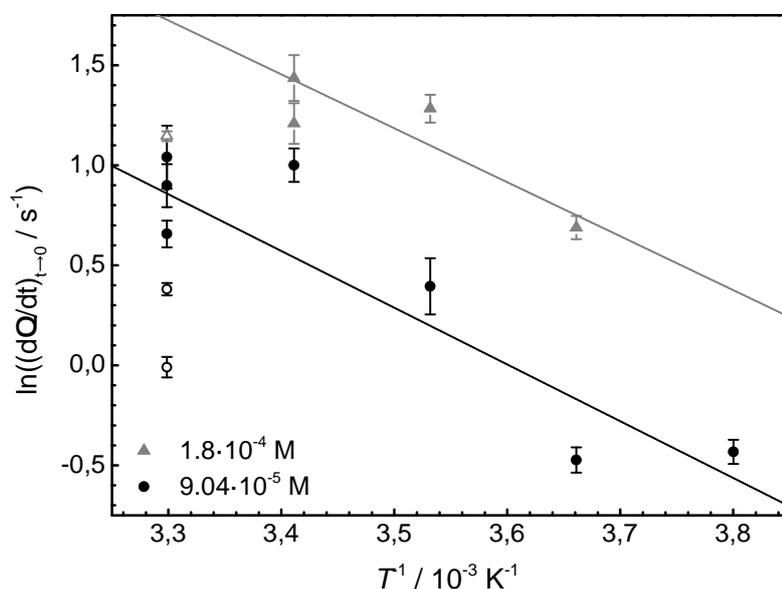
Nach Gleichung (5.4) gilt auch

$$\ln(k_a) = \ln\left(\frac{d\Theta}{dt}\right) + m \ln(c(A)) \quad (5.8)$$

woraus

$$\ln\left(\frac{d\Theta}{dt}\right) = \ln(k_A) - m \ln(c(A)) - \frac{E_a}{R T} \quad (5.9)$$

folgt. Die Auftragung des natürlichen Logarithmus der Anfangssteigung bei konstanter Konzentration gegen die reziproke Temperatur, wie in Abbildung 5.29, sollte demnach eine Gerade mit der Steigung  $-E_a/R$  ergeben.



**Abbildung 5.29.:** Auftragung des natürlichen Logarithmus der Anfangssteigung der Adsorption von HDT an polykristallinem Gold gegen die reziproke Temperatur. Werte, die als Ausreißer betrachtet wurden, sind mit offenen Symbolen dargestellt. Die Fehlerbalken zeigen den statistischen Fehler der Ausgleichsgeraden zur Bestimmung der Anfangssteigung.

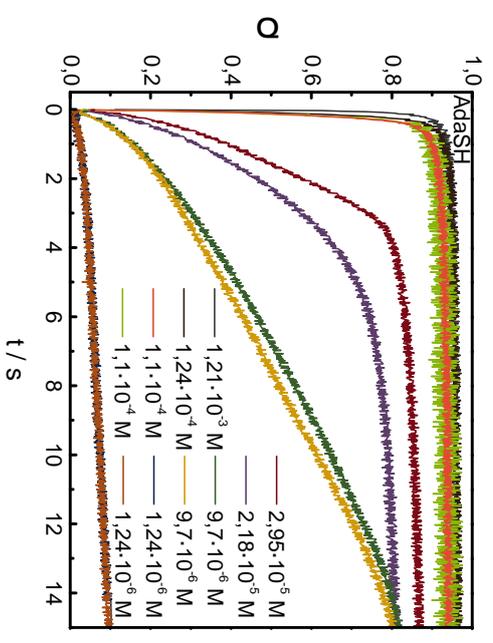
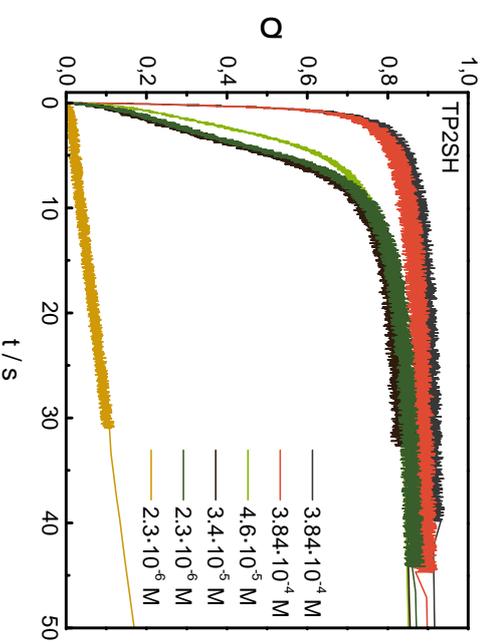
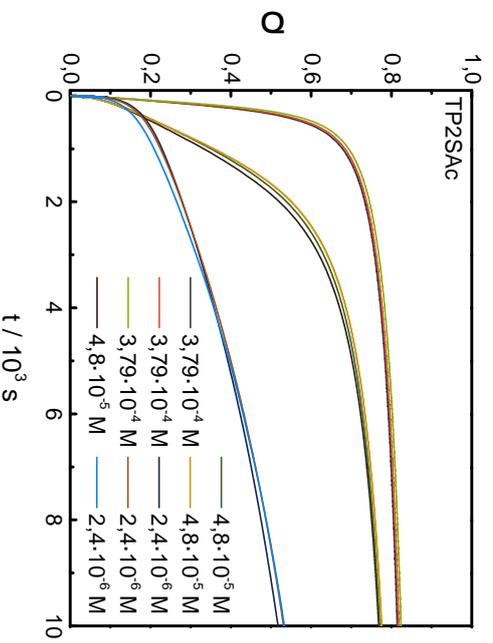
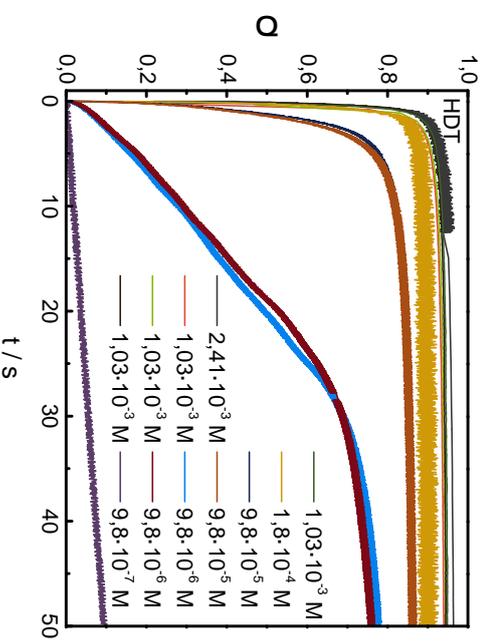
Aus der Auftragung nach Gleichung (5.9) ergeben sich Werte der Aktivierungsenergie von  $24 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die Adsorption aus  $9,04 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  Lösung und von  $22 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die Adsorption aus  $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  Lösung. Sofern die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten nach *Arrhenius* verläuft, beträgt die Aktivierungsenergie demnach  $E_a = 23 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dieser Wert stimmt gut mit den von *Lavrigh et al.* für die Adsorption von Ethan-, Butan-, Hexan- und Decanthiol aus der Gasphase gefun-

denen  $29 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$  überein<sup>[101]</sup> und bestätigt damit die von den Autoren postulierte Unabhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Kettenlänge.

### 5.3.4. Partielle Diffusionskontrolle der Adsorption

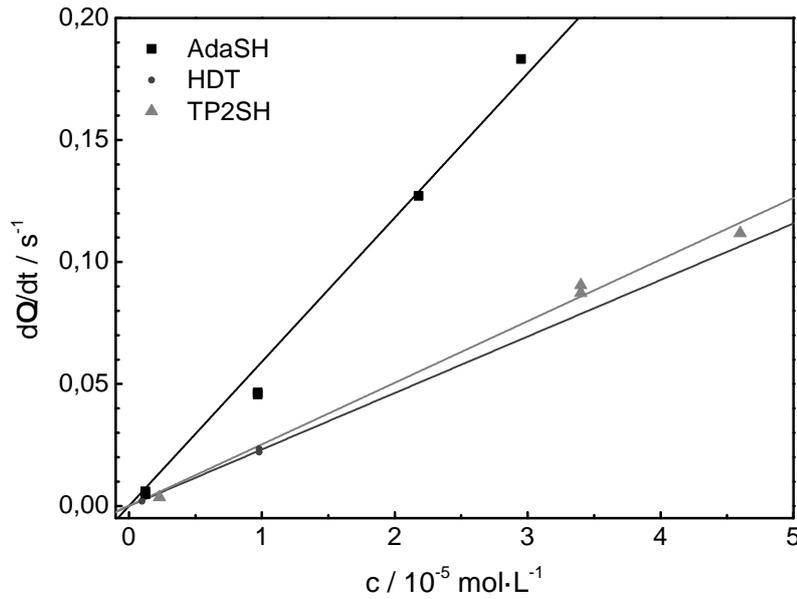
Bei näherer Betrachtung der Adsorptionskurven der Thiole fällt auf, dass der Bedeckungsgrad bei niedrigen Konzentrationen nach einem ersten steilen Anstieg für einige Sekunden linear ansteigt, um dann bei einem Bedeckungsgrad von 0,7–0,8 seine Steigung deutlich zu verringern und in eine Sättigungsfunktion überzugehen (s. Abb. 5.30). In dem linearen Bereich ist die Schichtbildungsgeschwindigkeit konstant. Das bedeutet entweder, dass die Zahl an Adsorptionsplätzen bei einem deutlichen Überschuss an Adsorptivteilchen in dieser Phase klein und konstant bleibt, oder dass umgekehrt die Adsorptivkonzentration bei einem großen Überschuss an Adsorptionsplätzen klein und konstant bleibt. In ersterem Fall müsste sich der lineare Bereich in allen Adsorptionskurven zeigen. Er findet sich jedoch nur bei den niedrigen Konzentrationen und die Steigung ist proportional zur Startkonzentration. Daraus lässt sich schließen, dass die Schichtbildung während des linearen Anstiegs diffusionskontrolliert abläuft (vergl. Abschnitt 2.3.4). Das Thioacetat unterscheidet sich auch hier von den Thiolen und zeigt keinen diffusionskontrollierten Bereich in der Adsorption, wie es bei der vergleichbar niedrigen Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten ist. Nach einem steilen Anstieg flachen die Kurven zwar ab, gehen aber nicht in einen linearen Bereich über. Dies wird besonders in der logarithmischen Auftragung in Abbildung 5.25 deutlich, in der die Kurven nicht die ausgeprägte S-Form wie die Kurven der Thiole zeigen. Die Thiole verhalten sich, wie es nach Abbildung 2.27 für den Aufbau eines Konzentrationsgradienten innerhalb einer unbewegten Grenzschicht an der Oberfläche erwartet wird. Mit Einsetzen des linearen Verlaufs ist die Lösung an der Oberfläche so weit an Adsorptiv verarmt, dass die Adsorptivteilchen schneller an die Oberfläche binden als sie an der Oberfläche ankommen. Die Adsorptionsgeschwindigkeit wird nicht mehr von der chemischen Reaktion, sondern durch den Massentransport zur Oberfläche bestimmt. Während dieser Phase der Adsorption ist der Konzentrationsgradient konstant. Die diffusionskontrollierte Rate  $(d\Theta/dt)_{dif}$  ist damit durch Gleichung (2.47) gegeben (s. Abschnitt 2.3.4).<sup>[265]</sup>

$$\left(\frac{d\Theta}{dt}\right)_{dif} = k_0 c_0(A) \quad (2.47)$$



**Abbildung 5.30:** Die ersten Sekunden der Adsorption der untersuchten Thiolat-SAMs. Von links nach rechts und oben nach unten: HDT, TP2SH, TP2SAC, AdASH.

Die Geschwindigkeitskonstante der Diffusion,  $k_0$ , kann damit aus der Auftragung der Steigung des linearen Bereichs gegen die Konzentration in Abbildung 5.31 bestimmt werden, wobei sich eine Nullpunktsgerade ergibt.



**Abbildung 5.31.:** Steigung des linearen Bereichs der Adsorption von AdaSH, TP2SH und HDT in Abhängigkeit der Konzentration.

Unter Annahme eines linearen Konzentrationsgradienten ( $dc/dx$ ) entlang der unbewegten Grenzschicht mit der Dicke  $\delta$  gilt

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_0(A) - c_s(A)}{\delta} \quad (5.10)$$

mit der Konzentration der Lösung  $c_0(A)$  und der Konzentration an der Oberfläche  $c_s(A)$ . Bei einer vollständigen Adsorptivverarmung der oberflächenangrenzenden Schicht ist  $c_s(A) = 0$  und somit lässt sich über den Fluss  $J$  in Richtung der Oberfläche mit der maximalen Oberflächendichte  $S_{b,max}$ <sup>[265]</sup>

$$J = - \left( \frac{d\Theta}{dt} \right)_{dif} \cdot S_{b,max} \quad (5.11)$$

und dem ersten Fickschen Gesetz mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$

$$J = -D \left[ \frac{dc}{dx} \right]_{x=0} \quad (5.12)$$

aus  $k_0$  das Verhältnis  $D/\delta$  bestimmen, das für die untersuchten Thiole in Tabelle 5.3 angegeben ist.

$$k_0 = \frac{D}{\delta S_{b,max}} \quad (5.13)$$

Für die numerische Berechnung der Diffusion (vgl. Abschnitt 2.3.4) wird jedoch nicht

**Tabelle 5.3.:** Idealisierte maximale Oberflächenbedeckung  $S_{b,max}$ , Geschwindigkeitskonstante der Diffusion  $k_0$  und daraus berechnete Verhältnisse zwischen Diffusionskoeffizient und Dicke der Diffusionsgrenzschicht  $D/\delta$  mit Angabe der zugehörigen Standardfehler  $\sigma(x)$  für die untersuchten Thiole.

Adsorptiv	$S_{b,max}$	$k_0$	$D/\delta$
	$10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2}$	$10^3 \frac{\text{L}}{\text{mol s}}$	$10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$
AdaSH	$4,1 \pm 0,1$	$5,9 \pm 0,2$	$24 \pm 1$
TP2SH	$7,1 \pm 0,3$	$2,52 \pm 0,06$	$18 \pm 1$
HDT	$7,68 \pm 0,06$	$2,36 \pm 0,05$	$18,1 \pm 0,4$

$D/\delta$ , sondern  $D/\delta^2$  benötigt. Daraus leitet sich die Notwendigkeit ab, den Diffusionskoeffizienten oder die Dicke der Diffusionsgrenzschicht in einem separaten Experiment zu bestimmen. Eine elektrochemische Bestimmung der Diffusionsschichtdicke, wie sie von *Rouhana et al.* im wässrigen Milieu durchgeführt wurde,<sup>[265]</sup> ist in ethanolscher Lösung nicht möglich. Es wurden daher die Diffusionskoeffizienten bei 20°C von HDT und AdaSH mit der Schlierenmethode ermittelt (s. Abschnitte 2.3.4, 3.1.4 und 4.5.2). Die erhaltenen Diffusionskoeffizienten und die damit berechneten Schichtdicken der Diffusionsgrenzschicht sind in Tabelle 5.4 aufgeführt. Die Dicken der Diffusionsgrenzschichten liegen mit 46 bzw. 53  $\mu\text{m}$  sehr nah beieinander, was mit der Annahme übereinstimmt, dass die Diffusionsschichtdicke bei gleicher Rührgeschwindigkeit, gleichem Gefäßdurchmesser und ähnlicher Größe der Sensorarrays konstant bleibt.

**Tabelle 5.4.:** Verhältnisse zwischen Diffusionskoeffizient und Dicke der Diffusionsgrenzschicht  $D/\delta$ , Diffusionskoeffizient  $D$  und Dicke der Diffusionsgrenzschicht  $\delta$  mit Angabe der zugehörigen Standardfehler  $\sigma(x)$  für die untersuchten Thiole.

Adsorptiv	$D/\delta$ $10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{s}}$	$D$ $10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	$\delta$ $\mu\text{m}$
AdaSH	$24 \pm 1$	$1,4 \pm 0,3^1$	$53 \pm 13$
TP2SH	$18 \pm 1$	$0,9 \pm 0,2^2$	$50 \pm 9$
HDT	$18,1 \pm 0,4$	$0,84 \pm 0,05^1$	$46 \pm 3$

<sup>1</sup> Diffusionskoeffizient experimentell bestimmt.

<sup>2</sup> Diffusionskoeffizient über mittlere Diffusionsschichtdicke berechnet.

Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von TP2SH konnte aufgrund der geringen Löslichkeit und der Oxidationsempfindlichkeit mit der gewählten Methode nicht durchgeführt werden. Er wurde daher über die mittlere Diffusionsschichtdicke von  $50 \mu\text{m}$  abgeschätzt, mit der auch im Weiteren gearbeitet werden soll.

## 5.4. Mathematische Modelle zur Beschreibung der Messergebnisse

### 5.4.1. Einleitende Bemerkungen

Die Adsorptionsmechanismen des Thioacetats und der Thiole müssen sich aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsordnung im Adsorptiv von 0,25 für das *p*-Terphenyl-4-ethanthioacetat und 1 für die Thiole (s. Abschnitt 5.3.2) grundlegend voneinander unterscheiden. Es ist bei der gefundenen Reaktionsordnung des Thioacetats von einem dissoziativen Schritt<sup>[250]</sup> als Teil eines mehrstufigen Mechanismus zur Adsorption auszugehen. Der Reaktionspartner für diesen Schritt ist jedoch noch unbekannt. In Frage kommen zum Beispiel die Goldoberfläche, im Lösungsmittel enthaltenes Wasser, das verwendete Lösungsmittel, die Abgangsgruppe oder ein weiteres Adsorptivmolekül und

minimale Verunreinigungen aus der Synthese oder durch das korrespondierende Thiol. Ohne eine vorhergehende Identifizierung des oder der Reaktionspartner und der ablaufenden Elementarreaktionen wäre jedweder Vorschlag eines Mechanismus reine Spekulation und damit von geringer Aussagekraft.

Die Adsorption der Thiole verläuft zwar auch dissoziativ (Vergl. Seite 44) unter Abspaltung des Sulfhydryl-Wasserstoffs, ist in erster Näherung aber dennoch erster Ordnung im Adsorptiv. Am wahrscheinlichsten ist die Adsorption unter homolytischer Spaltung der S–H-Bindung und Abspaltung eines  $\text{H}^\bullet$ -Radikals.<sup>[240]</sup> Dieses ist verglichen mit den Thiolat-Molekülen sehr klein und wird die Oberfläche bei der Versuchstemperatur von 20°C spätestens nach erfolgter Rekombination zu  $\text{H}_2$ <sup>[71,72]</sup> verlassen. Es wird daher keine Störung der weiteren Adsorption durch eventuell adsorbierte  $\text{H}^\bullet$ -Radikale erwartet. Aufgrund dieser Überlegungen wird die Vernachlässigung der Dissoziation in der weiteren Betrachtung der Adsorptionskinetik als gerechtfertigt angesehen.

### 5.4.2. Aufbereitung der Datensätze

Die originalen Datensätze umfassen üblicherweise mehr als 90.000 einzelne Datenpunkte. Die damit vorhandene Datenmenge beansprucht für die numerische Anpassung von Differentialgleichungssystemen an die Messkurven eine unverhältnismäßig hohe Rechenzeit. Zudem wird durch die höhere Datenzahl pro Kurvenstrecke die Plateauphase deutlich stärker gewichtet als der schnelle Anstieg zu Beginn der Adsorption. Die Datensätze wurden daher auf 100 Punkte pro Adsorptionskurve reduziert, wobei der schnelle Anstieg durch eine höhere Datendichte stärker gewichtet wurde.

Eine Beschränkung auf den Bereich bis  $\Theta = 0,4$  erlaubt die Untersuchung der frühen Adsorption ohne die Störung durch später auftretende Effekte der dichter werdenden Packung, wie die Inhibierung von Bindungsstellen (s. Abschnitt 2.3.3) oder auftretende Gleichgewichte. Diese Daten wurden extrahiert und sind neben den vollständigen Datensätzen in Abbildung 5.32 gezeigt.

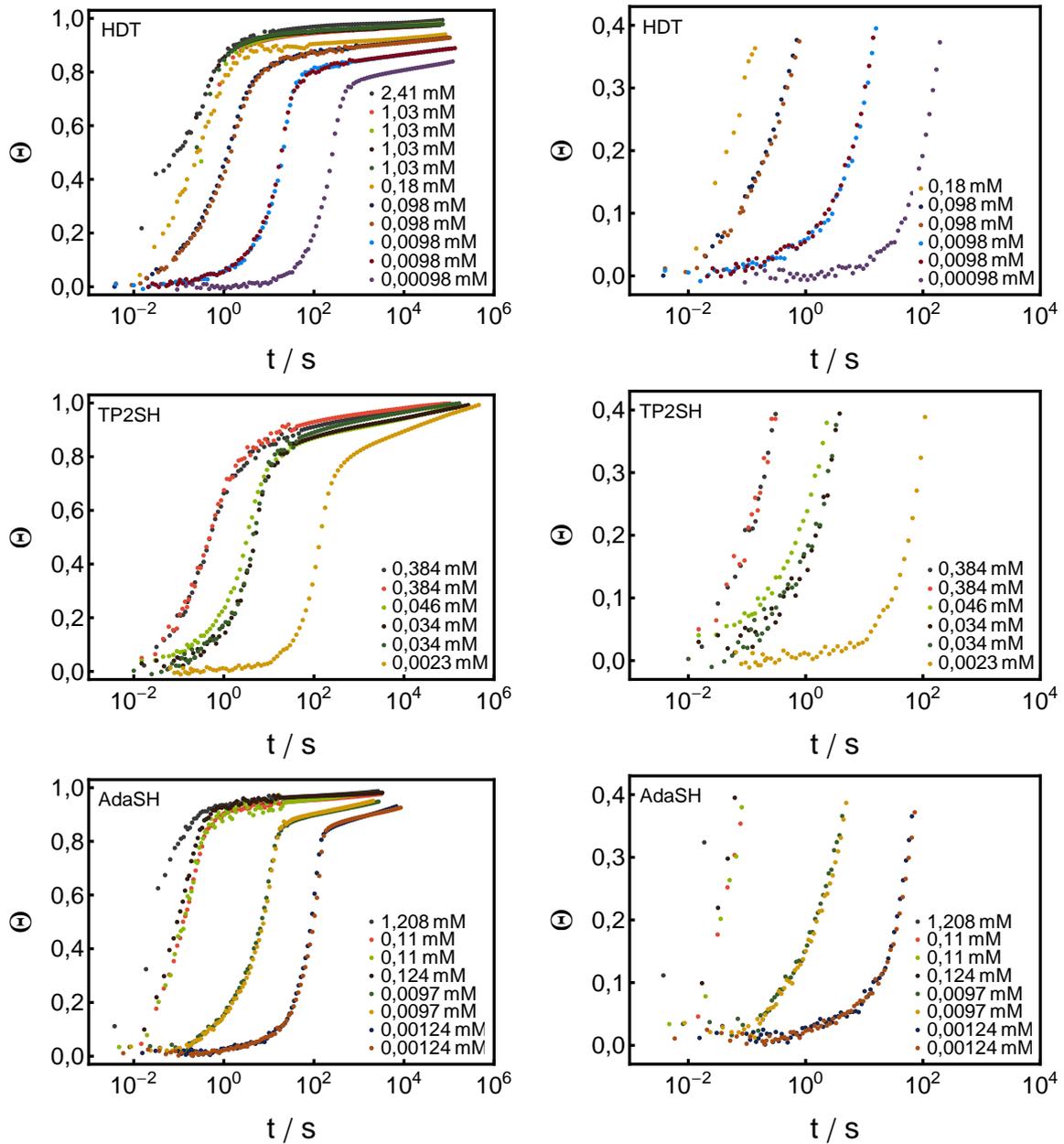


Abbildung 5.32.: Auf 100 Punkte reduzierte Daten der Widerstandsmessungen während der Adsorption von HDT (oben), TP2SH (mitte) und AdaSH (unten) in logarithmischer Darstellung. In der rechten Spalte ist der Bereich bis  $\Theta = 0,4$  vergrößert dargestellt.

### 5.4.3. Langmuir-Adsorption erster Ordnung

Die *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung, die das Wachstum des Bedeckungsgrades mit der Zeit  $\Theta(t)$  in Abhängigkeit des Bedeckungsgrades im Gleichgewicht  $\Theta_{eq}$  und den Geschwindigkeitskonstanten von Adsorption und Desorption,  $k_a$  und  $k_d$ , nach

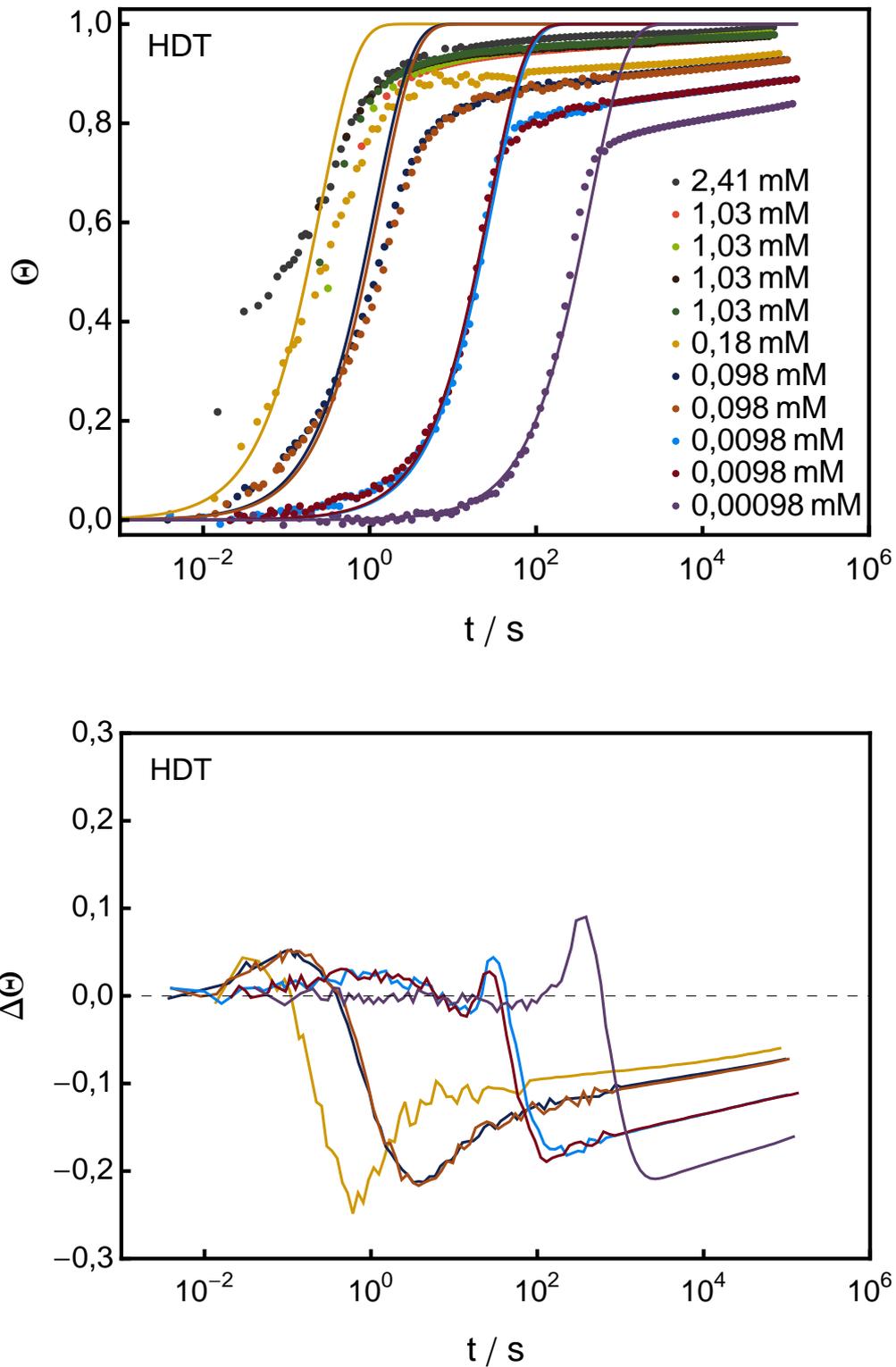
$$\Theta(t) = \Theta_{eq} \left( 1 - e^{-(k_a c(A) + k_d) t} \right) \quad (2.17)$$

beschreibt, ist eines der häufigsten in der Literatur<sup>[39,45,46,50,58,77,245,246,251–255]</sup> verwendeten Modelle zur Beschreibung der Adsorption von Thiolen auf Goldoberflächen. Es wurde daher auch an die in dieser Arbeit aufgezeichneten Daten angepasst. Die Anpassung an die Daten von TP2SH wurde aufgrund der gefundenen Isotherme, die keine Desorption zeigt, unter Vernachlässigung des Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichts durchgeführt:

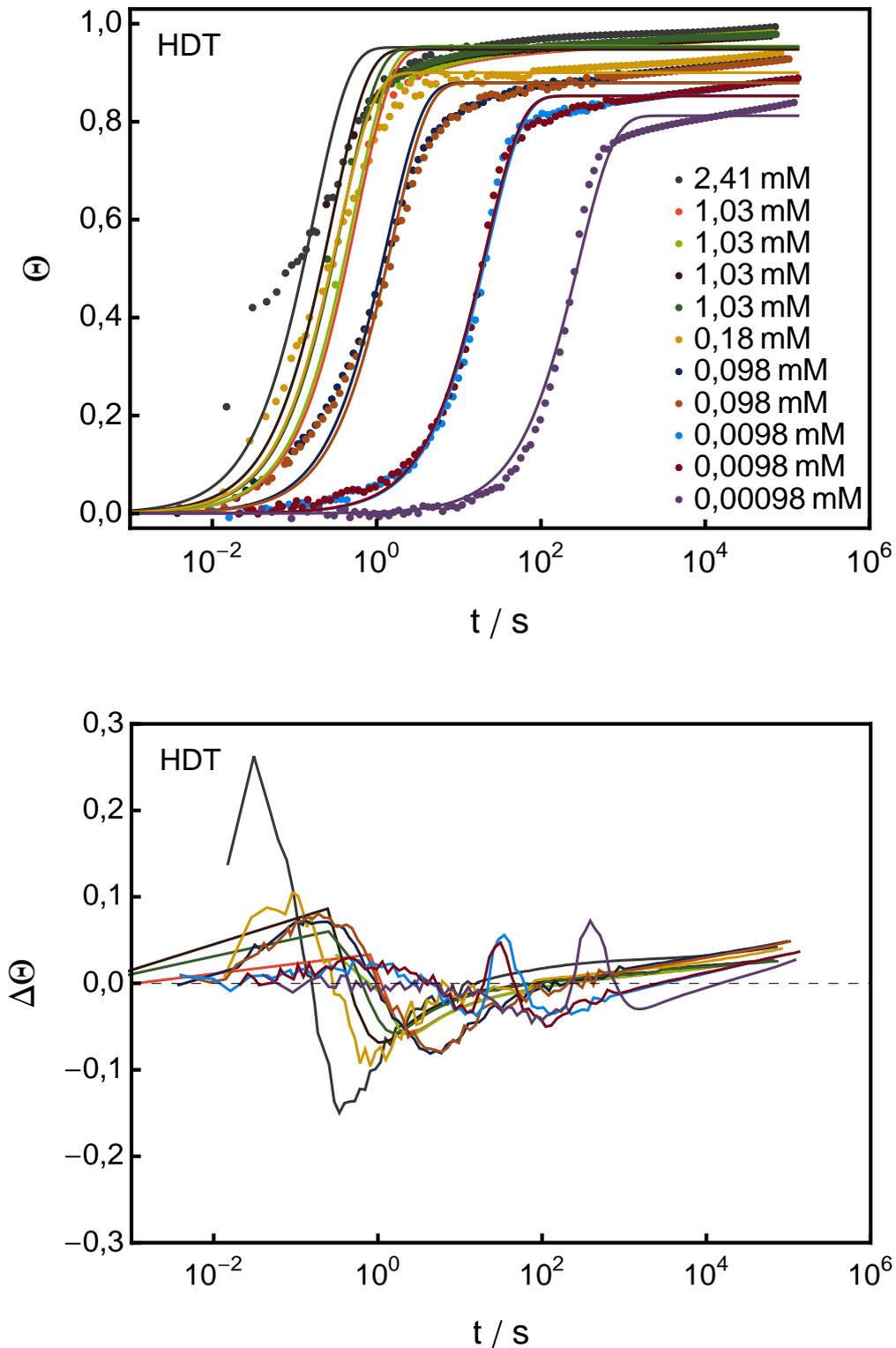
$$\Theta(t) = \left( 1 - e^{-(k_l c(A)) t} \right) \quad (5.14)$$

Gleichung (5.14) wurde auch für die Anpassung des Anfangsbereiches der Adsorption bis  $\Theta = 0,4$  verwendet.

Tatsächlich lässt sich die anfängliche Adsorption von HDT auch unter Vernachlässigung des Gleichgewichts gut wiedergeben. Allerdings sinkt die zugehörige Geschwindigkeitskonstante  $k_l$  stetig mit der Adsorptivkonzentration und erreicht nur für die höchste der untersuchten Konzentrationen den nach Gleichung (5.4) aus der Anfangssteigung bestimmten Wert von  $(23 \pm 2) \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (s. Tabelle 5.2 und 5.5). Wird das Modell unter Berücksichtigung des Gleichgewichts auf die gesamte Messdauer angepasst, streut die Adsorptionskonstante  $k_a$  innerhalb eines Bereichs, der eine Zehnerpotenz unterhalb des experimentell bestimmten Wertes liegt. Das Absinken ist nicht mehr zu beobachten, zeigt sich aber für die Desorptionskonstante  $k_d$  umso deutlicher. Zudem kommt es bei längeren Messzeiten zu typischen Abweichungen des Modells von den Messdaten, die auch von *Pan et al.*<sup>[46]</sup> und von *Hu und Bard*<sup>[245]</sup> beobachtet wurden. Um den Kurvenverlauf bei hoher Bedeckung besser zu treffen, muss die anfängliche Rate des Modells kleiner sein als es durch die Messdaten vorgegeben wird. Soll hingegen der Anfangsbereich besser angepasst werden, kommt es im weiteren Verlauf zu einem „Überschießen“ des angepassten Modells. Der Kurvenverlauf flacht nicht früh genug ab und sobald die



**Abbildung 5.33.:** Anpassung der *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung an die Adsorptionskurven von HDT unter Vernachlässigung des Gleichgewichts an die Daten bis  $\Theta = 0,4$  (oben) und die zugehörigen Abweichungen zwischen den Datenpunkten und dem Modell (unten).



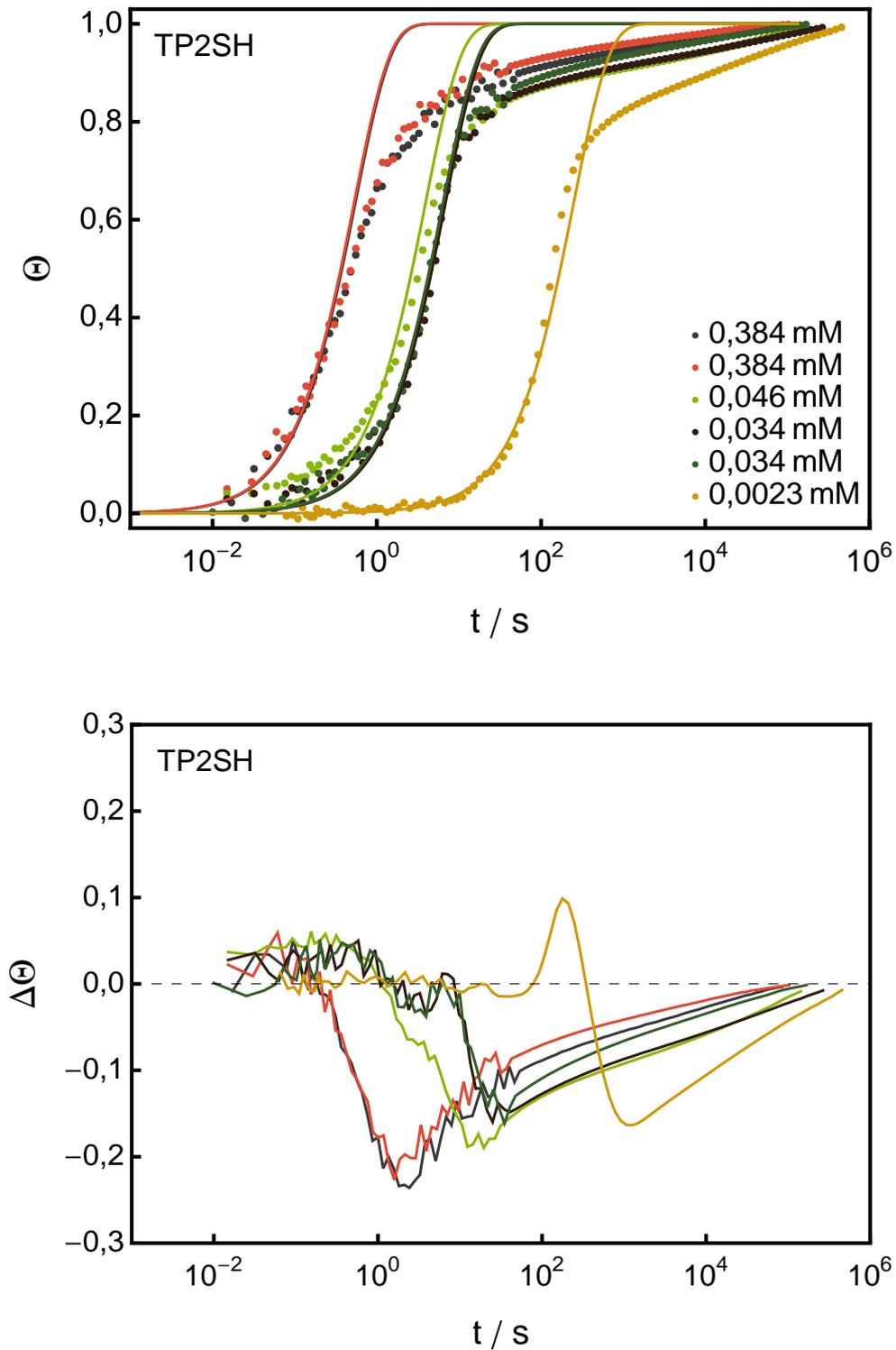
**Abbildung 5.34.:** Anpassung der *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung unter Einbeziehung des Gleichgewichts an die Adsorptionskurven von HDT für den gesamten Messbereich (oben) und die zugehörigen Abweichungen zwischen den Datenpunkten und dem Modell (unten).

**Tabelle 5.5.:** Angepasste Geschwindigkeitskonstanten der *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung für den gesamten Adsorptionsverlauf von HDT ( $k_a$  und  $k_d$ ) und für den Beginn der Adsorption bis  $\Theta = 0,4$  unter Vernachlässigung des Gleichgewichts ( $k_l$ ).

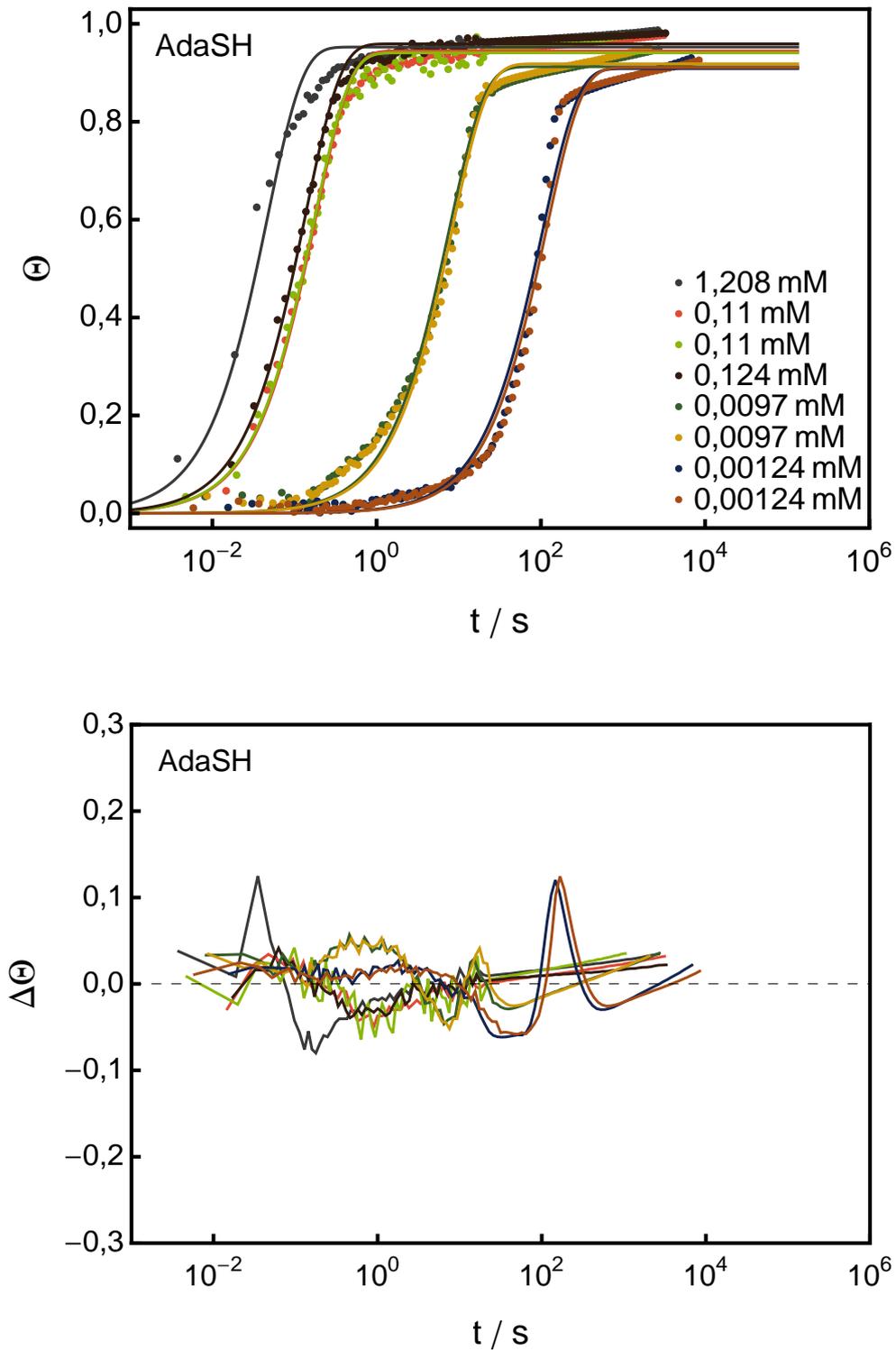
$c_0$ $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$k_a$ $10^3 \frac{\text{L}}{\text{mol s}}$	$k_d$ $\text{s}^{-1}$	$k_l$ $10^3 \frac{\text{L}}{\text{mol s}}$
$2,41 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \pm 0,1$	$0,28 \pm 0,05$	
$1,03 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \pm 0,1$	$0,089 \pm 0,007$	
$1,03 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \pm 0,1$	$0,088 \pm 0,006$	
$1,03 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \pm 0,2$	$0,18 \pm 0,01$	
$1,03 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \pm 0,1$	$0,124 \pm 0,008$	
$1,8 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \pm 0,6$	$0,29 \pm 0,02$	$21 \pm 1$
$9,8 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \pm 0,3$	$0,089 \pm 0,006$	$8,7 \pm 0,4$
$9,8 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \pm 0,2$	$0,078 \pm 0,005$	$7,8 \pm 0,4$
$9,8 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \pm 0,1$	$0,0066 \pm 0,0002$	$3,45 \pm 0,08$
$9,8 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \pm 0,1$	$0,0069 \pm 0,0002$	$3,7 \pm 0,1$
$9,8 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \pm 0,1$	$0,00065 \pm 0,00002$	$2,31 \pm 0,03$
Mittelwert	$4 \pm 2$	–	$9 \pm 7$

Rate sinkt, sinkt sie zu schnell. Es scheint, als würde ein früh einsetzender Inhibierungsmechanismus fehlen. Vergleicht man diese Beobachtungen mit den Ergebnissen für TP2SH und AdaSH, zeigt sich ein sehr ähnliches Verhalten.

Auch bei den zwei weiteren untersuchten Thiolen nehmen die Geschwindigkeitskonstanten mit der Konzentration ab, obwohl sich die jeweiligen Messungen gut anpassen lassen. Die für AdaSH aus der Anfangssteigung bestimmte Geschwindigkeitskonstante von  $(6,1 \pm 0,2) \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (s. Tabelle 5.2) wird nur für die Anpassung an die Adsorptionskurven von AdaSH mit den Messungen bei Konzentrationen oberhalb von 0,1 mM erreicht (s. Tab. 5.7). Die Geschwindigkeitskonstanten bei den höheren Konzentrationen von TP2SH kommen ebenso nicht an den aus der Anfangssteigung bestimmten Wert von  $(7,3 \pm 0,4) \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (s. Tabelle 5.2) heran, liegen aber in der entsprechenden Größenordnung (s. Tab. 5.6). Die Güte der Anpassungen im Bereich höherer Bedeckungsgrade unterscheidet sich jedoch deutlich. Während die Abweichung zwischen dem Modell und den Messdaten für TP2SH größer ausfällt als für HDT, ist sie



**Abbildung 5.35.:** Anpassung der *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung unter Vernachlässigung des Gleichgewichts an die Adsorptionskurven von TP2SH für den Messbereich bis  $\Theta = 0,4$  (oben) und die Abweichungen zwischen den Datenpunkten und dem Modell (unten).



**Abbildung 5.36.:** Anpassung der *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung unter Einbeziehung des Gleichgewichts an die Adsorptionskurven von AdaSH für den gesamten Messbereich (oben) und die Abweichungen zwischen den Datenpunkten und dem Modell (unten).

**Tabelle 5.6.:** Angepasste Geschwindigkeitskonstanten der *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung unter Vernachlässigung des Gleichgewichts für den gesamten Adsorptionsverlauf von TP2SH ( $k_a$ ) und für den Beginn der Adsorption bis  $\Theta = 0,4$  ( $k_l$ ).

$c_0$	$k_a$	$k_l$
$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$10^3 \frac{\text{L}}{\text{mol s}}$	$10^3 \frac{\text{L}}{\text{mol s}}$
$3,84 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \pm 0,2$	$4,8 \pm 0,2$
$3,84 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \pm 0,2$	$5,0 \pm 0,2$
$4,6 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \pm 0,3$	$5,6 \pm 0,3$
$3,4 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,2$
$3,4 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \pm 0,2$	$4,6 \pm 0,2$
$2,3 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,03$
Mittelwert	$3,4 \pm 0,9$	$4 \pm 1$

**Tabelle 5.7.:** Angepasste Geschwindigkeitskonstanten der *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung für den gesamten Adsorptionsverlauf von AdaSH ( $k_a$  und  $k_d$ ) und für den Beginn der Adsorption bis  $\Theta = 0,4$  unter Vernachlässigung des Gleichgewichts ( $k_l$ ). Aufgrund eines zu hohen Fehlers nicht plausible Werte sind in eckigen Klammern geschrieben.

$c_0$	$k_a$	$k_d$	$k_l$
$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$10^3 \frac{\text{L}}{\text{mol s}}$	$\text{s}^{-1}$	$10^3 \frac{\text{L}}{\text{mol s}}$
$1,208 \cdot 10^{-3}$	$16,9 \pm 0,7$	$1,02 \pm 0,09$	$18 \pm 2$
$1,1 \cdot 10^{-4}$	$48,3 \pm 0,8$	$0,31 \pm 0,02$	$53 \pm 2$
$1,1 \cdot 10^{-4}$	$50 \pm 1$	$0,34 \pm 0,02$	$52 \pm 2$
$1,24 \cdot 10^{-4}$	$57,4 \pm 0,3$	$0,18 \pm 0,02$	$62 \pm 2$
$9,7 \cdot 10^{-6}$	$12,4 \pm 0,3$	$0,0115 \pm 0,0007$	$13,6 \pm 0,5$
$9,7 \cdot 10^{-6}$	$11,4 \pm 0,2$	$0,0098 \pm 0,0006$	$12,1 \pm 0,4$
$1,24 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \pm 0,2$	$0,00088 \pm 0,00008$	$5,4 \pm 0,1$
$1,24 \cdot 10^{-6}$	$6,4 \pm 0,2$	$0,00077 \pm 0,00007$	$5,0 \pm 0,1$
Mittelwert	$[(2 \pm 2) \cdot 10^1]$	$[0,2 \pm 0,3]$	$(3 \pm 2) \cdot 10^1$

für AdaSH geringer. Gleichzeitig lassen sich die Adsorptionskurven von AdaSH schon durch dieses einfache Modell gut wiedergeben.

#### 5.4.4. Umordnungslimitierte Langmuir-Adsorption erster Ordnung

In Abbildung 5.37 ist die Anpassung des Modells von *Hähler* und *DeBono* nach<sup>[99,247]</sup>

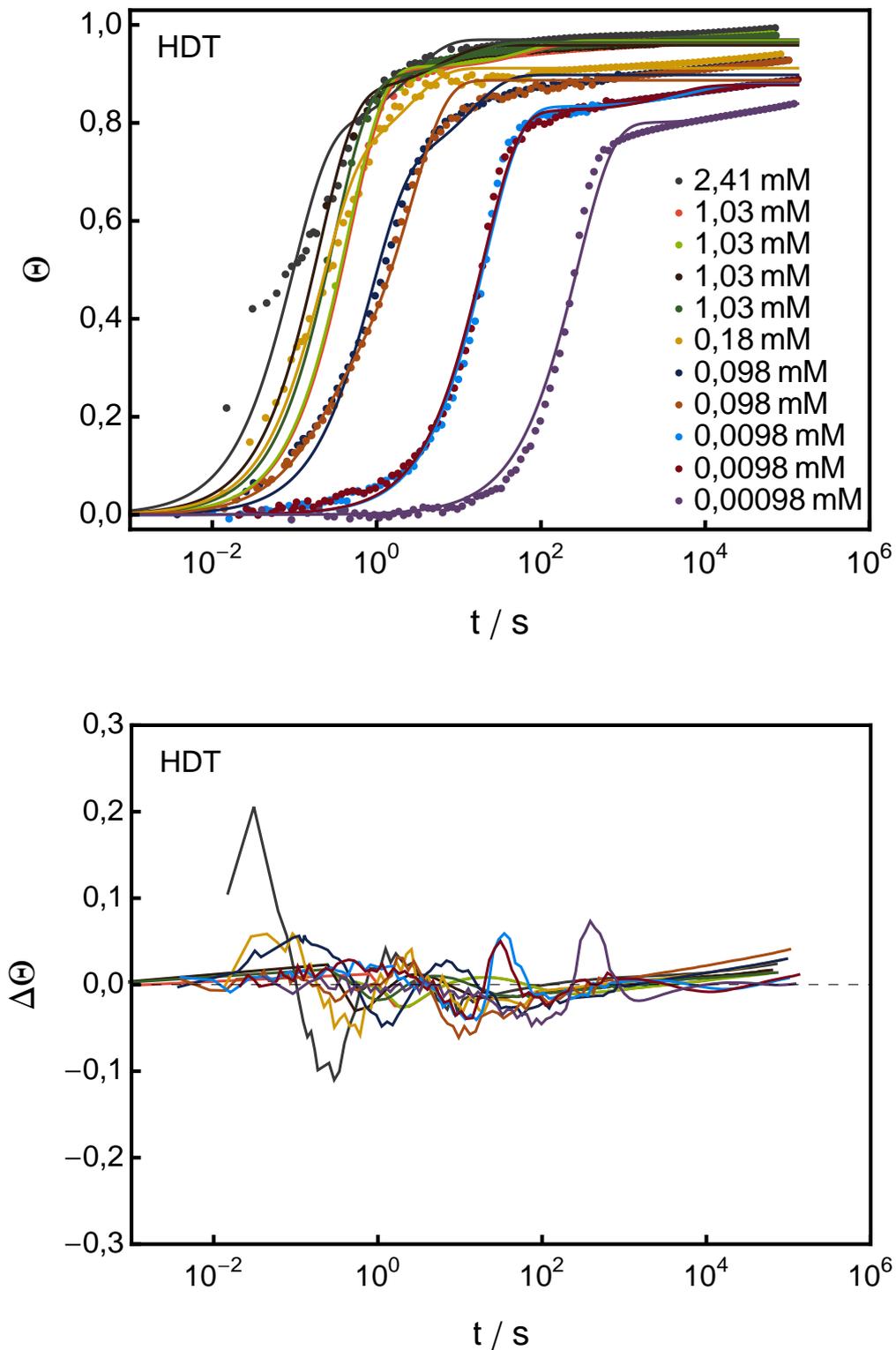
$$\Theta(t) = \Theta_1 (1 - e^{-k_{obs,1} t}) + \Theta_2 (1 - e^{-k_{obs,2} t}) \quad (2.19)$$

an die Adsorption von HDT gezeigt. Das Modell nimmt zwei Populationen  $\Theta_1$  und  $\Theta_2$  an Adsorptionsplätzen an, die unabhängig voneinander besetzt werden. Die realen Daten lassen sich durch diese Herangehensweise deutlich besser abbilden als durch die *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung. Die Abweichung zwischen dem Modell und den Messdaten lässt sich um ca. die Hälfte reduzieren. Allerdings zeigen die angepassten Kurven zusätzliche Wendepunkte, die durch eine späte Besetzung der zunächst inhihierten Spezies an Adsorptionsplätzen entstehen.

Die Geschwindigkeitskonstanten von Adsorption  $k_a$  und Desorption  $k_d$  können für beide Schritte über die Auftragung der observablen Geschwindigkeitskonstanten gegen die Adsorptivkonzentration  $c(A)$  bestimmt werden (vgl. Gl. (2.17)):

$$k_{obs} = k_a c(A) + k_d \quad (5.15)$$

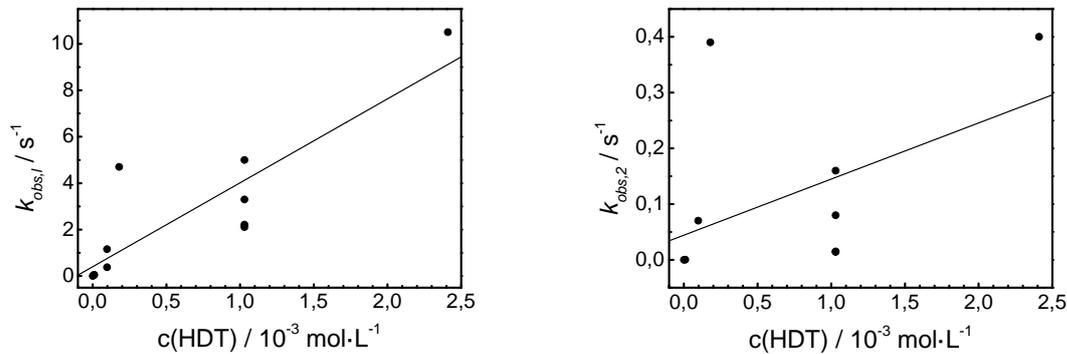
Diese Auftragung ist für beide  $k_{obs}$  in Abb. 5.38 gezeigt. Die Steigungen der resultierenden Geraden ergeben für die Adsorptionskonstanten  $k_{a,1} = (3,6 \pm 0,7) \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  sowie  $k_{a,2} = (1,0 \pm 0,6) \cdot 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .  $k_{a,1}$  ist verglichen mit der aus der Anfangssteigung bestimmten Geschwindigkeitskonstante klein und liegt bei ca. 1/6 des Wertes. Die Geschwindigkeitskonstanten der Desorption  $k_{d,1} = 0,4 \pm 0,6 \text{ s}^{-1}$  und  $k_{d,2} = 0,04 \pm 0,06 \text{ s}^{-1}$  weisen einen Fehler auf, der größer ist als der Wert und sind damit nicht von Null unterscheidbar, obwohl bei der Aufbereitung der Daten ein vorliegendes Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht angenommen wurde. Nach dem Modell von *Damos et al.*,<sup>[43]</sup> das mathematisch gleichwertig ist und deshalb nicht eigens angepasst wurde, können die Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption  $k_a$ , Desorption  $k_d$  und



**Abbildung 5.37.:** Anpassung von zwei unabhängigen Adsorptionsprozessen an die Adsorptionskurven von HDT (oben) mit der Abweichung der Daten vom Modell (unten).

**Tabelle 5.8.:** An die Adsorptionskurven von HDT angepasste Parameter bei Annahme von zwei unabhängigen Adsorptionsprozessen nach Gleichung (2.19). Die aufgrund eines zu hohen Fehlers oder der Lage an der Grenze des zugelassenen Wertebereichs nicht plausiblen Werte sind in eckigen Klammern geschrieben.

$c_0$ $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$k_{obs,1}$ $\text{s}^{-1}$	$k_{obs,2}$ $\text{s}^{-1}$	$\Theta_1$	$\Theta_2$
$2,41 \cdot 10^{-3}$	$10,5 \pm 0,8$	$0,4 \pm 0,1$	$0,77 \pm 0,02$	$[0,2 \pm 0,02]$
$1,03 \cdot 10^{-3}$	$2,11 \pm 0,06$	$0,014 \pm 0,002$	$0,909 \pm 0,003$	$0,054 \pm 0,003$
$1,03 \cdot 10^{-3}$	$2,21 \pm 0,05$	$0,015 \pm 0,002$	$0,912 \pm 0,003$	$0,055 \pm 0,003$
$1,03 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \pm 0,2$	$0,16 \pm 0,02$	$0,857 \pm 0,007$	$0,102 \pm 0,007$
$1,03 \cdot 10^{-3}$	$3,30 \pm 0,07$	$0,08 \pm 0,01$	$0,887 \pm 0,004$	$0,078 \pm 0,004$
$1,8 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \pm 0,3$	$0,39 \pm 0,07$	$0,711 \pm 0,02$	$[0,2 \pm 0,02]$
$9,8 \cdot 10^{-5}$	$1,16 \pm 0,06$	$0,07 \pm 0,01$	$0,70 \pm 0,02$	$[0,2 \pm 0,02]$
$9,8 \cdot 10^{-5}$	$0,38 \pm 0,02$	$[6 \pm 1]$	$0,69 \pm 0,02$	$[0,2 \pm 0,02]$
$9,8 \cdot 10^{-6}$	$0,0468 \pm 0,0009$	$0,00014 \pm 0,00006$	$0,832 \pm 0,004$	$0,047 \pm 0,007$
$9,8 \cdot 10^{-6}$	$0,050 \pm 0,001$	$0,00026 \pm 0,00008$	$0,823 \pm 0,005$	$0,054 \pm 0,006$
$9,8 \cdot 10^{-7}$	$0,00358 \pm 0,00009$	$[0,00002 \pm 0,00003]$	$0,799 \pm 0,007$	$0,04 \pm 0,02$
Mittelwert	–	–	$0,81 \pm 0,08$	$0,11 \pm 0,07$



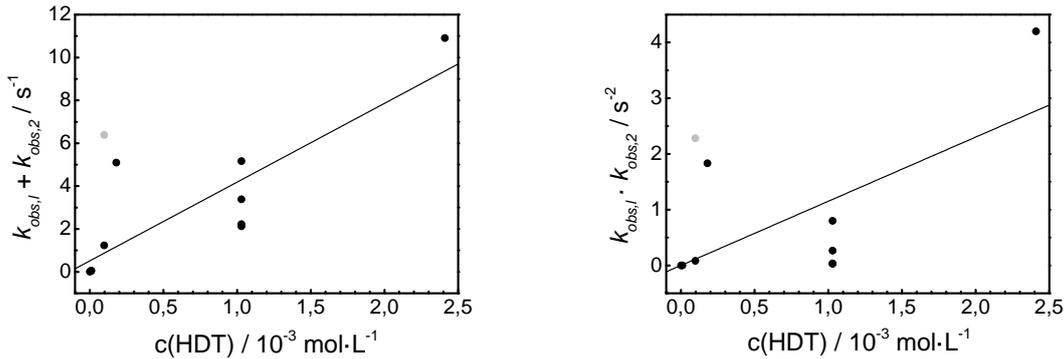
**Abbildung 5.38.:** Verlauf der observablen Geschwindigkeitskonstanten des ersten (links) und zweiten Schrittes (rechts) der Adsorption nach *Hähner* und *DeBono* mit der Adsorptivkonzentration  $c(\text{HDT})$ .

der Umordnung auf der Oberfläche  $k_s$  aus der Auftragung der Summe und des Produktes von  $k_{obs,1}$  und  $k_{obs,2}$  gegen die Adsorptivkonzentration erhalten werden:

$$k_{obs,1} + k_{obs,2} = k_a c(A) + k_d + k_s \quad (2.24)$$

und

$$k_{obs,1} k_{obs,2} = k_a k_s c(A). \quad (2.25)$$



**Abbildung 5.39.:** Auftragung der Summe (links) und des Produkts (rechts) von  $k_{obs,l}$  und  $k_{obs,2}$  aus Tabelle 5.8. Der Wert, der auf Zeile 8 der Tabelle 5.8 beruht, wurde als fehlerhaft betrachtet, daher von der Auswertung ausgenommen und in grau dargestellt.

Der Wert für die Adsorptionskonstante  $k_a = (3,7 \pm 0,8) \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  unterscheidet sich wenig von dem Wert, der nach der Interpretation von *Hähner* und *DeBono* erhalten wurde. Die Umordnung auf der Oberfläche läuft mit  $k_s = 0,3 \pm 0,2 \text{ s}^{-1}$  bei einer höheren Geschwindigkeit als die Desorption mit  $k_d = 0,2 \pm 1 \text{ s}^{-1}$  ab. Der Fehler von  $k_d$ , der aufgrund der fehlenden statistischen Unabhängigkeit der in die Berechnung einfließenden Größen als maximaler Fehler fortgepflanzt wurde, ist allerdings deutlich größer als  $k_d$  selbst.  $k_d$  ist damit wie auch  $k_{d,l}$  und  $k_{d,2}$  nicht von Null unterscheidbar.

Während beide Modelle, auf die Daten dieser Arbeit angewendet, nur ein wenig überzeugendes Ergebnis liefern, ließen sich die Daten der Autoren<sup>[43,247]</sup> sehr gut wiedergeben. Das ist zunächst auf den Umstand zurückzuführen, dass die von *Damos et al.* verwendete Zeitskala mit max. 8000 s deutlich kürzer ist als in dieser Arbeit. Weiterhin liegt die von *DeBono* untersuchte Konzentration mit  $10 \mu\text{M}$  Dodecanthiol in Ethanol in einem Konzentrationsbereich, in dem auch in dieser Arbeit eine gute Anpassung erreicht werden konnte.

### 5.4.5. Diffusionslimitierte Modelle

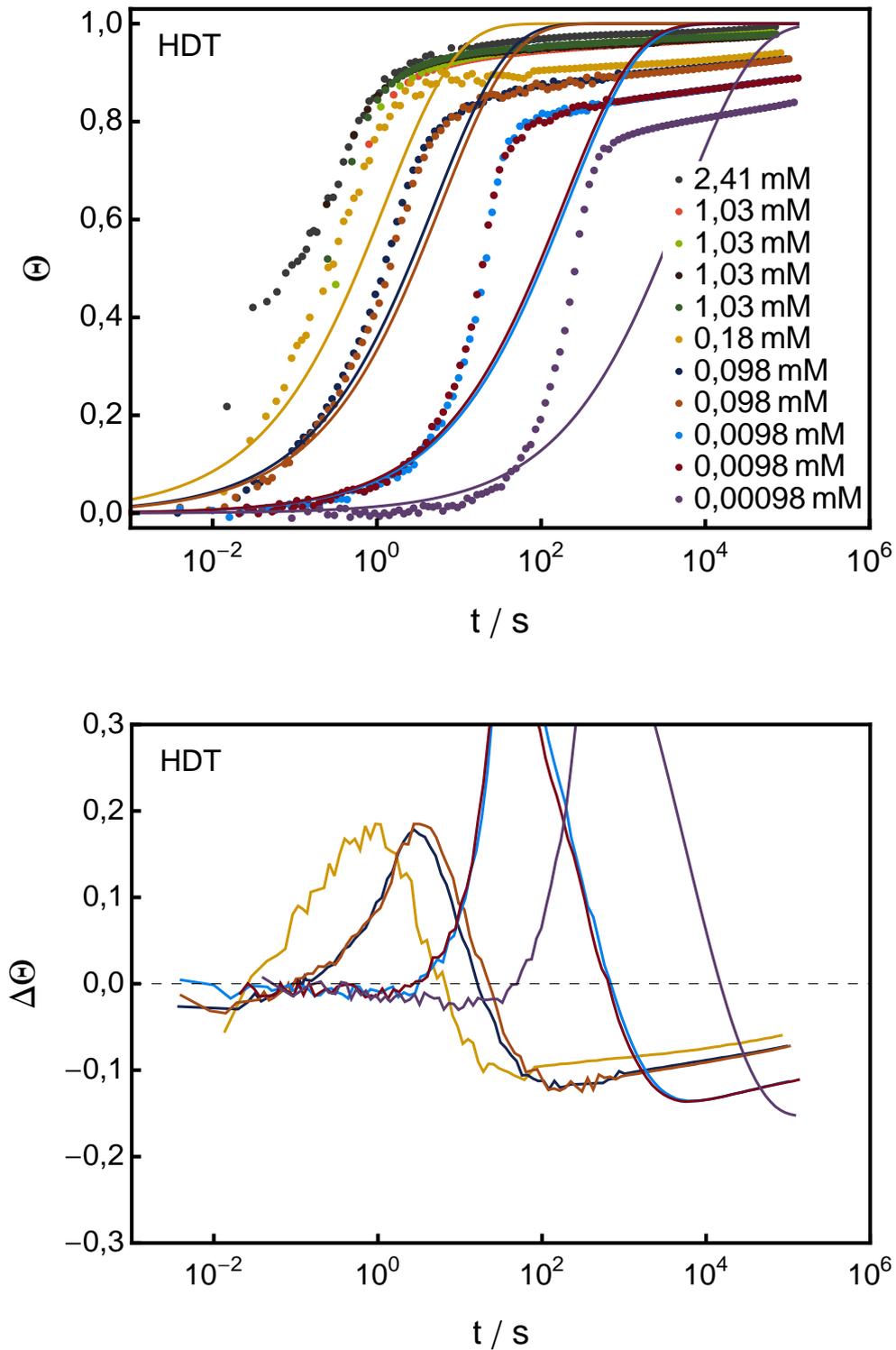
Bei Adsorptionsprozessen an Oberflächen können Geschwindigkeitskonstanten, die deutlich kleiner sind als solche, die aus der Anfangssteigung bestimmt wurden oder mit der Konzentration abnehmen, aus einer Vernachlässigung der Diffusion der Adsorptivmoleküle zur Oberfläche resultieren. Wird davon ausgegangen, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Diffusion durch die Grenzschicht ist und dass die Desorption vernachlässigt werden kann, breitet sich der Diffusionsgradient immer weiter in das als halbunendlich betrachtete Medium aus. Bei einer nicht endenden Adsorption ist die Rate rein diffusionskontrolliert und die Oberflächenbedeckung steigt mit der Wurzel aus der Zeit.<sup>[228,309]</sup> Sinkt die Adsorptionsgeschwindigkeit aufgrund einer sinkenden Zahl an Adsorptionsplätzen mit der Zeit unter die Diffusionsgeschwindigkeit, wird die Rate als diffusionslimitiert bezeichnet. Auch hier besteht nach Gleichung (2.44) eine Abhängigkeit des Bedeckungsgrades von der Wurzel aus der Zeit.

Wird eine Lösung wie in der vorliegenden Arbeit gerührt, kann sich der Diffusionsgradient nur bis zum Ende der unbewegten Grenzschicht an der Oberfläche ausbreiten. Daraufhin bleibt er zeitlich konstant, bis die Adsorptionsgeschwindigkeit unter die Diffusionsgeschwindigkeit sinkt und sich der Diffusionsgradient wieder abbaut. Während der Diffusionsgradient konstant ist, sind auch die Diffusions- und die Adsorptionsrate konstant. Der Bedeckungsgrad ist nun nicht mehr abhängig von der Wurzel aus der Zeit, sondern steigt proportional mit der Zeit, wie es in Abschnitt 2.3.4 beschrieben wird. Weder das diffusionskontrollierte noch das diffusionslimitierte Modell sind demnach geeignet, die vorliegenden Daten wiederzugeben. Diese Einschätzung wird durch das Ergebnis der Anwendung der diffusionslimitierten *Langmuir*-Adsorption nach

$$\Theta(t) = \Theta_{eq} - \Theta_{eq} e^{-(k_a c + k_d)\sqrt{t}} \quad (2.44)$$

auf die Adsorption von HDT auf polykristallinem Gold in Abbildung 5.40 bestätigt.

Die Daten dieser Arbeit lassen sich bis hinunter zu einer Konzentration von  $10 \mu\text{M}$  maximal bis zu einem Bedeckungsgrad von  $\Theta = 0,2$  anpassen, der in weniger als  $10 \text{ s}$  erreicht wird. Bei einer Adsorptivkonzentration von  $1 \mu\text{M}$  lässt sich die Adsorption nur bis  $\Theta = 0,1$  wiedergeben. An diesem Punkt ist rechnerisch die Hälfte der Diffusionsgrenzschicht von ca.  $50 \mu\text{m}$  Dicke vollständig verarmt. Das bedeutet, dass der Diffusionsgradient in Gänze ausgeprägt ist und die Adsorptionsrate konstant wird.



**Abbildung 5.40.:** Durch die diffusionslimitierte *Langmuir*-Adsorption lässt sich nur der Beginn der Adsorption von HDT auf Gold aus ethanolischer Lösung bis  $\Theta = 0,2$  wiedergeben.

**Tabelle 5.9.:** Angepasste Geschwindigkeitskonstanten der diffusionslimitierten *Langmuir*-Adsorption von HDT auf Gold unter Vernachlässigung des Gleichgewichts für den Beginn der Adsorption bis  $\Theta = 0,2$ . In der letzten Spalte ist das Produkt aus Konzentration und Geschwindigkeitskonstante gegeben, das statt der reinen Geschwindigkeitskonstante in der Literatur<sup>[50,228,264]</sup> verwendet wird.

$c_0$	$k_a$	$c_0 \cdot k_a$
$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$10^3 \frac{\text{L}}{\text{mol s}^{0,5}}$	$\text{s}^{-0,5}$
$1,8 \cdot 10^{-4}$	$5 \pm 1$	$0,9 \pm 0,2$
$9,8 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \pm 0,2$	$0,45 \pm 0,04$
$9,8 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \pm 0,2$	$0,41 \pm 0,04$
$9,8 \cdot 10^{-6}$	$7,1 \pm 0,2$	$0,069 \pm 0,006$
$9,8 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \pm 0,2$	$0,073 \pm 0,006$
$9,8 \cdot 10^{-7}$	$14,0 \pm 0,8$	$0,014 \pm 0,001$
Mittelwert	$7 \pm 4$	–

Peterlinz und Georgiadis<sup>[228]</sup>, Subramanian und Lakshminarayanan<sup>[50]</sup> sowie He et al.<sup>[264]</sup> konnten hingegen die ersten 1400 s der Adsorption von Alkanthiolen im Konzentrationsbereich zwischen 1 mM und 1  $\mu$ M gut mit dem diffusionslimitierten Modell anpassen. Mit Ausnahme der von Subramanian und Lakshminarayanan bestimmten Geschwindigkeitskonstanten liegen die Literaturwerte bei 1/10 der in der vorliegenden Arbeit bestimmten Werte. Zustande kommen diese Abweichungen durch die unterschiedliche Durchführung der Abscheidung, die in der genannten Literatur aus unbewegter Lösung stattgefunden hat.

Rouhana et al.<sup>[265]</sup> haben zur Beschreibung der Abscheidung aus bewegter Lösung ein Modell entwickelt, das einen linearen Diffusionsgradienten innerhalb der unbewegten Grenzschicht an der Substratoberfläche annimmt, der mit zunehmender Schichtbildung zurückgeht. Damit geht die anfängliche Diffusionslimitierung in eine Adsorptionslimitierung über. Die Diffusion wird über den Massentransport zur Oberfläche mit der Geschwindigkeitskonstante  $k_0$  einbezogen. Die Adsorption selbst wird als *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung angenommen, die um eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Adsorption vom Bedeckungsgrad  $\Theta$  erweitert wurde, wodurch sich

die neue, bedeckungsgradunabhängige Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  ergibt.

$$\frac{d\Theta}{dt} = \frac{k_1 c_0 (1 - \Theta)^2}{1 + \frac{k_1}{k_0} (1 - \Theta)^2} \quad (2.51)$$

In Abbildung 5.41 zeigt sich am Beispiel von HDT eine Schwäche des Modells bei höheren Bedeckungsgraden, die sich nicht darauf beschränkt, dass kein Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht einbezogen wird. Durch die Annahme einer bedeckungsgradabhängigen Geschwindigkeitskonstanten nach  $k_a = k_1 (1 - \Theta)$ , fällt die Hemmung der Adsorption durch dieses Modell bei fortgeschrittener Adsorption zu stark aus. Allerdings erlaubt die Diffusionslimitierung der Adsorption durch eine Grenzschicht konstanter Dicke eine wesentlich bessere Beschreibung der anfänglichen Adsorption im gerührten System als die klassische Diffusionslimitierung nach Gleichung (2.44).

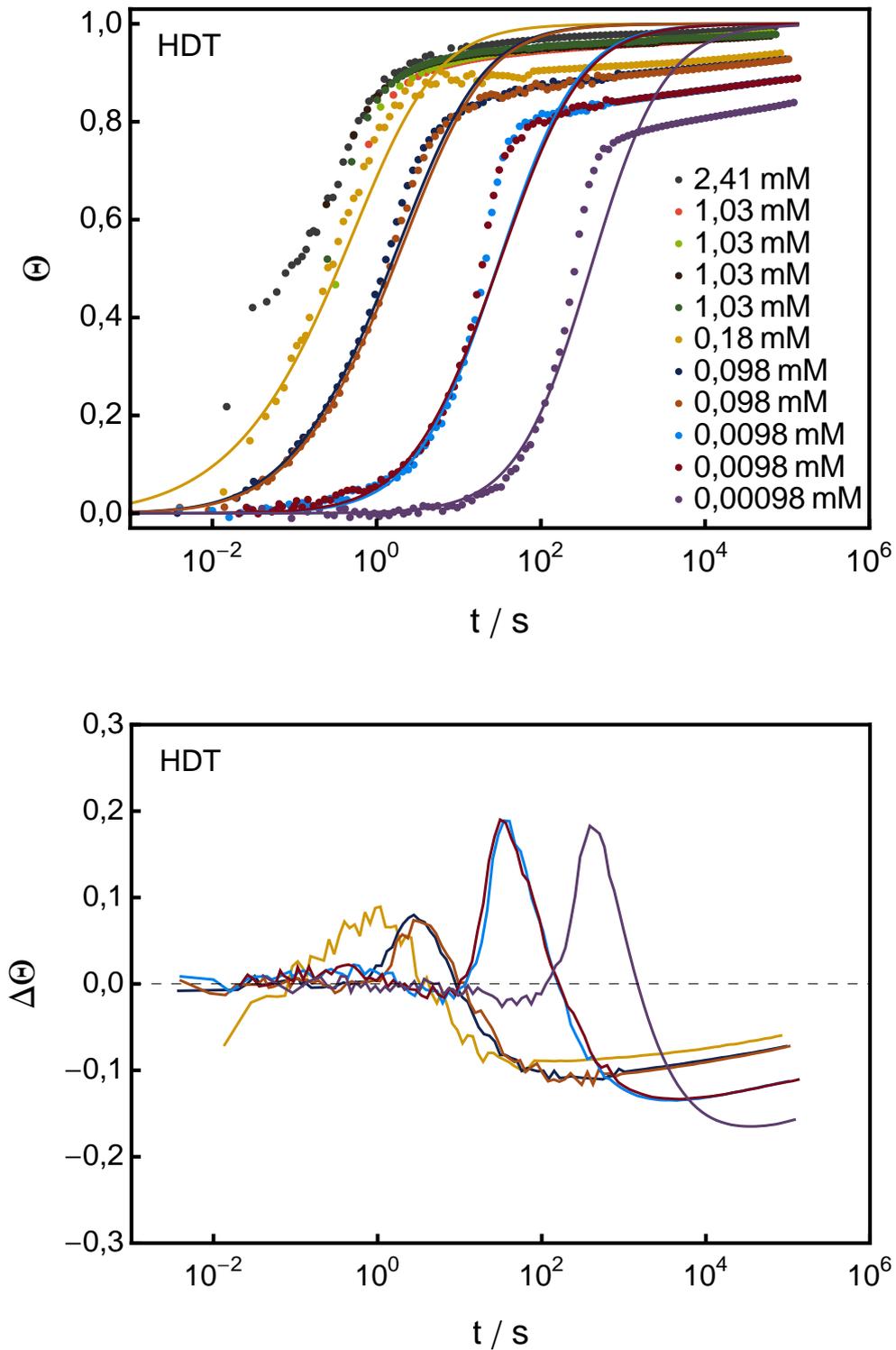
**Tabelle 5.10.:** An die Adsorption von HDT auf Gold angepasste Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption nach *Rouhana* et al. für den Beginn der Adsorption bis  $\Theta = 0,4$ . Aufgrund eines zu hohen Fehlers nicht plausible Werte sind in eckigen Klammern geschrieben.

$c_0$	$k_1$	$k_0$
$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$10^3 \frac{\text{L}}{\text{mol s}}$	$10^3 \frac{\text{L}}{\text{mol s}}$
$1,8 \cdot 10^{-4}$	$9 \pm 2$	$9 \pm 4$
$9,8 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \pm 0,1$	$5,0 \pm 0,2$
$9,8 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \pm 0,1$	$4,5 \pm 0,2$
$9,8 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \pm 0,3$	$6 \pm 2$
$9,8 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \pm 0,3$	$4,1 \pm 0,9$
$9,8 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \pm 0,4$	$[2 \pm 30]$
Mittelwert	$4 \pm 3$	$6 \pm 2$

Die Anfangssteigung der Adsorption ist in diesem Modell durch den etwas komplexeren Term

$$\left[ \frac{d\Theta}{dt} \right]_{\Theta \rightarrow 0} = \frac{k_1 c_0}{1 + \frac{k_1}{k_0}} \quad (5.16)$$

gegeben. Aus einer Auftragung der Anfangssteigung gegen die Konzentration lässt sich



**Abbildung 5.41.:** Die Adsorption nach *Rouhana et al.* erlaubt eine deutlich bessere Beschreibung der beginnenden Adsorption von HDT aus gerührter ethanolischer Lösung an Gold als die diffusionslimitierte *Langmuir*-Adsorption. Sie führt aber im weiteren Verlauf zu einer zu starken Inhibierung.

also die gemischte Geschwindigkeitskonstante  $k = k_1/(1 + k_1/k_0)$  gewinnen. Die Umstellung nach  $k_1$  ergibt

$$k_1 = \frac{k k_0}{k_0 - k} \quad (5.17)$$

worüber sich  $k_1$  bestimmen lässt, sofern die Geschwindigkeitskonstante der Diffusion  $k_0$  bekannt ist. Für die untersuchten Thiole wurde sie in Abschnitt 5.3.4 bestimmt. In Tabelle 5.11 ist sie zusammen mit der jeweiligen gemischten Geschwindigkeitskonstante aus der Auftragung der Anfangssteigung aufgeführt.

**Tabelle 5.11.:** Nach der Methode von *Rouhana et al.*<sup>[265]</sup> experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption der untersuchten Thiole an polykristallinem Gold aus ethanolischer Lösung (s. Tabellen 5.2 und 5.3).

Adsorptiv	$k(m = 1)$	$k_0$	$k_1$
	$10^3 \frac{\text{L}}{\text{mol s}}$	$10^3 \frac{\text{L}}{\text{mol s}}$	$10^3 \frac{\text{L}}{\text{mol s}}$
AdaSH	61	5,9	-6,5
HDT	23	2,36	-2,6
TP2SH	7,3	2,52	-3,8

Da die gemischten Geschwindigkeitskonstanten für alle Thiole größer sind als  $k_0$ , sind die sich mit diesen Werten nach Gleichung (5.17) ergebenden Adsorptionskonstanten negativ. Hier zeigt sich, dass die Annahme eines linearen Konzentrationsgradienten in der unbewegten Grenzschicht, der bereits zum Start der Adsorption vollständig ausgeprägt ist, eine Näherung darstellt, die weder bei fortgeschrittener Adsorption noch zu Beginn des Prozesses haltbar ist.

Die Änderung des Diffusionsgradienten während des Prozesses kann simuliert werden, indem die Diffusionsgrenzschicht in  $N$  Lagen unterteilt wird, zwischen denen der Stoffaustausch entlang von linearen Diffusionsgradienten stattfindet (s. Abschnitt 2.3.4). In dieser Arbeit wurde ein System von  $N = 10$  Lagen gewählt. Die oberflächenangrenzende Schicht  $z_1$  kann vom Adsorptiv nur in Richtung der nächsthöheren Schicht oder durch

Adsorption an der Oberfläche verlassen werden, woraus sich das folgende Differentialgleichungssystem ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{dc(A, z_N)}{dt} &= D \left( \frac{N}{\delta} \right)^2 [c_0(A) - 2c(A, z_N) + c(A, z_{N-1})] \\ \frac{dc(A, z_i)}{dt} &= D \left( \frac{N}{\delta} \right)^2 [c(A, z_{i+1}) - 2c(A, z_i) + c(A, z_{i-1})] \quad ; \quad 1 < i < N \quad (5.18) \\ \frac{dc(A, z_1)}{dt} &= D \left( \frac{N}{\delta} \right)^2 [c(A, z_2) - c(A, z_1)] - \frac{d\Theta}{dt} \frac{N}{\delta} S_{b,max} \end{aligned}$$

Während die zuvor vorgestellten Modelle eine analytische Lösung zulassen, kann dieses Gleichungssystem nur noch numerisch gelöst werden. Aufgrund der Steifheit des Systems, die kein explizites Verfahren wie den *Runge-Kutta*-Algorithmus zulässt, wurde das implizite Verfahren der „Backward Differentiation Formula“ (BDF) angewendet.

Das Diffusionsschichtsystem (5.19) wurde zunächst mit der *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung kombiniert, um eine möglichst einfache Adsorption zu simulieren. Unter Annahme des experimentell gefundenen Werts der Adsorptionskonstante  $k_a$  und der Diffusionsschichtdicke  $\delta$  wurde unter Vernachlässigung der Desorption erst der Diffusionskoeffizient für den Beginn der Adsorption angepasst. Anschließend wurde der Mittelwert aus den erhaltenen Fitparametern der niedrigeren Konzentrationen gebildet, die unter partieller Diffusionskontrolle laufen. Nach Einsetzen dieses Wertes wurden  $k_a$  und  $\delta$  gemeinsam angepasst. Für TP2SH musste dieses Vorgehen in mehreren Iterationsschritten wiederholt werden, um konsistente Daten zu erzeugen. Die erhaltenen Parameter, die Mittelwerte und die Startwerte sind in Tabelle 5.12 aufgeführt.

Wie schon nach dem Vergleich zwischen dem in dieser Arbeit und dem von *Tominaga* und *Matsumoto*<sup>[340]</sup> bestimmten Diffusionskoeffizienten von Butanol in Ethanol in Abschnitt 4.5.2 erwartet, fallen die erhaltenen Werte für die Diffusionskoeffizienten größer aus als diejenigen, die mit der Schlierenmethode bestimmt wurden. Auch die Größe der Abweichung der Werte für HDT und AdaSH zwischen 20 und 30 % liegt in dem erwarteten Bereich. Entsprechend plausibel sind die Ergebnisse für die Dicke der Diffusionsgrenzschicht. Allerdings lassen sich beide Größen aufgrund der fehlenden Diffusionslimitierung für die höheren Konzentrationen nicht gut anpassen. Die Größe von  $k_a$  stimmt sehr gut mit den experimentellen Daten überein.  $k_a$  weist zudem, anders als für das *Langmuir*-Modell erster Ordnung unter Vernachlässigung der Diffusion, keine

**Tabelle 5.12.:** Angepasste Parameter der beginnenden Adsorption von HDT (oben), TP2SH (Mitte) und AdaSH (unten) aus ethanolischer Lösung an Gold nach *Langmuir* mit Diffusionsschichtsystem bis  $\Theta = 0,4$ . Die aufgrund eines zu hohen Fehlers oder der Lage nah an der Grenze des zugelassenen Wertebereichs nicht plausiblen Werte sind in eckigen Klammern geschrieben.

$c_0$ $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$D$ $10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	$\delta$ $\mu\text{m}$	$k_a$ $10^4 \frac{\text{L}}{\text{mol s}}$
$1,8 \cdot 10^{-4}$	[10 ± 7]	$(2,1 \pm 0,5) \cdot 10^2$	$3,3 \pm 0,4$
$9,8 \cdot 10^{-5}$	$1,75 \pm 0,07$	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^2$	$2,3 \pm 0,2$
$9,8 \cdot 10^{-5}$	$1,41 \pm 0,05$	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$2,0 \pm 0,2$
$9,8 \cdot 10^{-6}$	$1,09 \pm 0,02$	$63 \pm 2$	[10 ± 5]
$9,8 \cdot 10^{-6}$	$1,20 \pm 0,03$	$58 \pm 2$	[10 ± 7]
$9,8 \cdot 10^{-7}$	$0,779 \pm 0,007$	$(7 \pm 1) \cdot 10^1$	$2 \pm 1$
Mittelwert	$1,3 \pm 0,4$	–	$2,4 \pm 0,6$
Startwert	0,84	46	2,3
$3,84 \cdot 10^{-4}$	$0,33 \pm 0,06$	$[(0,07 \pm 1) \cdot 10^3]$	$0,6 \pm 0,5$
$3,84 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \pm 0,1$	$[(0,07 \pm 2) \cdot 10^3]$	$0,6 \pm 0,7$
$4,6 \cdot 10^{-5}$	$6 \pm 1$	$[(1 \pm 2) \cdot 10^2]$	$1,4 \pm 0,4$
$3,4 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \pm 0,3$	$(9 \pm 2) \cdot 10^1$	$1,04 \pm 0,06$
$3,4 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \pm 0,4$	$(1 \pm 0,2) \cdot 10^2$	$1,17 \pm 0,05$
$2,3 \cdot 10^{-6}$	$0,90 \pm 0,01$	$(1 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$0,32 \pm 0,09$
Mittelwert	[2 ± 2]	–	$0,9 \pm 0,4$
Startwert	0,9	50	0,73
$1,1 \cdot 10^{-4}$	[10 ± 8]	$[(0,07 \pm 1) \cdot 10^1]$	[6 ± 7]
$1,1 \cdot 10^{-4}$	[10 ± 7]	[1 ± 9]	[6 ± 6]
$1,24 \cdot 10^{-4}$	$[(1 \pm 2) \cdot 10^1]$	$[(0,5 \pm 1) \cdot 10^3]$	$7 \pm 2$
$9,7 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \pm 0,1$	$39 \pm 5$	[10 ± 6]
$9,7 \cdot 10^{-6}$	$2,23 \pm 0,07$	$45 \pm 4$	[10 ± 5]
$1,24 \cdot 10^{-6}$	$1,08 \pm 0,02$	$90 \pm 8$	[10 ± 10]
$1,24 \cdot 10^{-6}$	$0,992 \pm 0,02$	$98 \pm 7$	[10 ± 10]
Mittelwert	$1,7 \pm 0,8$	–	–
Startwert	1,4	53	6,1

Konzentrationsabhängigkeit auf. Die jeweiligen Mittelwerte von  $k_a$  und  $D$  wurden verwendet, um die Adsorption von HDT und von AdaSH an Gold im Gleichgewichtsfall durch Variation von  $\delta$  und der Desorptionskonstante  $k_d$  anzupassen (s. Abb. 5.42 und 5.44 sowie Tab. 5.13).

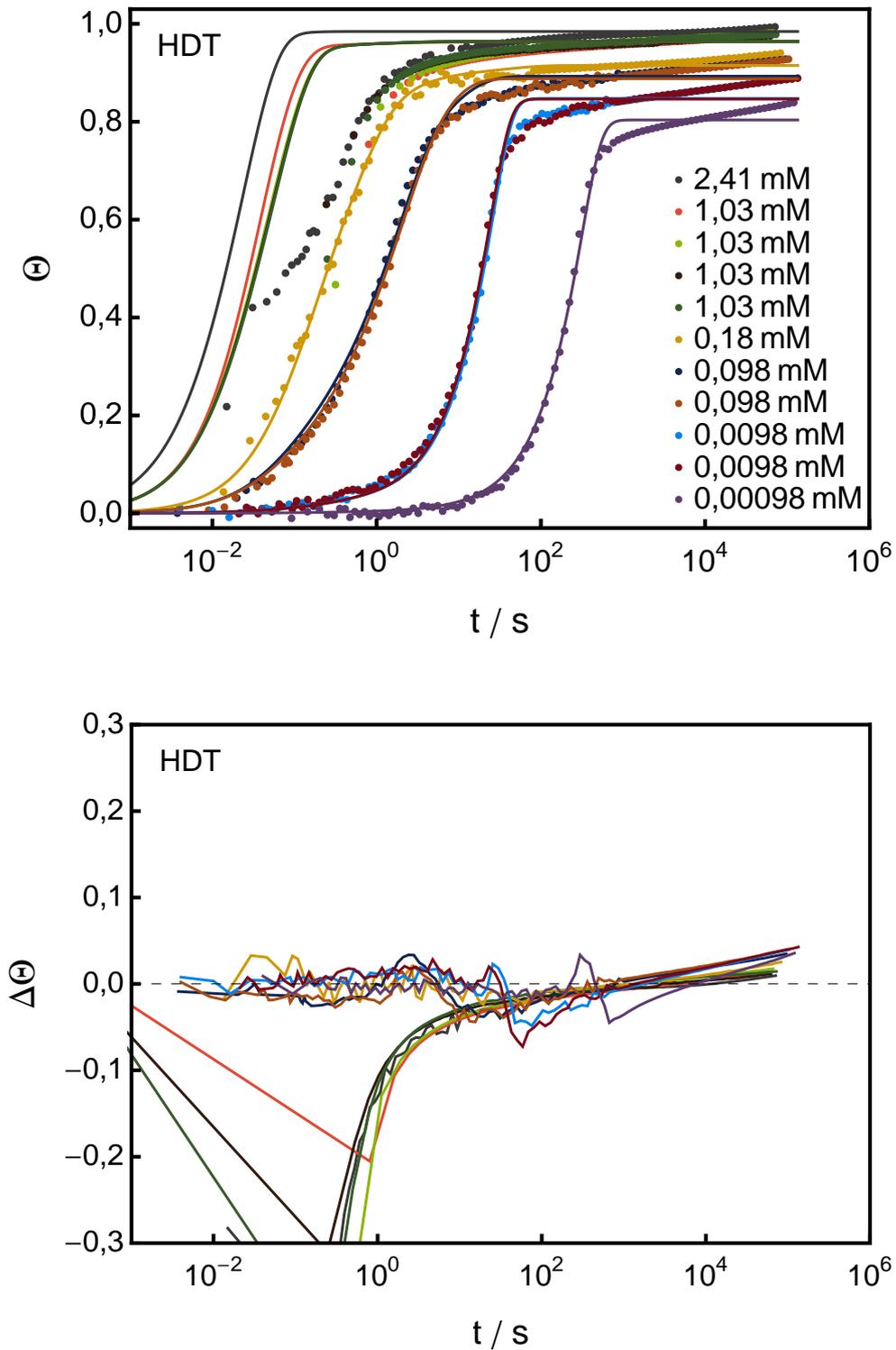
Ein Vergleich der Ergebnisse der *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung mit (s. Abb. 5.42 bis 5.44) und ohne Diffusionsschichtsystem (s. Abb. 5.34 bis 5.36) zeigt eine Verbesserung der Anpassung durch die Einführung der Diffusion. Diese manifestiert sich im Anfangsbereich der Adsorption durch eine Verringerung der Abweichung zwischen dem Modell und den Datenpunkten.

Obwohl durch die Annahme einer Diffusionsgrenzschicht die Berechnung der Adsorption deutlich verbessert werden kann, zeigt sich das *Langmuir*-Modell erster Ordnung nach der Betrachtung für alle untersuchten Konzentrationen erneut als nicht geeignet. Die Messkurven der höchsten Konzentrationen besitzen im Anfangsbereich mit  $\Theta < 0,4$  keine ausreichende Datendichte, um unter Vernachlässigung der Desorption angepasst zu werden. Unter Anwendung des Mittelwerts für  $k_a$  zeigt das Modell von diesen Kurven eine große Abweichung (vgl. Abb. 5.42 und 5.44). Eine bessere Anpassung lässt sich nur mit einer deutlich kleineren Adsorptionskonstante erreichen. Es ist möglich, dass aufgrund des sehr schnellen Widerstandsanstiegs bei der Messung und der daraus resultierenden geringen Datendichte der tatsächliche zeitliche Nullpunkt der Adsorption nicht genau genug bestimmt werden konnte.

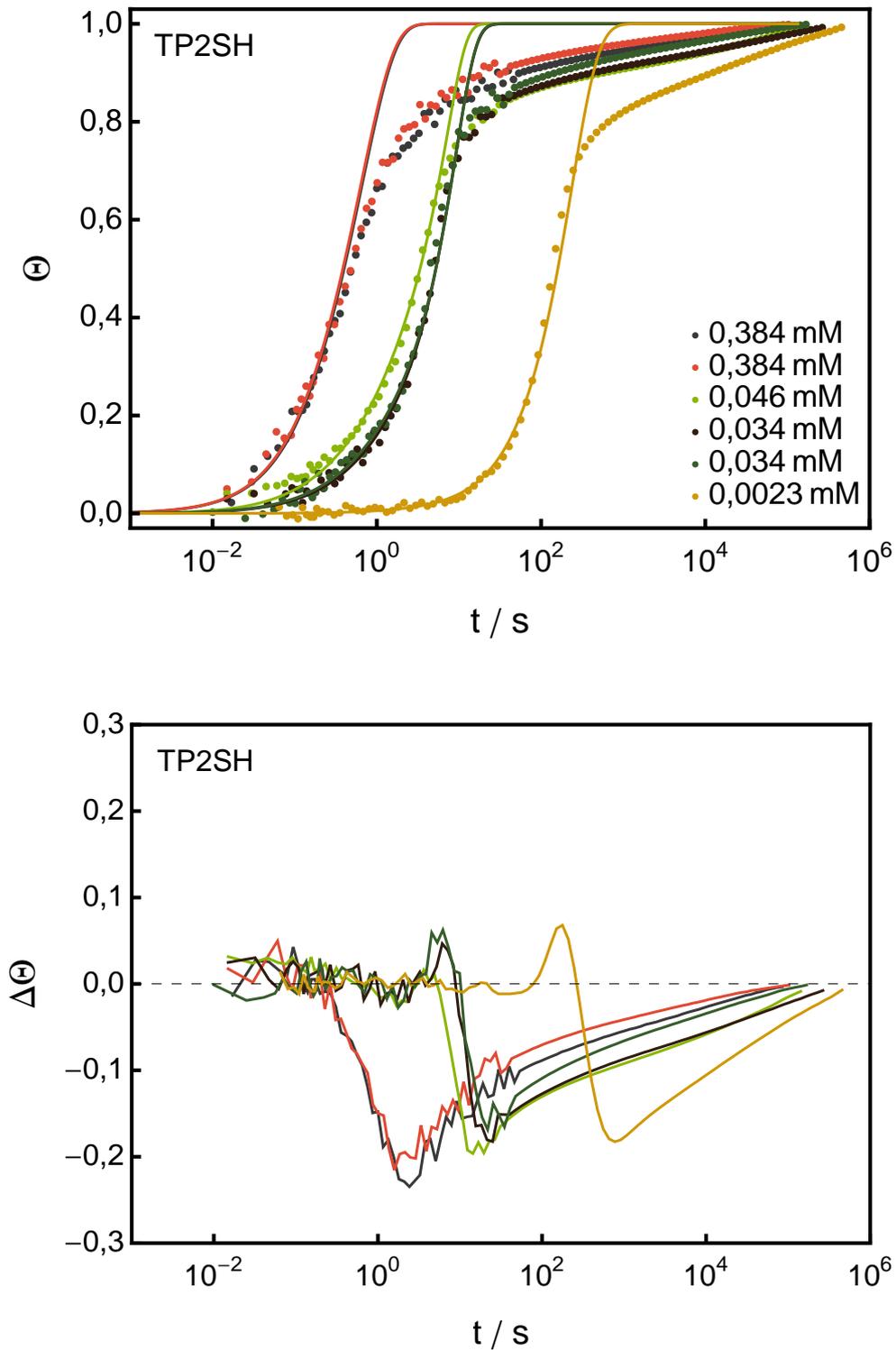
Die Desorptionskonstante weist weiterhin einen mit der Konzentration abnehmenden Trend auf. Eine Verbesserung dieses Verhaltens durch die Einführung der Diffusion ist allerdings nicht zu erwarten. Der Einfluss der Diffusion auf die Adsorption bei höheren Bedeckungsgraden ist unter den gegebenen Reaktionsbedingungen vernachlässigbar. Daraus folgt für diesen Mechanismus die weitere Gültigkeit der *Langmuir*-Isotherme, die nach Abschnitt 5.3.2 nicht bestätigt werden konnte. Statt dessen wurde eine gute Übereinstimmung mit der *Freundlich*-Isotherme gefunden, was ein Hinweis auf Adsorptionsplätze mit unterschiedlicher Adsorptionseenthalpie ist. Dafür können Wechselwirkungen zwischen den Adsorbateilchen oder die Abweichung der Oberfläche von der idealen Planarität, was zu unterschiedlicher Erreichbarkeit und Energie der Adsorptionsplätze führt, verantwortlich sein.<sup>[361]</sup>

**Tabelle 5.13.:** Erhaltene Diffusionsschichtdicken und Desorptionskonstanten der Adsorption erster Ordnung nach *Langmuir* mit Diffusionsschichtsystem für HDT (oben) mit  $k_a = 2,4 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und  $D = 1,25 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  und für AdaSH (unten) mit  $k_a = 6,2 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und  $D = 1,72 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Die aufgrund eines zu hohen Fehlers oder der Lage nah an der Grenze des zugelassenen Wertebereichs nicht plausiblen Werte sind in eckigen Klammern geschrieben.

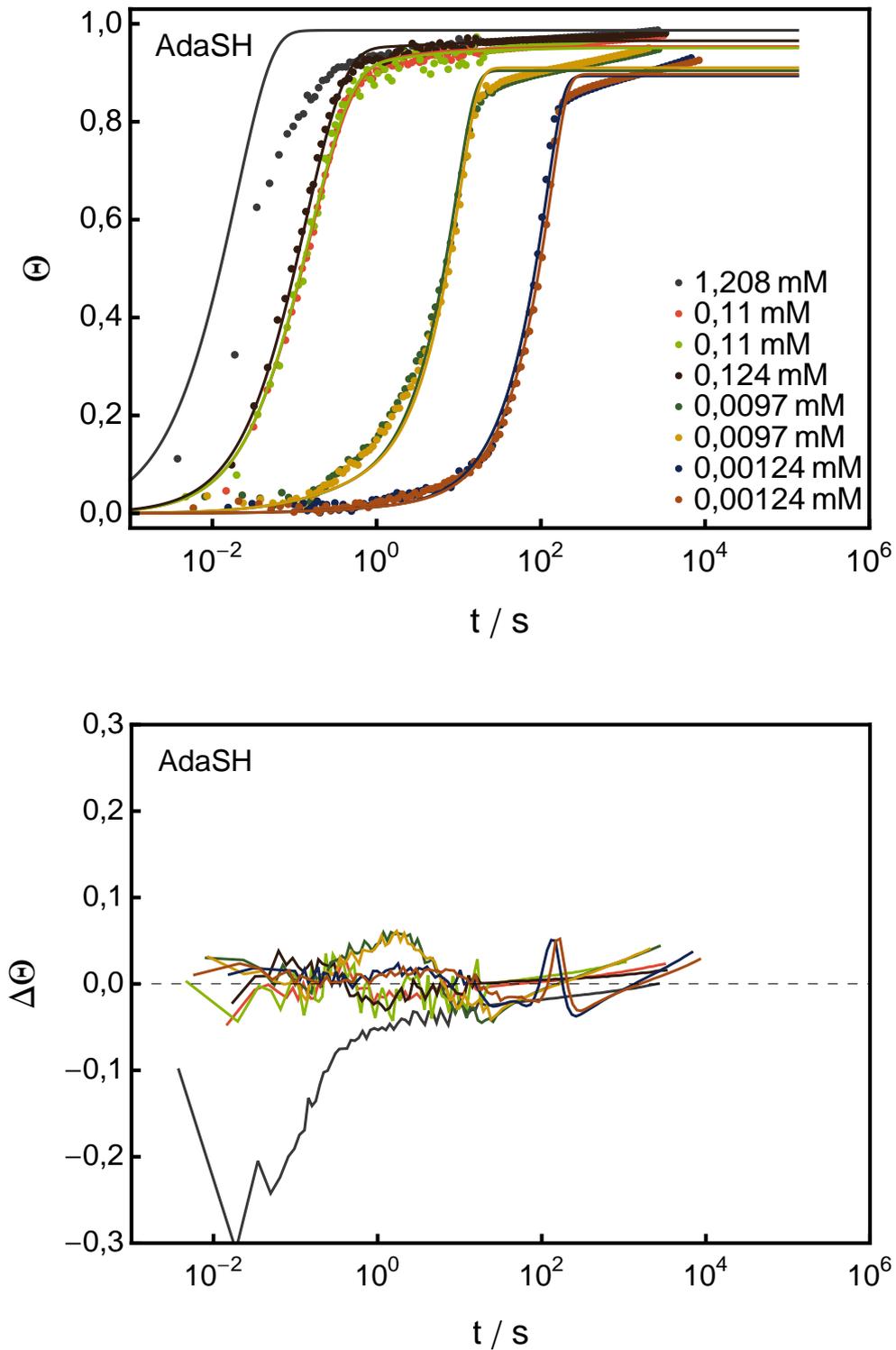
$c_0$	$\delta$	$k_d$
$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$\mu\text{m}$	$\text{s}^{-1}$
$2,41 \cdot 10^{-3}$	$[(1 \pm 9) \cdot 10^1]$	$[1 \pm 1]$
$1,03 \cdot 10^{-3}$	$[(0,3 \pm 4) \cdot 10^3]$	$[1,0 \pm 0,1]$
$1,03 \cdot 10^{-3}$	$[(0,8 \pm 6) \cdot 10^2]$	$[1,0 \pm 0,2]$
$1,03 \cdot 10^{-3}$	$[(0,7 \pm 3) \cdot 10^2]$	$[1,0 \pm 0,1]$
$1,03 \cdot 10^{-3}$	$[(0,7 \pm 3) \cdot 10^2]$	$[1,0 \pm 0,2]$
$1,8 \cdot 10^{-4}$	$(3,7 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$0,435 \pm 0,008$
$9,8 \cdot 10^{-5}$	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$0,305 \pm 0,008$
$9,8 \cdot 10^{-5}$	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$0,321 \pm 0,008$
$9,8 \cdot 10^{-6}$	$52 \pm 1$	$0,046 \pm 0,001$
$9,8 \cdot 10^{-6}$	$49 \pm 1$	$0,046 \pm 0,001$
$9,8 \cdot 10^{-7}$	$67 \pm 1$	$0,0062 \pm 0,0001$
Mittelwert	–	$(0,2 \pm 0,2)$
Startwert	46	0,001
$1,208 \cdot 10^{-3}$	$[(1 \pm 5) \cdot 10^1[$	$[1,0 \pm 0,6]$
$1,1 \cdot 10^{-4}$	$[(6,7 \pm 0,2) \cdot 10^2]$	$0,332 \pm 0,003$
$1,1 \cdot 10^{-4}$	$[(7,5 \pm 0,4) \cdot 10^2]$	$0,35 \pm 0,01$
$1,24 \cdot 10^{-4}$	$[(1,00 \pm 0,07) \cdot 10^3]$	$0,28 \pm 0,01$
$9,7 \cdot 10^{-6}$	$45 \pm 1$	$0,064 \pm 0,003$
$9,7 \cdot 10^{-6}$	$51 \pm 1$	$0,059 \pm 0,003$
$1,24 \cdot 10^{-6}$	$76 \pm 1$	$0,0092 \pm 0,0003$
$1,24 \cdot 10^{-6}$	$87 \pm 1$	$0,0088 \pm 0,0003$
Mittelwert	–	$[0,2 \pm 0,2]$
Startwert	53	0,001



**Abbildung 5.42.:** Anpassung der *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung mit vorgelagertem Diffusionsschichtsystem unter Einbeziehung des Gleichgewichts an die Widerstandskurven der Adsorption von HDT an Gold (oben) und die zugehörigen Abweichungen zwischen den Datenpunkten und dem Modell (unten). Zur Anpassung des Modells wurden die Adsorptionskonstante  $k_a$  und der Diffusionskoeffizient  $D$  fixiert.



**Abbildung 5.43.:** Anpassung der *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung mit vorgelager-tem Diffusionsschichtsystem unter Vernachlässigung des Gleichgewichts an die Widerstandskurven der Adsorption von TP2SH an Gold (oben) für den Messbereich bis  $\Theta = 0,4$  und die zugehörigen Abweichungen zwischen den Datenpunkten und dem Modell (unten).



**Abbildung 5.44.:** Anpassung der *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung mit vorgelager-tem Diffusionssystem unter Einbeziehung des Gleichgewichts an die Widerstandskurven der Adsorption von AdaSH an Gold (oben) und die zugehörigen Abweichungen zwischen den Datenpunkten und dem Modell (unten). Zur Anpassung des Modells wurden die Adsorptionskonstante  $k_a$  und der Diffusionskoeffizient  $D$  fixiert.

### 5.4.6. Adsorption unter Annahme von Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatteilchen

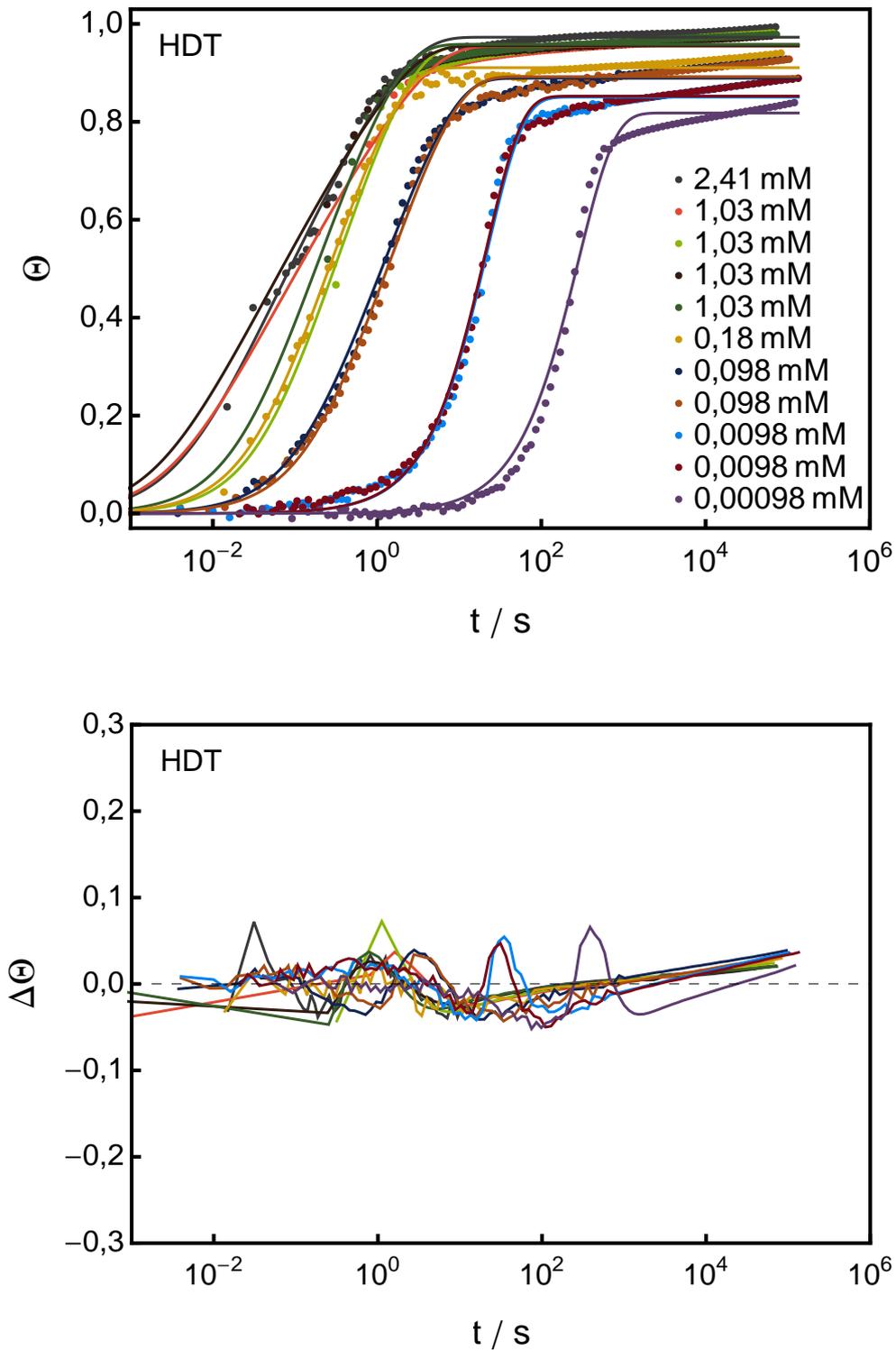
Das von *Liao et al.*<sup>[49,256]</sup> entwickelte sogenannte Chemisorptionsmodell bezieht die Wechselwirkung zwischen den organischen Resten einer SAM über die Wechselwirkungsenergie zwischen den Ketten  $\epsilon$  und das Chemisorptionspotential  $\mu_s$  in die Adsorption mit ein.  $\epsilon$  kann sowohl positiv als auch negativ sein, wobei negative Werte abstoßende Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatteilchen bedeuten. Mit zunehmendem Bedeckungsgrad resultiert aus einem negativen  $\epsilon$  also eine zusätzliche Hemmung der Adsorption.  $\mu_s$  ist die Potentialdifferenz zwischen dem adsorbierten Zustand eines isolierten Teilchens und dem Zustand in Lösung. Es setzt sich aus Beiträgen der Solvatationsenergie vor und nach der Adsorption sowie der Au–S- und der H–S-Bindungsenergie zusammen.  $\mu_s$  ist damit die Triebkraft der Reaktion und bestimmt neben der Geschwindigkeit zusammen mit  $\epsilon$  die Gleichgewichtslage. Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Modellen, die mit den Geschwindigkeitskonstanten für Adsorption und Desorption arbeiten, beinhaltet dieses Modell eine übergeordnete Geschwindigkeitskonstante  $\Upsilon$ . Diese wird von den Autoren als inverse mikroskopische Relaxationszeit interpretiert und ist abhängig von der Aktivierungsenergie der Adsorption.

Adsorption und Desorption können nicht getrennt werden, weshalb eine Anpassung der anfänglichen Adsorption unter Vernachlässigung des Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichtes nicht möglich ist. Der Desorptionsterm ist, anders als bei der *Langmuir*-Adsorption, nicht nur abhängig vom Bedeckungsgrad  $\Theta$ , sondern auch von der Besetzungsdichte der Lösung  $n_b = V_m \cdot c$ . Durch Einsetzen von  $V_m \cdot c$  in Gleichung (2.26) ergibt sich für die Adsorptionsgeschwindigkeit:

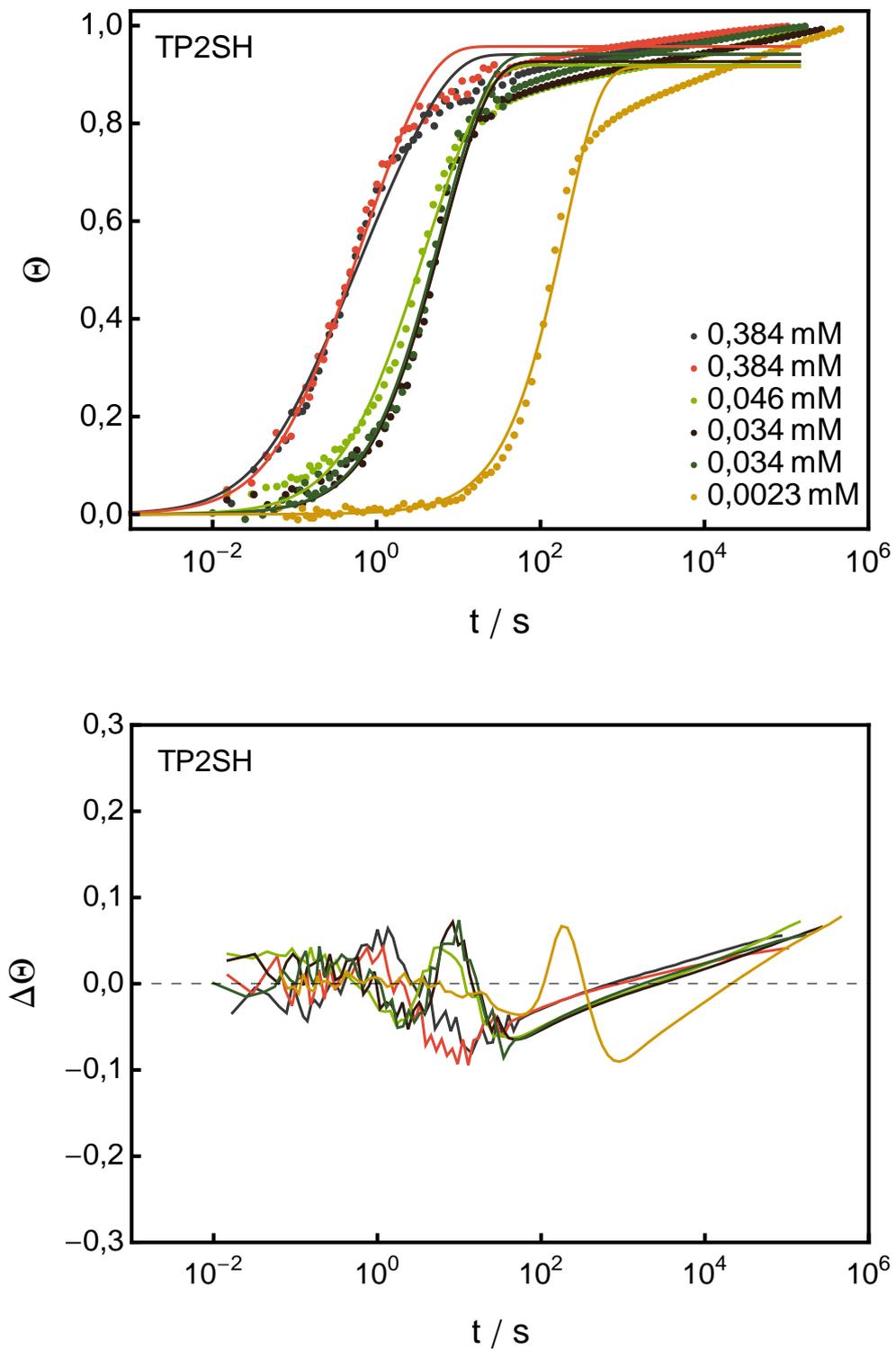
$$\frac{d\Theta}{dt} = \Upsilon (1 - \Theta) V_m c_0(A) e^{\frac{z\Theta}{2} \frac{\epsilon + \mu_s}{RT}} - \Upsilon \Theta (1 - V_m c_0(A)) e^{-\frac{z\Theta}{2} \frac{\epsilon + \mu_s}{RT}} \quad (5.19)$$

Das Ergebnis der Anpassung des Chemisorptionsmodells, die zunächst unter Vernachlässigung der Diffusion durchgeführt wurde, ist in den Abbildungen 5.45 bis 5.47 gezeigt. Da die Dichte der Substanzen nicht bekannt ist, wurde das molare Volumen  $V_m$  aus der Oberflächendichte der SAM und der Schichtdicke abgeschätzt (s. Tabelle 5.14).

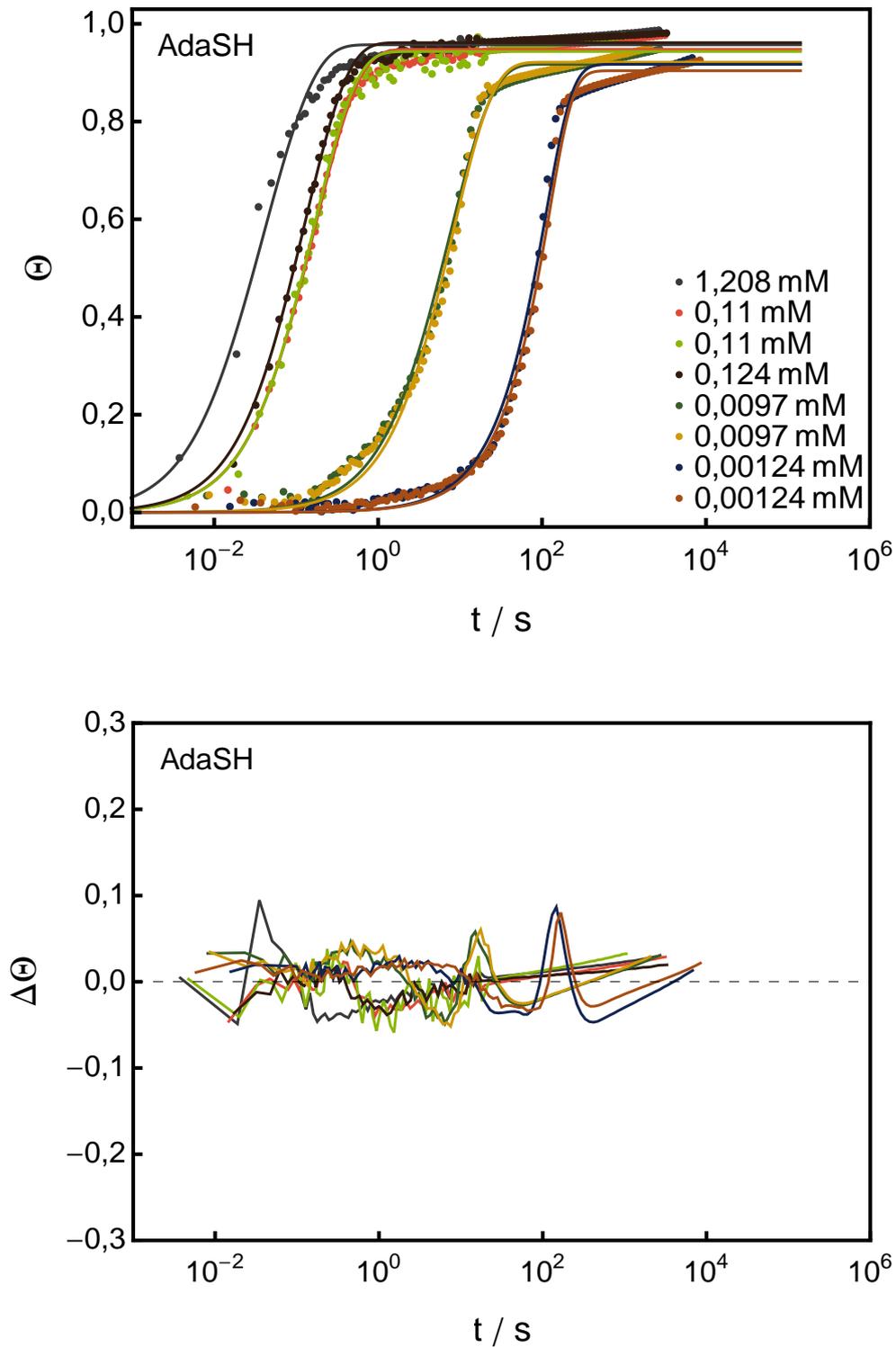
Die Zahl nächster Nachbarn wurde für alle Adsorbate auf  $z = 6$  gesetzt. Die erhaltenen Werte der gleichzeitig angepassten Parameter  $\Upsilon$ ,  $\epsilon$  und  $\mu_s$  sind in den Tabellen 5.15 und 5.16 aufgeführt.



**Abbildung 5.45.:** Anpassung der Adsorption nach *Liao et al.* an die Widerstandskurven der Adsorption von HDT an Gold aus ethanolischer Lösung (oben) sowie die Abweichung zwischen dem Modell und den Daten (unten).



**Abbildung 5.46.:** Anpassung der Adsorption nach *Liao et al.* an die Widerstandskurven der Adsorption von TP2SH an Gold aus ethanolischer Lösung (oben) sowie die Abweichung zwischen dem Modell und den Daten (unten).



**Abbildung 5.47.:** Anpassung der Adsorption nach *Liao et al.* an die Widerstandskurven der Adsorption von AdaSH an Gold aus ethanolischer Lösung (oben) sowie die Abweichung zwischen dem Modell und den Daten (unten).

**Tabelle 5.14.:** Abschätzung des molaren Volumens für HDT, TP2SH und AdaSH aus der Struktur der SAM.

Adsorptiv	Oberflächendichte $10^{-10} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2}$	Schichtdicke nm	Molares Volumen $\frac{\text{L}}{\text{mol}}$
HDT	7,68 <sup>[22,118–120]</sup>	$2,0 \pm 0,2$ <sup>[6]</sup>	$0,26 \pm 0,03$
TP2SH	$7,1 \pm 0,4$ <sup>a</sup>	$1,6 \pm 0,2$ <sup>[174],b</sup>	$0,23 \pm 0,03$
AdaSH	$4,1 \pm 0,1$ <sup>[199]</sup>	$0,6 \pm 0,1$ <sup>c</sup>	$0,15 \pm 0,02$

<sup>a</sup>  $92 \pm 5\%$  der Oberflächendichte der HDT-SAM    <sup>b</sup> Annahme der Ungenauigkeit anhand der bei der Ellipsometrie üblichen Ungenauigkeiten.

<sup>c</sup> Abschätzung aus dem Abstand zwischen dem Schwefelatom und dem am weitesten entfernten Wasserstoffatom. Der Fehler wurde aufgrund des unbekanntes Kippwinkels geschätzt.

Im Vergleich mit der *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung und der umordnungslimitierten *Langmuir*-Adsorption konnte die Anpassung deutlich verbessert werden. Das trifft insbesondere auf die Adsorption aus Lösungen mit Konzentrationen von 0,1 mM und größer zu. Die Streuung der Werte von  $\Upsilon$  ist mit der Streuung der Werte der Geschwindigkeitskonstante der *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung  $k_a$  vergleichbar hoch. Ein quantitativer Vergleich mit anderen Modellen kann anhand der Anfangsgeschwindigkeit der Adsorption erfolgen:

$$\left. \frac{d\Theta}{dt} \right|_{t \rightarrow 0} = \Upsilon V_m c_0(A) e^{\frac{\mu_s}{2RT}} \quad (5.20)$$

Ein Vergleich mit der *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung liefert die Geschwindigkeitskonstante der Adsorption  $k_a$  für das Chemisorptionsmodell:

$$k_a = \Upsilon V_m e^{\frac{\mu_s}{2RT}} \quad (5.21)$$

Die Mittelwerte von  $k_a$  für die Adsorption von HDT, TP2SH und AdaSH auf Gold von  $(2 \pm 1) \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $(0,7 \pm 0,3) \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und  $(3 \pm 3) \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  stimmen gut mit den aus der Anfangssteigung bestimmten Werten von  $(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $(0,73 \pm 0,04) \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und  $(6,1 \pm 0,2) \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  überein. Die Standardabweichung ist für die Ergebnisse der Anpassung an die Adsorptionskurven von AdaSH jedoch so groß, dass der Mittelwert statistisch nicht von Null unterscheidbar ist. Hinzu

**Tabelle 5.15.:** Angepasste Parameter des Chemisorptionsmodells nach *Liao et al.* für die Adsorption von HDT (oben) und TP2SH (unten) auf Gold.  $k_a$  wurde nach Gleichung (5.21) berechnet. Die aufgrund eines zu hohen Fehlers, der Lage nah an der Grenze des zugelassenen Wertebereichs oder einer zu großen Abweichung von den übrigen Daten nicht plausiblen Werte sind in eckigen Klammern dargestellt.

$c_0$	$\Upsilon$	$-\epsilon$	$\mu_s$	$k_a$
$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$\text{s}^{-1}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$10^4 \frac{\text{L}}{\text{mol s}}$
$2,41 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,1$	$49,4 \pm 0,8$	$1,6 \pm 0,6$
$1,03 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \pm 0,3$	$4,8 \pm 0,4$	$55 \pm 2$	$4 \pm 3$
$1,03 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \pm 0,8$	$2,1 \pm 0,3$	$40 \pm 2$	$0,5 \pm 0,3$
$1,03 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \pm 0,5$	$4,6 \pm 0,3$	$54 \pm 2$	$7 \pm 4$
$1,03 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \pm 0,8$	$2,5 \pm 0,2$	$42 \pm 1$	$1,0 \pm 0,4$
$1,8 \cdot 10^{-4}$	$[22 \pm 2]$	$2,3 \pm 0,1$	$42,5 \pm 0,5$	$4 \pm 1$
$9,8 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \pm 0,6$	$2,6 \pm 0,1$	$44,9 \pm 0,7$	$1,7 \pm 0,6$
$9,8 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \pm 0,6$	$2,4 \pm 0,1$	$43,8 \pm 0,6$	$1,3 \pm 0,4$
$9,8 \cdot 10^{-6}$	$[10 \pm 1]$	$[0,05 \pm 0,1]$	$35,9 \pm 0,9$	$0,4 \pm 0,3$
$9,8 \cdot 10^{-6}$	$[10 \pm 2]$	$[0,002 \pm 0,2]$	$35,7 \pm 0,9$	$0,4 \pm 0,2$
$9,8 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \pm 0,4$	$[0,1 \pm 10]$	41	$0,3 \pm 0,1$
Mittelwert	$4 \pm 2$	$3 \pm 1$	$44 \pm 6$	$2 \pm 1$
Startwert	7	2,3	44	–
$3,84 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \pm 0,5$	$2,9 \pm 0,2$	$46 \pm 1$	$1,0 \pm 0,5$
$3,84 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \pm 0,9$	$2,0 \pm 0,2$	$42 \pm 1$	$0,8 \pm 0,4$
$4,6 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \pm 0,8$	$1,7 \pm 0,2$	$43 \pm 1$	$0,8 \pm 0,4$
$3,4 \cdot 10^{-5}$	$7 \pm 1$	$0,9 \pm 0,2$	$40 \pm 1$	$0,6 \pm 0,3$
$3,4 \cdot 10^{-5}$	$7 \pm 1$	$0,8 \pm 0,2$	$40 \pm 1$	$0,6 \pm 0,3$
$2,3 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \pm 0,2$	$[0,001 \pm 0,02]$	$41,1 \pm 0,4$	$0,20 \pm 0,06$
Mittelwert	$5 \pm 2$	$1,7 \pm 0,8$	$42 \pm 2$	$0,7 \pm 0,3$
Startwert	7	2,3	44	–

**Tabelle 5.16.:** Angepasste Parameter des Chemisorptionsmodells nach *Liao et al.* für die Adsorption von AdaSHauf Gold.  $k_a$  wurde nach Gleichung (5.21) berechnet. Die aufgrund eines zu hohen Fehlers nicht plausiblen Werte sind in eckigen Klammern dargestellt.

$c_0$ $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$\Upsilon$ $\text{s}^{-1}$	$-\epsilon$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$\mu_s$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$k_a$ $10^4 \frac{\text{L}}{\text{mol s}}$
$1,208 \cdot 10^{-3}$	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^2$	$[1,0 \pm 0,2]$	$34 \pm 1$	$3 \pm 1$
$1,1 \cdot 10^{-4}$	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^2$	$0,61 \pm 0,09$	$37,6 \pm 0,6$	$7 \pm 2$
$1,1 \cdot 10^{-4}$	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^2$	$0,5 \pm 0,1$	$36,7 \pm 0,7$	$7 \pm 2$
$1,24 \cdot 10^{-4}$	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^2$	$0,52 \pm 0,08$	$37,6 \pm 0,5$	$8 \pm 2$
$9,7 \cdot 10^{-6}$	$19 \pm 2$	$0,6 \pm 0,1$	$42,2 \pm 0,7$	$1,6 \pm 0,6$
$9,7 \cdot 10^{-6}$	$20 \pm 2$	$0,4 \pm 0,1$	$41,1 \pm 0,7$	$1,4 \pm 0,5$
$1,24 \cdot 10^{-6}$	$12 \pm 2$	$[-0,7 \pm 0,2]$	$39,7 \pm 0,9$	$0,6 \pm 0,3$
$1,24 \cdot 10^{-6}$	$15 \pm 2$	$[-1,0 \pm 0,1]$	$38,0 \pm 0,8$	$0,6 \pm 0,2$
Mittelwert	$[(1 \pm 1) \cdot 10^2]$	$0,6 \pm 0,2$	$38 \pm 2$	$[3 \pm 3]$
Startwert	29	0,5	42	–

kommt, wie bei der *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung, ein Trend der Geschwindigkeitskonstanten, deren Wert mit der Konzentration abnimmt.

$\epsilon$  lässt sich für Konzentrationen unterhalb von  $10^{-5}$  M, das ist der Konzentrationsbereich in welchem die Adsorption teilweise diffusionskontrolliert läuft, nicht anpassen und ist für alle drei Verbindungen negativ. Nach der Interpretation von *Liao et al.*<sup>[49]</sup> bedeutet das abstoßende Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen, die in der Reihenfolge AdaSH < TP2SH < HDT zunehmen. In gleicher Reihenfolge nimmt auch das Chemisorptionspotential zu, das im Bereich von  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$  liegt. Die Werte für  $\mu_s$  unterscheiden sich allerdings nur geringfügig und stimmen statistisch betrachtet überein.

Die Anpassung der Kurvenverläufe kann durch die Einführung der Diffusion nur unwesentlich verbessert werden (s. Abbildung 5.48 bis 5.50). Sie entspricht in ihrer Güte der Anpassung an die *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung mit Diffusionsschichtsystem. Dabei wird die Streuung der Parameterwerte bei gleichzeitiger Anpassung aller fünf Parameter sehr groß. Um die Dimensionalität des Differentialgleichungssystems zu verringern, wurde der Diffusionskoeffizient vorgegeben. Da die alleinige Anpassung

der anfänglichen Adsorption mit diesem Modell nicht möglich ist und die experimentell bestimmten Werte als zu klein anzusehen sind, wurde auf den Wert zurückgegriffen, der aus der Kombination des Diffusionsschichtsystems mit der *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung stammt. Die erhaltenen Parameterwerte können den Tabellen 5.17 und 5.18 entnommen werden.

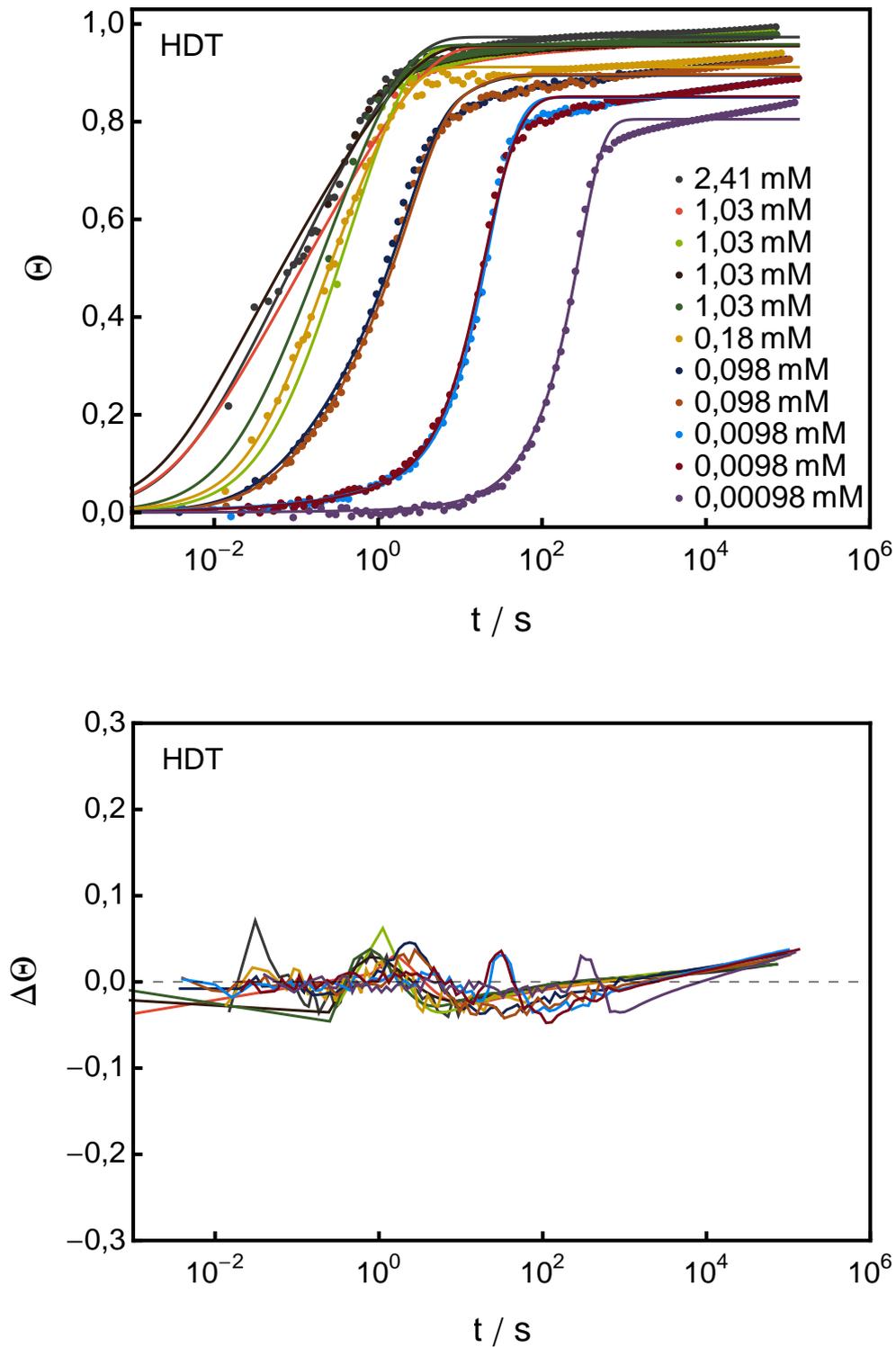
**Tabelle 5.17.:** Parameter des Chemisorptionsmodells nach *Liao* et al. mit Diffusionsschichtsystem für die Adsorption von HDT auf Gold.  $D$  wurde auf  $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  festgelegt und  $k_a$  wurde nach Gleichung (5.21) berechnet. Die aufgrund eines zu hohen Fehlers oder der Lage nah an der Grenze des zugelassenen Wertebereichs nicht plausiblen Werte sind in eckigen Klammern dargestellt.

$c_0$ $\frac{\text{mol}}{L}$	$\Upsilon$ $\text{s}^{-1}$	$-\epsilon$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$\mu_s$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$\delta$ $\mu\text{m}$	$k_a$ $10^4 \frac{L}{\text{mol s}}$
$2,41 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \pm 0,3$	$3,9 \pm 0,3$	$49 \pm 2$	$[(1 \pm 5) \cdot 10^2]$	$2 \pm 1$
$1,03 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \pm 0,4$	$4,6 \pm 0,5$	$54 \pm 3$	$[(2 \pm 7) \cdot 10^2]$	$5 \pm 3$
$1,03 \cdot 10^{-3}$	$8 \pm 1$	$1,6 \pm 0,5$	$37 \pm 3$	$[(0,2 \pm 1) \cdot 10^3]$	$[0,4 \pm 0,4]$
$1,03 \cdot 10^{-3}$	$3,45 \pm 0,01$	$4,90 \pm 0,02$	$55,5 \pm 0,1$	$[1 \pm 6]$	$8 \pm 1$
$1,03 \cdot 10^{-3}$	$8 \pm 1$	$2,4 \pm 0,8$	$41 \pm 4$	$[(0,2 \pm 1) \cdot 10^3]$	$[1 \pm 1]$
$1,8 \cdot 10^{-4}$	$[19 \pm 2]$	$2,8 \pm 0,3$	$45 \pm 2$	$[2 \pm 1]$	$5 \pm 3$
$9,8 \cdot 10^{-5}$	$[(5 \pm 2) \cdot 10^1]$	$1,0 \pm 0,3$	$36 \pm 2$	$[(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^2]$	$[2 \pm 2]$
$9,8 \cdot 10^{-5}$	$(4 \pm 1) \cdot 10^1$	$1,0 \pm 0,3$	$36 \pm 1$	$[(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^2]$	$2 \pm 1$
$9,8 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \pm 0,9$	$4,5 \pm 0,3$	$59 \pm 2$	$63 \pm 2$	$[(3 \pm 2) \cdot 10^1]$
$9,8 \cdot 10^{-6}$	$4 \pm 2$	$4 \pm 2$	$58 \pm 8$	$54 \pm 5$	$[(2 \pm 3) \cdot 10^1]$
$9,8 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \pm 0,4$	$3,4 \pm 0,1$	$56,8 \pm 0,7$	$78 \pm 2$	$[9 \pm 4]$
Mittelwert	$4 \pm 2$	$3 \pm 1$	$48 \pm 9$	–	$4 \pm 2$
Startwert	15	2,9	47	46	–

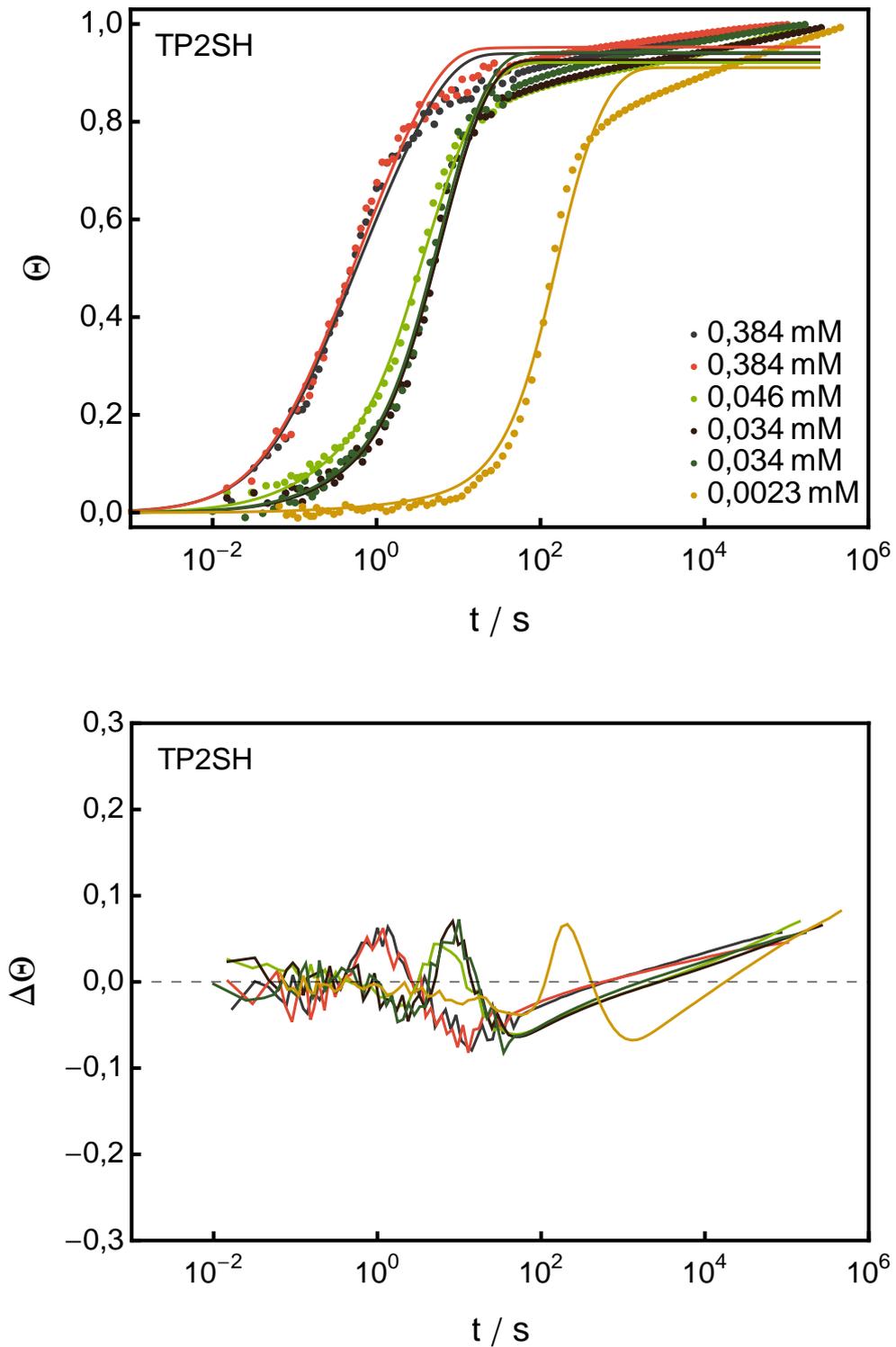
Die Diffusionsschichtdicke lässt sich wie bei der *Langmuir*-Adsorption mit Diffusionsschichtsystem nur für Konzentrationen unterhalb von  $10^{-5} \text{ M}$  anpassen, liefert dort aber realistische Werte. Das betrifft die Kurven, in denen ein diffusionskontrollierter Bereich gefunden wurde (s. Abschnitt 5.3.4). Für diese Kurven ist jetzt die Anpassung von  $\epsilon$  möglich. Während die Standardabweichung von  $\epsilon$  kleiner wird, nähern sich die Werte für die drei Adsorptive einander an.

**Tabelle 5.18.:** Parameter des Chemisorptionsmodells nach *Liao et al.* mit Diffusionsschichtsystem für die Adsorption von TP2SH (oben) und AdaSH (unten) auf Gold.  $D$  wurde auf  $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , bzw.  $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  festgelegt und  $k_a$  wurde nach Gleichung (5.21) berechnet. Die aufgrund eines zu hohen Fehlers oder der Lage nah an der Grenze des zugelassenen Wertebereichs nicht plausiblen Werte sind in eckigen Klammern dargestellt.

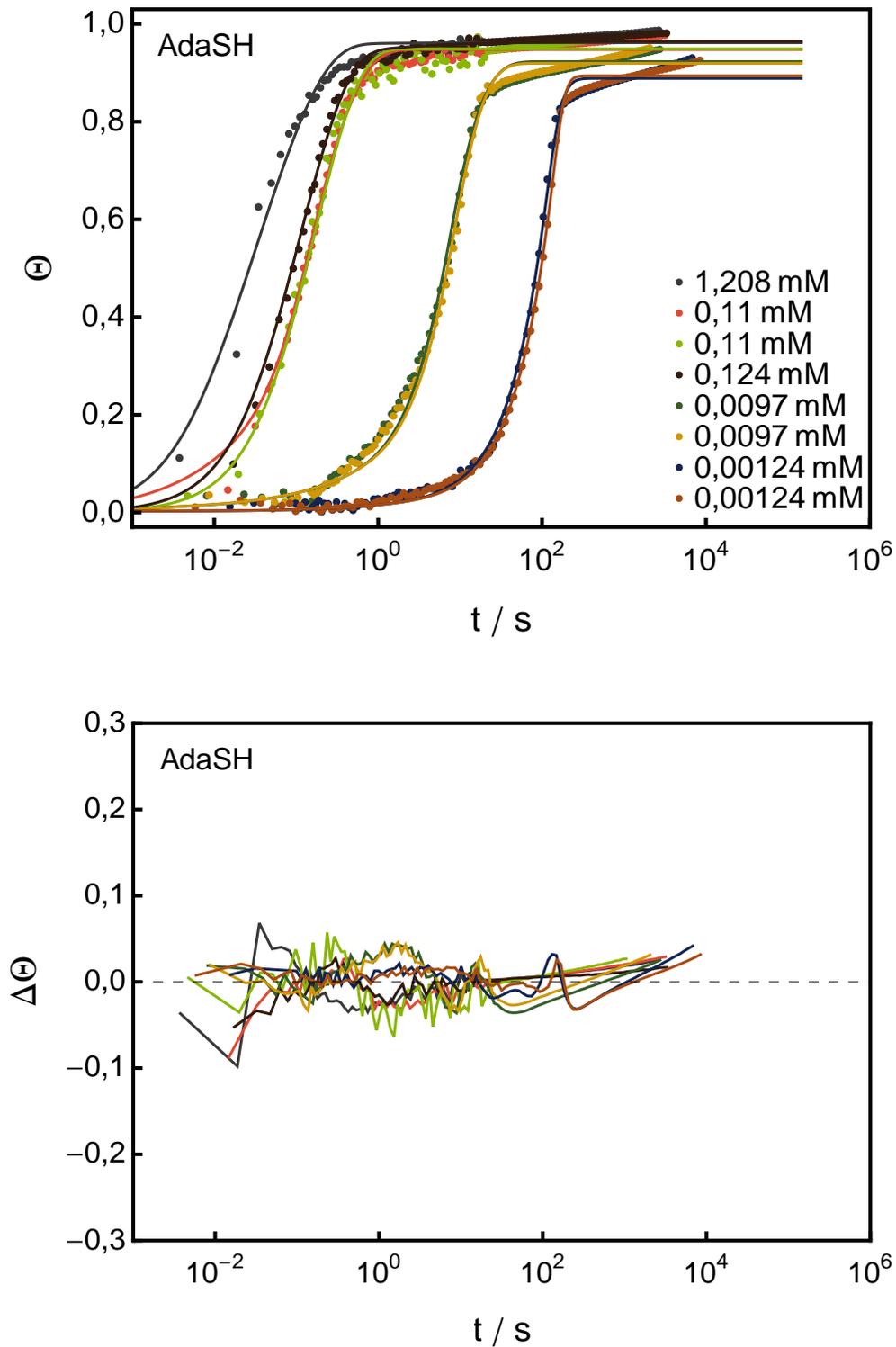
$c_0$ $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$\Upsilon$ $\text{s}^{-1}$	$-\epsilon$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$\mu_s$ $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$\delta$ $\mu\text{m}$	$k_a$ $10^4 \frac{\text{L}}{\text{mol s}}$
$3,84 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \pm 0,1$	$3,0 \pm 0,1$	$46,2 \pm 0,8$	$[5 \pm 10]$	$1,1 \pm 0,3$
$3,84 \cdot 10^{-4}$	$5 \pm 2$	$2,4 \pm 0,3$	$44 \pm 2$	$[(1 \pm 3) \cdot 10^3]$	$1,0 \pm 0,9$
$4,6 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \pm 0,6$	$3,0 \pm 0,3$	$51 \pm 1$	$44 \pm 9$	$3 \pm 1$
$3,4 \cdot 10^{-5}$	$6 \pm 1$	$1,9 \pm 0,3$	$45 \pm 2$	$(4 \pm 1) \cdot 10^1$	$[1 \pm 1]$
$3,4 \cdot 10^{-5}$	$5 \pm 1$	$1,9 \pm 0,3$	$46 \pm 2$	$(4 \pm 1) \cdot 10^1$	$[1 \pm 1]$
$2,3 \cdot 10^{-6}$	$0,62 \pm 0,01$	$3,4 \pm 0,02$	$59,7 \pm 0,3$	$148 \pm 8$	$3,0 \pm 0,6$
Mittelwert	$4 \pm 2$	$2,6 \pm 0,6$	$47 \pm 2$	–	$2,0 \pm 0,9$
Startwert	4	1,6	44	46	–
$1,208 \cdot 10^{-3}$	$[(1 \pm 1) \cdot 10^1]$	$2 \pm 1$	$39 \pm 6$	$[(0,4 \pm 6) \cdot 10^3]$	$[0,5 \pm 1]$
$1,1 \cdot 10^{-4}$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$2,9 \pm 0,6$	$50 \pm 3$	$9 \pm 1$	$[(4 \pm 4) \cdot 10^1]$
$1,1 \cdot 10^{-4}$	$(2,0 \pm 0,6) \cdot 10^2$	$[0,7 \pm 2]$	$38 \pm 9$	$[(0,1 \pm 1) \cdot 10^1]$	$[(0,7 \pm 1) \cdot 10^1]$
$1,24 \cdot 10^{-4}$	$297 \pm 6$	$[0,40 \pm 0,02]$	$37,1 \pm 0,1$	$(8 \pm 1) \cdot 10^2$	$9 \pm 2$
$9,7 \cdot 10^{-6}$	$14 \pm 5$	$4 \pm 1,6$	$64 \pm 9$	$51 \pm 4$	$[(1 \pm 2) \cdot 10^2]$
$9,7 \cdot 10^{-6}$	$17 \pm 6$	$4 \pm 1,5$	$62 \pm 8$	$57 \pm 4$	$[(0,9 \pm 2) \cdot 10^2]$
$1,24 \cdot 10^{-6}$	$10,4 \pm 0,1$	$6,92 \pm 0,07$	$79,9 \pm 0,3$	$90 \pm 1$	$[(2,1 \pm 0,4) \cdot 10^4]$
$1,24 \cdot 10^{-6}$	$18,4 \pm 0,02$	$6,82 \pm 0,02$	$79,7 \pm 0,1$	$102 \pm 1$	$[(3,0 \pm 0,5) \cdot 10^4]$
Mittelwert	$[(1 \pm 1) \cdot 10^2]$	$4 \pm 3$	$(5 \pm 2) \cdot 10^1$	–	–
Startwert	50	5	64	46	–



**Abbildung 5.48.:** Anpassung der Adsorption nach *Liao et al.* mit vorgelagertem Diffusionsschichtsystem an die Widerstandskurven der Adsorption von HDT an Gold aus ethanolischer Lösung (oben) sowie die Abweichung zwischen dem Modell und den Daten (unten).



**Abbildung 5.49.:** Anpassung der Adsorption nach *Liao et al.* mit vorgelagertem Diffusionsschichtsystem an die Widerstandskurven der Adsorption von TP2SH an Gold aus ethanolischer Lösung (oben) sowie die Abweichung zwischen dem Modell und den Daten (unten).



**Abbildung 5.50.:** Anpassung der Adsorption nach *Liao et al.* mit vorgelagertem Diffusionsschichtsystem an die Widerstandskurven der Adsorption von AdaSH an Gold aus ethanolischer Lösung (oben) sowie die Abweichung zwischen dem Modell und den Daten (unten).

Der Einfluss des Diffusionsschichtsystems auf die Mittelwerte von  $\mu_s$  ist nicht signifikant. Allerdings wird die Unsicherheit für die Anpassung an die Adsorptionskurven von AdaSH sehr groß. Auch der Fehler von  $\Upsilon$  ist groß und variiert in beiden Chemisorptionsmodellen in einem großen Bereich zwischen  $300\text{ s}^{-1}$  und  $10\text{ s}^{-1}$ . Diese Unsicherheiten pflanzen sich in die Unsicherheit der berechneten Adsorptionskonstante fort und haben zur Folge, dass nur ein Parameterwert der Konzentrationsreihe Signifikanz hat. Dieser ist ca. 1,5-mal so groß wie der aus der Anfangssteigung ermittelte Wert. Insgesamt lassen sich die Widerstandskurven der Adsorption von AdaSH nicht so gut anpassen wie die Kurven der anderen Thiole. Möglicherweise ist ein Modell, das auf intermolekularen Wechselwirkungen aufbaut, für das Molekül nicht geeignet oder es ist ein Effekt durch die Größe des Moleküls, bei dessen Adsorption deutlich mehr potentielle Adsorptionsplätze pro Molekül blockiert werden als durch HDT oder TP2SH.

### 5.4.7. Adsorption mit Ausschlussmuster

Eine weitere Möglichkeit, um eine Hemmung der Reaktion mit zunehmendem Schichtwachstum zu erreichen, ist eine zeitweise oder dauerhafte Inhibierung von Adsorptionsstellen, wie sie bei der Adsorption nach *Langmuir* mit Ausschlussmuster<sup>[209]</sup> (s. Abschnitt 2.3.3) stattfindet. Die besetzbaren freien Plätze nehmen in diesem Modell deutlich schneller ab als der Bedeckungsgrad zunimmt, was sich vor allem im Bereich der beginnenden Adsorption bemerkbar macht. In diesem Bereich kann die Adsorption unter Vernachlässigung der Desorption nach

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_a c(\text{A}) (\gamma - E \Theta) \quad (5.22)$$

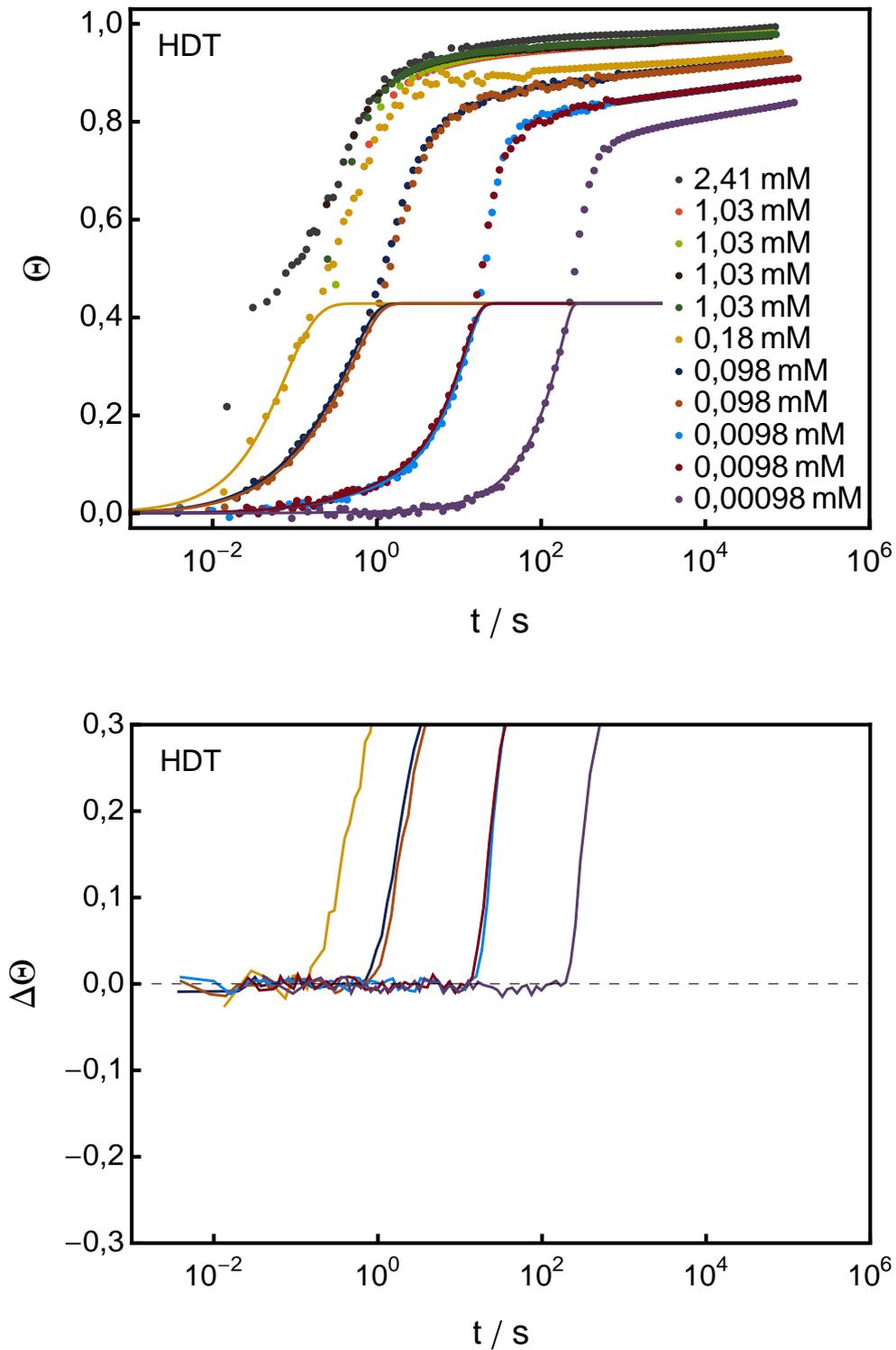
beschrieben werden. Da dieses Modell als Näherung für den Anfang des Schichtwachstums davon ausgeht, dass mit der Adsorption jedes Teilchens  $E$  Adsorptionsplätze vernichtet werden, kann es nur bis zu einem Bedeckungsgrad von  $\gamma/E$  Gültigkeit haben. Sowohl für HDT als auch für TP2SH wird von  $\gamma = 3$  und  $E = 7$  ausgegangen. Das bedeutet, dass die Adsorption über Adatome vernachlässigt und eine Bindungsposition der Ankergruppe oberhalb eines Goldatoms angenommen wird. Für das deutlich größere AdaSH wurden die in Abschnitt 2.3.3 ermittelten Werte mit  $\gamma = 16,7$  und  $E = 47$ ,  $E = 55$  und  $E = 63$  getestet, wobei die besten Ergebnisse für  $E = 55$  erhalten wurden. Die Ergebnisse der Anpassung von Gleichung (5.22) nach Kombination mit

dem Diffusionsschichtsystem nach dem Gleichungssystem (eq:dif) an die Adsorptionskurven von HDT, TP2SH und AdaSH sind in den folgenden Abbildungen 5.51, 5.52 und 5.53 sowie der zugehörigen Tabelle 5.19 gezeigt.

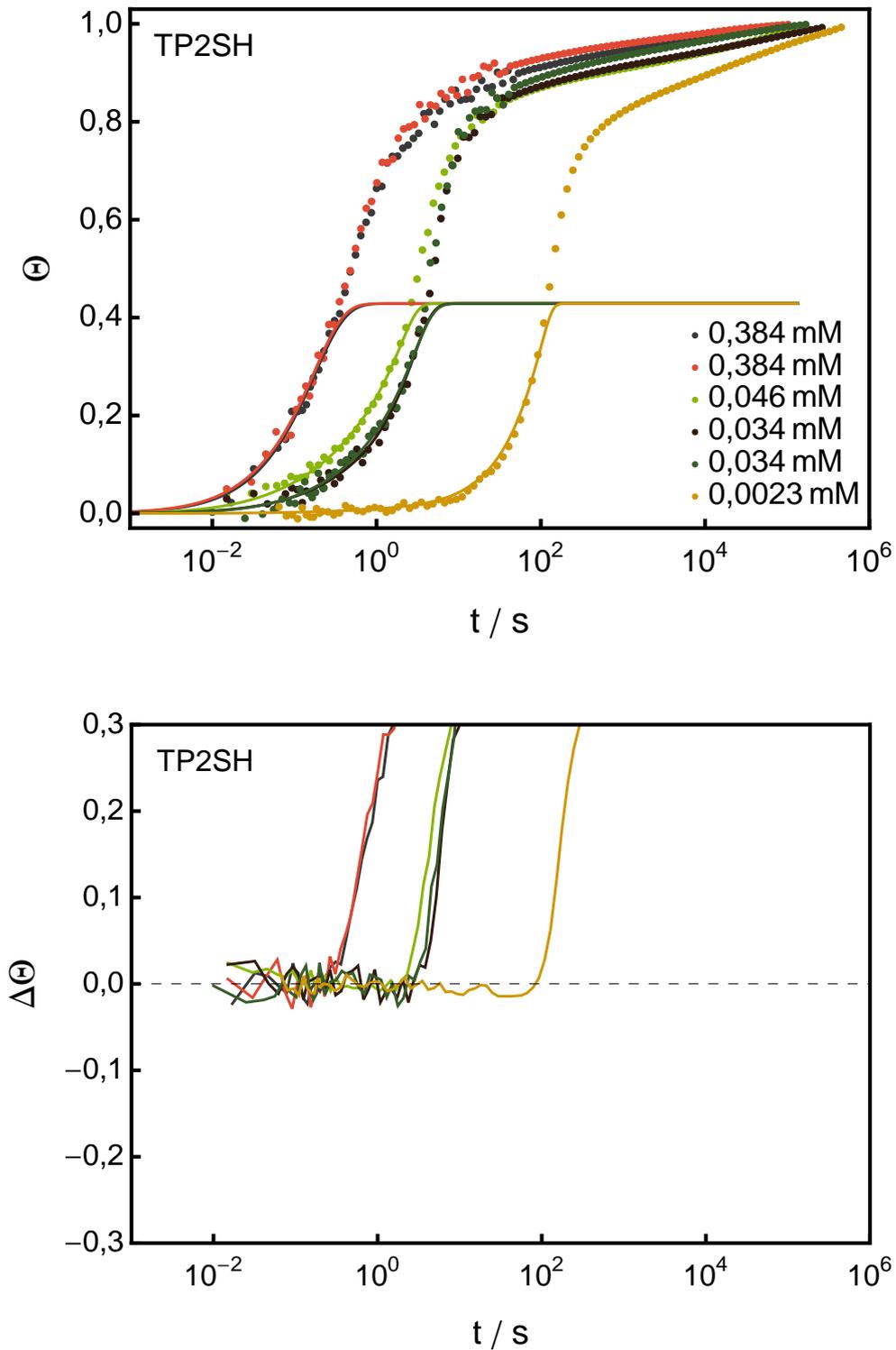
Die Anfangsphase der Adsorption bis  $\Theta = 0,4$  für HDT und TP2SH und  $\Theta = 0,3$  für AdaSH lässt sich für alle untersuchten Systeme sehr gut wiedergeben. Bei höheren Bedeckungsgraden verliert das Modell seine Gültigkeit. Die Abweichung zwischen dem Modell und den Messdaten ist äußerst gering und die Parameter nach gemeinsamer Anpassung aller Werte liegen nah an den Startwerten. Die Adsorptionskonstante  $k_a$  ist deutlich kleiner als bei den bisherigen Modellen. Sie sollte nach den verwendeten Differentialgleichungen bei  $1/\gamma$  des aus den Anfangssteigungen bestimmten Wertes liegen, d. h. bei  $0,77 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für HDT,  $0,24 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für TP2SH und  $0,37 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für AdaSH. Die Übereinstimmung ist gut, wobei die Werte für HDT mit  $1,1 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und TP2SH mit  $0,5 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  größer sind. Ein klarer Trend der Geschwindigkeitskonstante mit der Konzentration ist nicht zu beobachten. Die angepassten Parameter für die Adsorption von AdaSH zeigen deutliche Unsicherheiten, was an der geringen Zahl der vorhandenen Datenpunkte unterhalb von  $\Theta = 0,3$  und der, verglichen mit der späteren Adsorptionsphase, relativ großen Fehlerbehaftung der Daten gerade zu Beginn der Messungen liegt.

Um den weiteren Kurvenverlauf anpassen zu können, wird eine Lösung benötigt, die eine Überlagerung der blockierten Adsorptionsplätze zulässt und auf diese Weise zu einer vollständigen Oberflächenbedeckung führt. Ein Weg dazu besteht in einem Zusammenhang zwischen dem Bedeckungsgrad und den im Mittel zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätzen. Ein solcher statistischer Ansatz wurde von Garrone und Ugliengo<sup>[260]</sup> in den frühen 1990er Jahren für ein Ausschlussmuster mit  $\gamma = 3$  und  $E = 7$  entwickelt und in Abschnitt 2.3.3 vorgestellt. Da die Form dieses Modells von dem angenommenen Ausschlussmuster und nicht von der Adsorptionsgeometrie abhängt, kann es innerhalb dieser Arbeit nur auf die Adsorption von HDT und TP2SH angewendet werden.

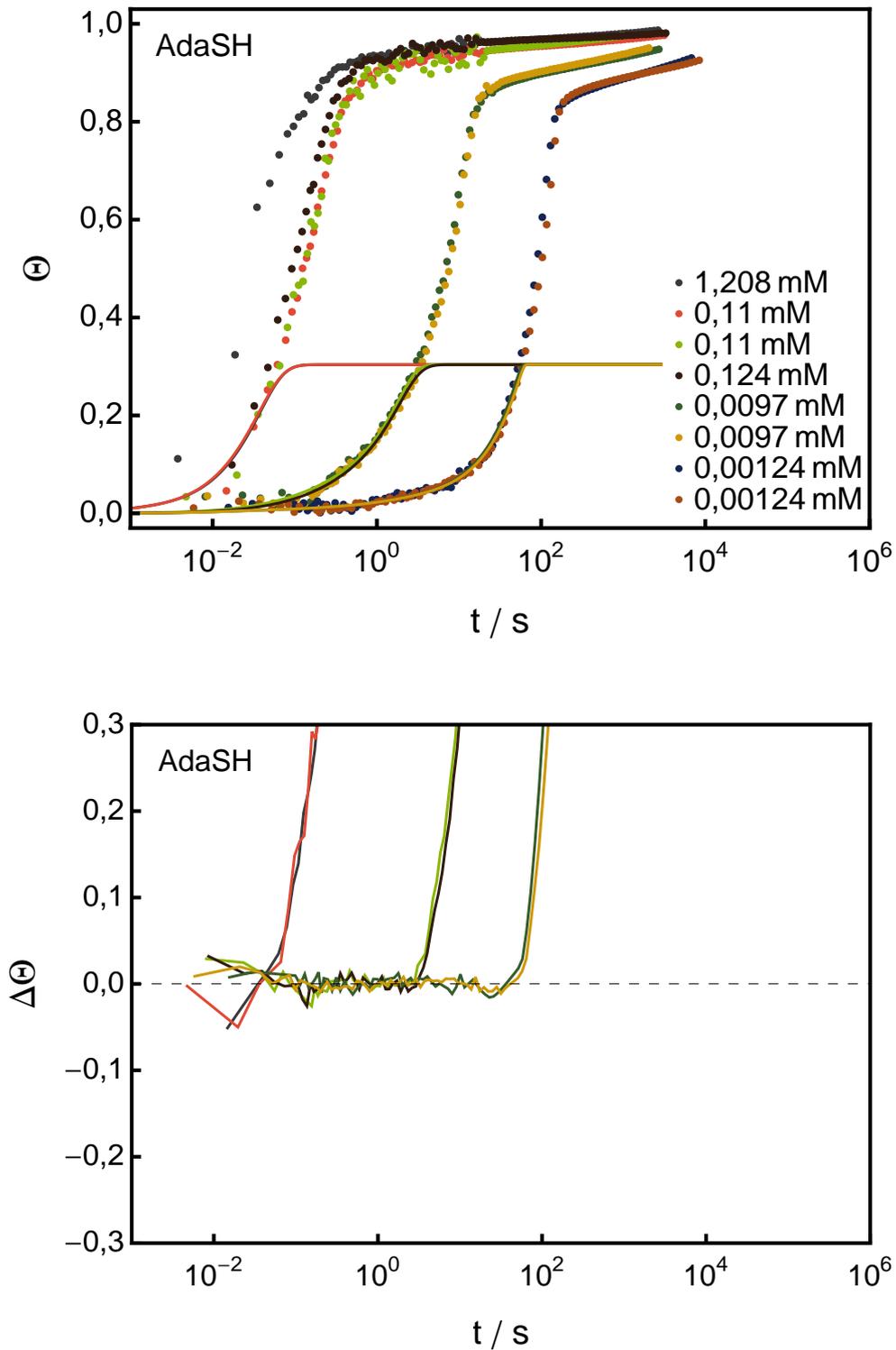
Die Anzahl freier Adsorptionsstellen wird in Form eines Bedeckungsgrades  $\Theta_F$  ausgedrückt, der zwischen 0 und 1 liegt. Sie ist abhängig von der mittleren Belegungszahl  $\bar{v}(\Theta)$ , die ein Maß für die bei einem bestimmten Bedeckungsgrad durch ein Teilchen durchschnittlich blockierten Adsorptionsstellen ist. Die Funktion  $\bar{v}(\Theta)$  wurde unter der



**Abbildung 5.51.:** Anpassung der *Langmuir*-Adsorption mit Ausschlussmuster und vorgelagertem Diffusionsschichtsystem unter Vernachlässigung des Gleichgewichts an die Adsorptionskurven von HDT (oben) für den Messbereich bis  $\Theta = 0,4$  bei  $\gamma = 3$  und  $E = 7$  und die Abweichung zwischen dem Modell und den Datenpunkten (unten).



**Abbildung 5.52.:** Anpassung der *Langmuir*-Adsorption mit Ausschlussmuster und vorgelagertem Diffusionsschichtsystem unter Vernachlässigung des Gleichgewichts an die Adsorptionskurven von TP2SH (oben) für den Messbereich bis  $\Theta = 0,4$  bei  $\gamma = 3$  und  $E = 7$  und die Abweichung zwischen dem Modell und den Datenpunkten (unten).



**Abbildung 5.53.:** Anpassung der *Langmuir*-Adsorption mit Ausschlussmuster und vorlagertem Diffusionsschichtsystem unter Vernachlässigung des Gleichgewichts an die Adsorptionskurven von AdaSH (oben) an einen Messbereich bis  $\Theta = 0,3$  bei  $\gamma = 16,7$  und  $E = 55$ . Unten ist die Abweichungen zwischen dem Modell und den Datenpunkten gezeigt.

**Tabelle 5.19.:** Angepasste Parameter der beginnenden Adsorption mit Ausschlussmuster nach *Langmuir* mit Diffusionsschichtsystem. Für HDT (oben) und TP2SH (mitte) gilt  $\gamma = 3$  und  $E = 7$  bei einer Anpassung bis  $\Theta = 0,4$ . Die Adsorptionskurven von AdaSH (unten) wurden mit  $\gamma = 16,7$  und  $E = 55$  bis  $\Theta = 0,3$  angepasst. Die aufgrund eines zu hohen Fehlers oder der Lage nah an der Grenze des zugelassenen Wertebereichs nicht plausiblen Werte sind in eckigen Klammern dargestellt.

$c_0$	$D$	$\delta$	$k_a$
$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	$\mu\text{m}$	$10^4 \frac{\text{L}}{\text{mol s}}$
$1,8 \cdot 10^{-4}$	[3 ±40]	[4 ±40]	$1,3 \pm 0,5$
$9,8 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \pm 0,4$	$43 \pm 6$	$0,94 \pm 0,08$
$9,8 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \pm 0,4$	$45 \pm 9$	$0,81 \pm 0,08$
$9,8 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \pm 0,2$	$85 \pm 5$	$0,9 \pm 0,1$
$9,8 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \pm 0,2$	$103 \pm 7$	$0,8 \pm 0,1$
$9,8 \cdot 10^{-7}$	$0,6 \pm 0,2$	$(4 \pm 1) \cdot 10^1$	[1 ±2]
Mittelwert	$1,9 \pm 0,8$	–	$0,9 \pm 0,2$
Startwert	1,25	46	0,77
$3,84 \cdot 10^{-4}$	[2 ±8]	$[(1 \pm 2) \cdot 10^1]$	$0,3 \pm 0,1$
$3,84 \cdot 10^{-4}$	[1 ±3]	$[(1 \pm 1) \cdot 10^1]$	$0,3 \pm 0,1$
$4,6 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \pm 0,2$	$61 \pm 9$	[1 ±0,2]
$3,4 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \pm 0,5$	$(4 \pm 1) \cdot 10^1$	$0,6 \pm 0,2$
$3,4 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \pm 0,8$	$(6 \pm 2) \cdot 10^1$	$0,5 \pm 0,1$
$2,3 \cdot 10^{-6}$	$0,8 \pm 0,2$	$(7 \pm 2) \cdot 10^1$	$0,6 \pm 0,3$
Mittelwert	$1,5 \pm 0,5$	–	$0,5 \pm 0,2$
Startwert	1,7	50	0,4
$1,1 \cdot 10^{-4}$	[0,5 ±20]	[1 ±50]	[1 ±10]
$1,1 \cdot 10^{-4}$	[0,5 ±5]	[1 ±10]	[1 ±2]
$9,7 \cdot 10^{-6}$	$5 \pm 1$	$(8 \pm 1) \cdot 10^1$	$0,45 \pm 0,1$
$9,7 \cdot 10^{-6}$	$7 \pm 2$	$(9 \pm 2) \cdot 10^1$	$0,29 \pm 0,06$
$1,24 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \pm 0,3$	$(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^2$	[2 ±0,03]
$1,24 \cdot 10^{-6}$	$3,5 \pm 0,2$	$(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^2$	[2 ±2]
Mittelwert	$5 \pm 1$	–	$0,4 \pm 0,1$
Startwert	1,4	53	0,38

Annahme einer Adsorption ohne Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Molekülen durch Monte-Carlo-Simulationen (MC-Simulationen) entwickelt.<sup>[260]</sup>

$$\Theta_F = 1 - \frac{\Theta \bar{v}(\Theta)}{v(1)} \quad (5.23)$$

mit

$$\bar{v}(\Theta) = 7 - 3\Theta - 0,4866\Theta^2 - 4,0268\Theta^3 + 3,5134\Theta^4 \quad (5.24)$$

und

$$v(1) = 3 \quad (5.25)$$

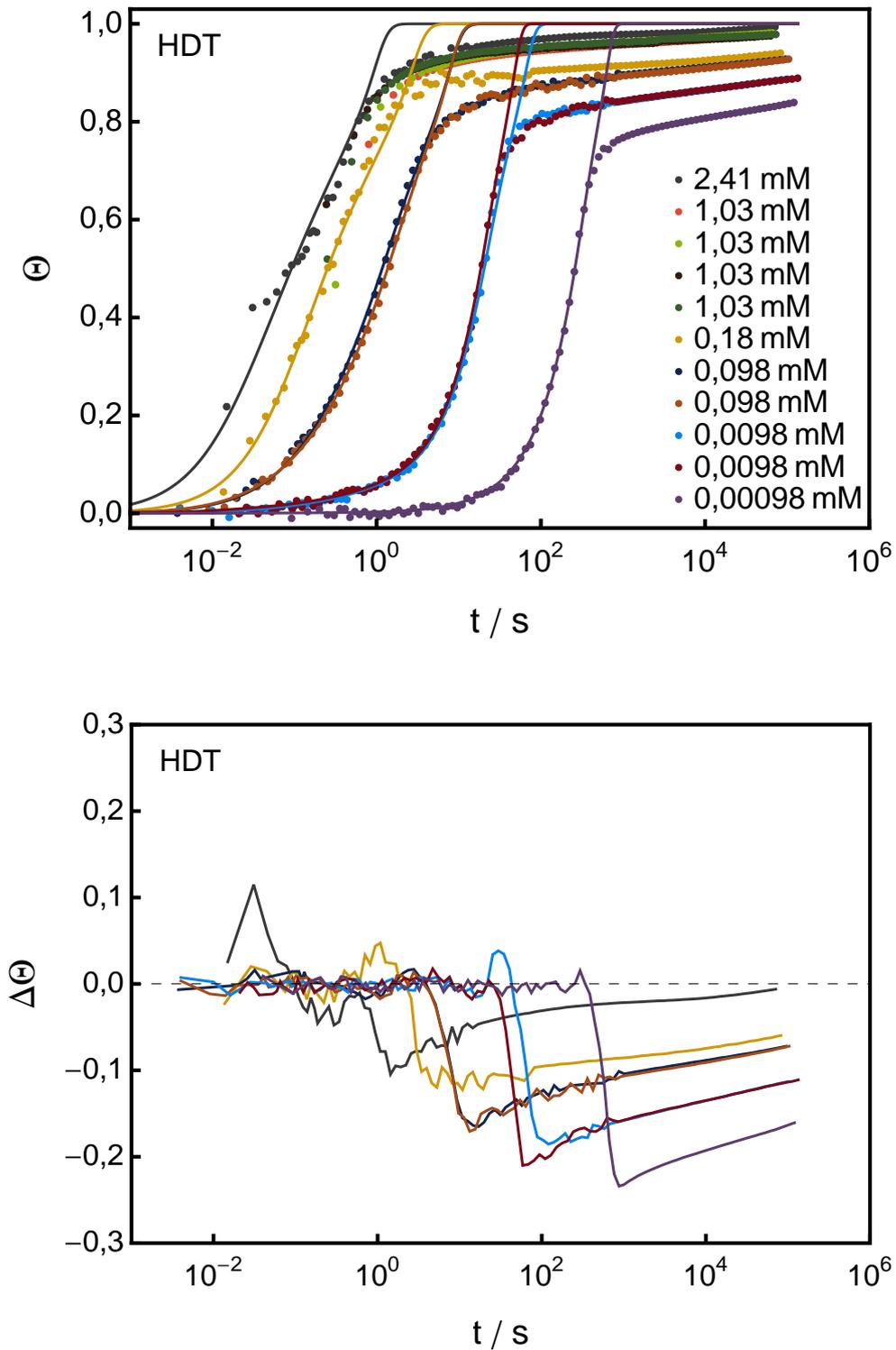
Auch in diesem Modell skaliert die Adsorptionswahrscheinlichkeit mit der Anzahl der freien Oberflächenplätze.

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_a c(A) \Theta_F \quad (5.26)$$

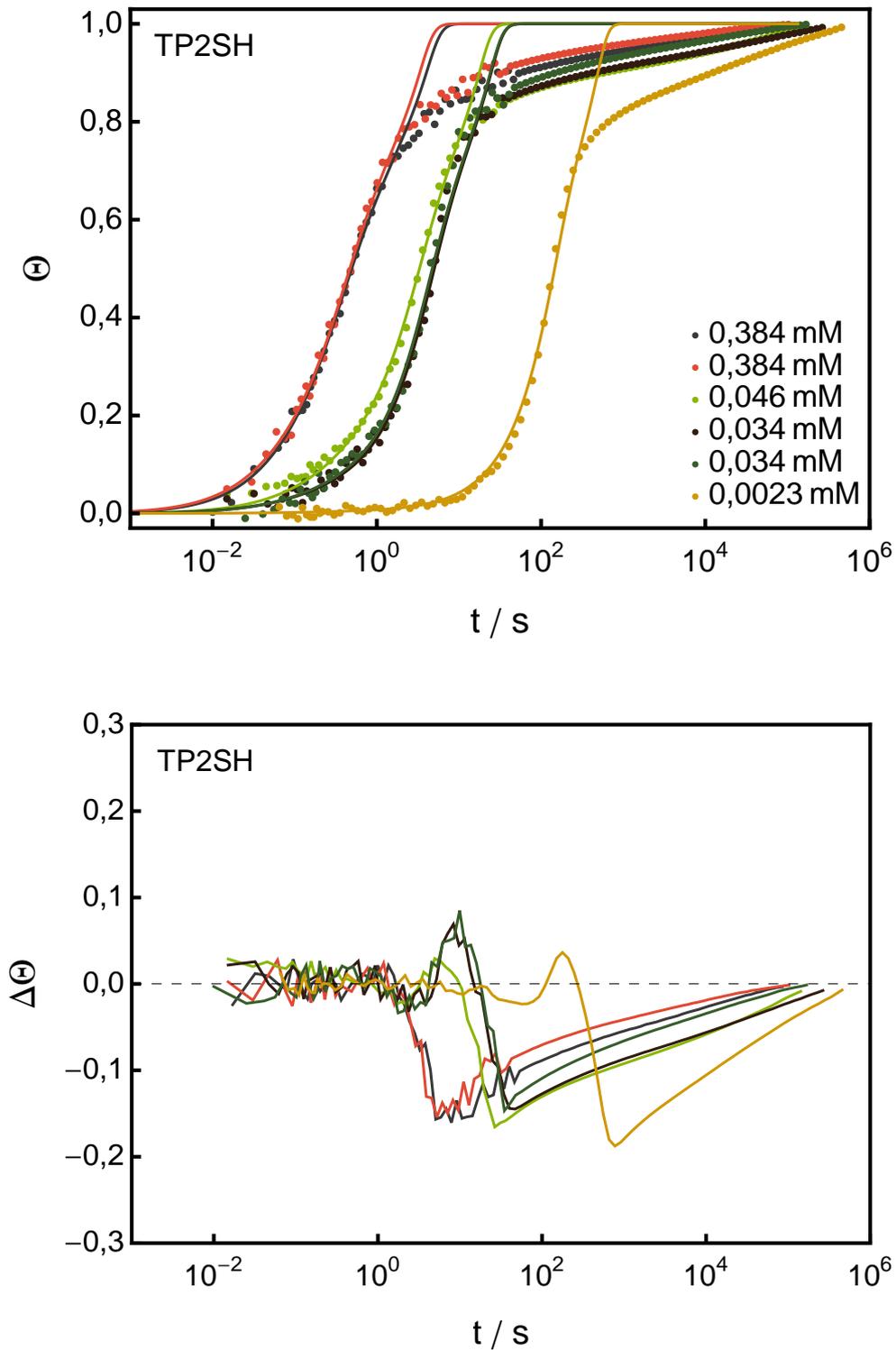
Genau wie bei der Adsorption erster Ordnung nach *Langmuir* mit vorgelagertem Diffusionsschichtsystem wurde zunächst der Anfang der Adsorption ohne Betrachtung der Desorption angepasst, um Werte für  $k_a$  und  $D$  zu erhalten, die anschließend für die Anpassung des Gleichgewichtsfalls eingesetzt wurden. Die Ergebnisse der Anwendung des Modells von *Garrone* und *Uliengo* mit vorgelagertem Diffusionsschichtsystem auf die Adsorption von HDT und TP2SH sind in den folgenden Abbildungen 5.54 und 5.55 sowie Tabelle 5.20 gezeigt.

Anders als bei der vorhergehend betrachteten Adsorption nach Gleichung (5.22) ist die Anpassung bis  $\Theta = 0,7$  möglich. Dieser Wert liegt knapp unterhalb des Pseudogleichgewichts, also des Bedeckungsgrades, der ohne eine Möglichkeit zum Platzwechsel erreicht wird. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_a$  lässt sich wie bei den vorhergehend diskutierten Modellen nur für die höchsten Konzentrationen anpassen. Sie liegt sehr nah an dem erwarteten Wert, der in diesem Modell dem aus der Anfangssteigung ermittelten Wert direkt entspricht. Der Diffusionskoeffizient und die Schichtdicke liegen in einem realistischen Bereich und zeigen das bekannte Verhalten der besseren Anpassbarkeit für niedrige Konzentrationsbereiche.

Das Ergebnis der Anpassung des Modells im Gleichgewichtsfall ist in der folgenden Abbildung 5.56 sowie der Tabelle 5.21 zusammengefasst. Insgesamt kann die Adsorption



**Abbildung 5.54.:** Anpassung der Adsorption nach *Garrone* und *Ugliengo*<sup>[260]</sup> für ein Ausschlussmuster mit  $\gamma = 3$  und  $E = 7$  und vorgelagertem Diffusionsschichtsystem an die Adsorptionskurven von HDT. Die Anpassung wurde unter Vernachlässigung des Gleichgewichts bis  $\Theta = 0,7$  durchgeführt.



**Abbildung 5.55.:** Anpassung der Adsorption nach Garrone und Ugliengo<sup>[260]</sup> für ein Ausschlussmuster mit  $\gamma = 3$  und  $E = 7$  und vorgelagertem Diffusionsschichtsystem an die Adsorptionskurven von TP2SH. Die Anpassung wurde unter Vernachlässigung des Gleichgewichts bis  $\Theta = 0,7$  durchgeführt.

**Tabelle 5.20.:** Angepasste Parameter der Adsorption von HDT (oben) und TP2SH (unten) nach *Garrone* und *Ugliengo*<sup>[260]</sup> für ein Ausschlussmuster mit  $\gamma = 3$  und  $E = 7$  und vorgelagertem Diffusionsschichtsystem unter Vernachlässigung der Desorption. Die Anpassung wurde bis  $\Theta = 0,7$  für alle Parameter gemeinsam durchgeführt. Die aufgrund eines zu hohen Fehlers oder der Lage nah an der Grenze des zugelassenen Wertebereichs nicht plausiblen Werte sind in eckige Klammern gesetzt.

$c_0$ $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$D$ $10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	$\delta$ $\mu\text{m}$	$k_a$ $10^4 \frac{\text{L}}{\text{mol s}}$
$2,41 \cdot 10^{-3}$	$[0,1 \pm 0,4]$	$[(4 \pm 5) \cdot 10^1]$	$0,8 \pm 0,1$
$1,8 \cdot 10^{-4}$	$[(0,1 \pm 1) \cdot 10^2]$	$[(0,3 \pm 1) \cdot 10^4]$	$3,0 \pm 0,2$
$9,8 \cdot 10^{-5}$	$4 \pm 1$	$(7 \pm 1) \cdot 10^1$	$2,0 \pm 0,2$
$9,8 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \pm 0,3$	$62 \pm 5$	$2,3 \pm 0,2$
$9,8 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \pm 0,1$	$83 \pm 7$	$4,0 \pm 0,7$
$9,8 \cdot 10^{-6}$	$1,72 \pm 0,09$	$79 \pm 5$	$[8 \pm 2]$
$9,8 \cdot 10^{-7}$	$0,3 \pm 0,01$	$19 \pm 1$	$[7]$
Mittelwert	$2 \pm 1$	–	$2,4 \pm 0,1$
Startwert	0,84	46	2,3
$3,84 \cdot 10^{-4}$	$0,9 \pm 0,4$	$12 \pm 3$	$0,87 \pm 0,08$
$3,84 \cdot 10^{-4}$	$[0,5 \pm 0,2]$	$10 \pm 2$	$1,1 \pm 0,1$
$4,6 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \pm 0,4$	$56 \pm 8$	$[2,0 \pm 0,3]$
$3,4 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \pm 0,2$	$32 \pm 7$	$[2,0 \pm 0,5]$
$3,4 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \pm 0,3$	$34 \pm 7$	$[2,0 \pm 0,4]$
$2,3 \cdot 10^{-6}$	$[0,5 \pm 0,2]$	$(4 \pm 2) \cdot 10^1$	$[2,0 \pm 0,8]$
Mittelwert	$1,3 \pm 0,5$	–	$1,0 \pm 0,2$
Startwert	0,9	50	0,72

besser wiedergegeben werden als mit dem *Langmuir*-Modell erster Ordnung mit vorgelagertem Diffusionsschichtsystem. Für den Fall der Adsorption von HDT, die in beiden Modellen für den Gleichgewichtsfall angepasst werden konnte, können die Korrelationsparameter  $R^2$  verglichen werden.  $R^2$  liegt für das Modell von *Garrone* und *Ugliengo* mit einem Durchschnitt von 0,998 leicht höher als für das Modell erster Ordnung nach *Langmuir* mit einem Durchschnitt von 0,995.

Die Desorptionskonstante zeigt weiterhin einen deutlichen Trend und fällt mit der

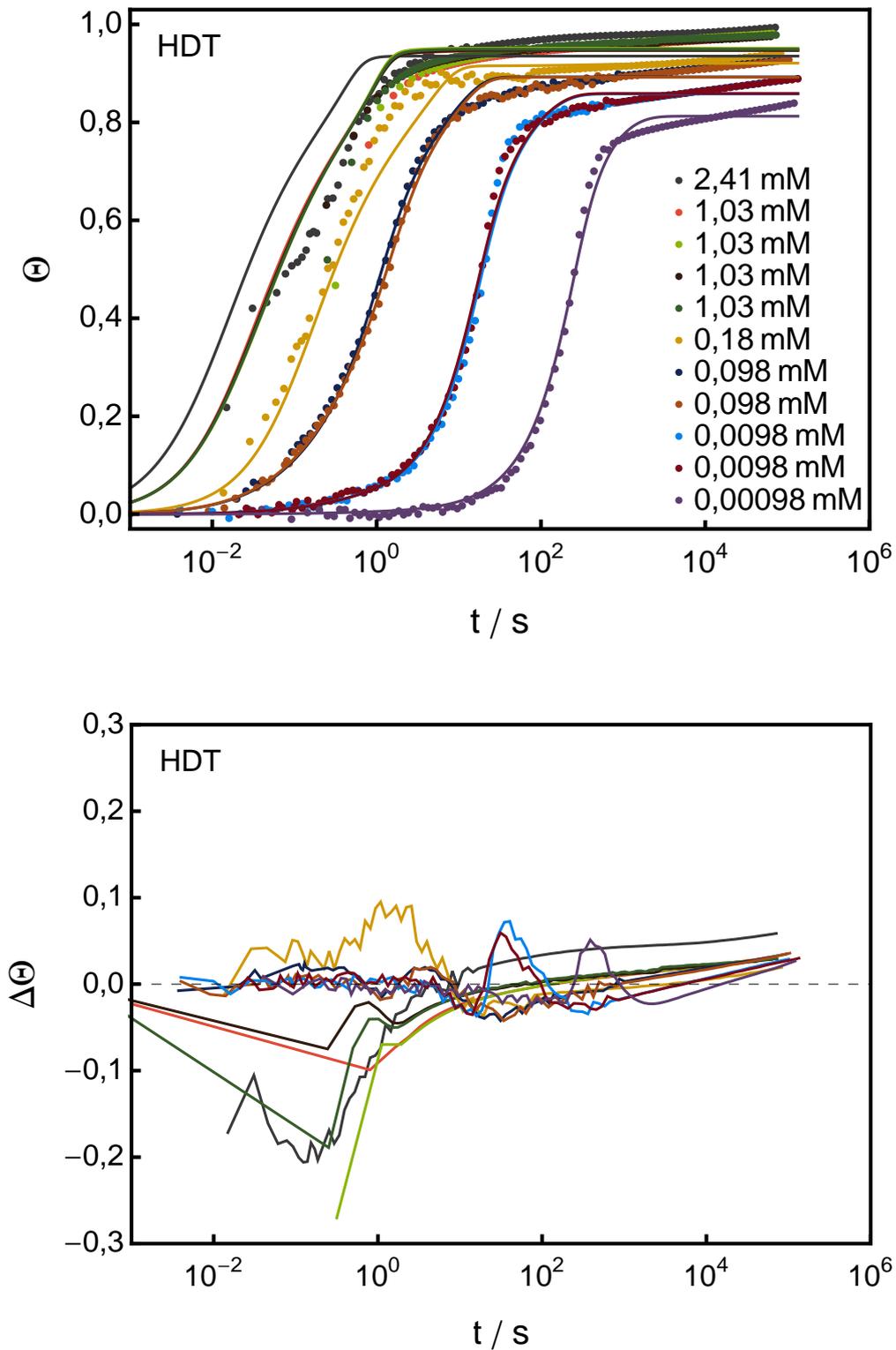


Abbildung 5.56.: Anpassung der Adsorption nach Garrone und Ugliengo<sup>[260]</sup> für den Gleichgewichtsfall an die Adsorptionskurven von HDT.

**Tabelle 5.21.:** Angepasste Parameter der Adsorption von HDT nach *Garrone* und *Ugliengo*<sup>[260]</sup> für ein Ausschlussmuster mit  $\gamma = 3$  und  $E = 7$  mit vorgelagertem Diffusionsschichtsystem für den Gleichgewichtsfall bei  $k_a = 2,8 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und  $D = 1,9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Die aufgrund eines zu hohen Fehlers oder der Lage nah an der Grenze des zugelassenen Wertebereichs nicht plausiblen Werte sind in eckigen Klammern dargestellt.

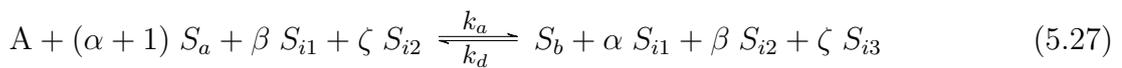
$c_0$	$\delta$	$k_d$
$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$\mu\text{m}$	$\text{s}^{-1}$
$2,41 \cdot 10^{-3}$	$[(0,4 \pm 1) \cdot 10^2]$	$0,78 \pm 0,01$
$1,03 \cdot 10^{-3}$	$[(2 \pm 5) \cdot 10^2]$	$0,297 \pm 0,005$
$1,03 \cdot 10^{-3}$	$[(0,8 \pm 3) \cdot 10^2]$	$0,28 \pm 0,01$
$1,03 \cdot 10^{-3}$	$[(1 \pm 2) \cdot 10^2]$	$0,296 \pm 0,008$
$1,03 \cdot 10^{-3}$	$[(1 \pm 2) \cdot 10^2]$	$0,287 \pm 0,004$
$1,8 \cdot 10^{-4}$	$[(2 \pm 1) \cdot 10^3]$	$0,064 \pm 0,003$
$9,8 \cdot 10^{-5}$	$29 \pm 2$	$0,0429 \pm 0,0005$
$9,8 \cdot 10^{-5}$	$44 \pm 3$	$0,0431 \pm 0,0005$
$9,8 \cdot 10^{-6}$	$70 \pm 3$	$0,00489 \pm 0,00006$
$9,8 \cdot 10^{-6}$	$64 \pm 2$	$0,00487 \pm 0,00005$
$9,8 \cdot 10^{-7}$	$102 \pm 2$	$0,000572 \pm 0,000007$
Mittelwert	–	$[0,2 \pm 0,2]$
Startwert	46	0,001

Konzentration über Größenordnungen hinweg ab. Allerdings erreichen die Adsorptionskurven die Gleichgewichtsbedeckung nicht so schnell wie im *Langmuir*-Modell erster Ordnung. Die Steigung verringert sich bereits vor dem Erreichen des Pseudogleichgewichts, wodurch der Krümmungsradius im oberen Kurvenbereich größer wird. Es findet durch die Adsorption mit Ausschlussmuster also tatsächlich eine deutliche Hemmung der Reaktion mit zunehmender Bedeckung statt. Dennoch kann auch mit diesem Modell der in halblogarithmischer Darstellung lineare Bereich bei höheren Bedeckungsgraden nicht erklärt werden.

Die Korrelation zwischen  $\Theta$  und dem Anteil der freien Plätze  $\Theta_F$  wurde von *Garrone* und *Ugliengo* für die energetisch günstigste Verteilung der Adsorbate auf der Oberfläche entwickelt. Diese Verteilung wird auf einer statistisch besetzten Oberfläche erst durch den Platzwechsel von Adsorbaten und die damit einhergehende Einstellung ei-

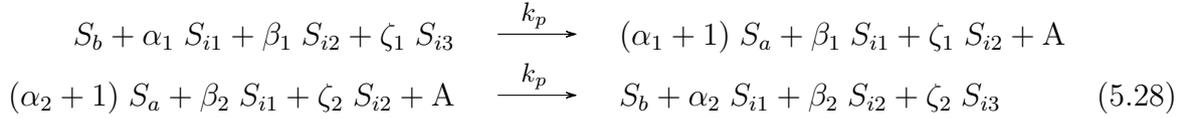
nes Gleichgewichtes zwischen der Freisetzung und Inhibierung von Adsorptionsstellen erreicht. Bei einer schnellen Adsorption, wie sie in den untersuchten Fällen stattfindet, muss jedoch von einer Situation ausgegangen werden, die fernab von diesem Gleichgewicht liegt. Solange für eine weitere Besetzung von Adsorptionsplätzen kein Platzwechsel notwendig ist, sollte das System ergodisch sein und keinen relevanten Unterschied zwischen dem tatsächlichen Zustand und dem Gleichgewichtszustand zeigen. Mit dem Erreichen des Pseudo-Gleichgewichtes wird der Platzwechsel der Adsorbateilchen auf der Oberfläche, also die Oberflächendiffusion und die damit einhergehende Freisetzung besetzbarer Plätze, zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt werden. Dadurch ist eine deutliche Hemmung der Reaktion zu erwarten, die durch das Modell von *Garrone* und *Ugliengo* nicht abgebildet wird.

Um die Oberflächendiffusion darzustellen, ist es demnach notwendig, inhibierte Plätze in das Modell aufzunehmen, die mit einer geringen Geschwindigkeit wieder freigegeben werden. Die inhibierten Plätze können nach der Zahl der Adsorbateilchen, durch die sie inhibiert werden, unterschieden werden. Auf einer hexagonalen Oberfläche, auf der das Adsorbat ein Ausschlussmuster mit  $\gamma = 3$  und  $E = 7$  bildet, sind dies die drei Typen  $S_{i1}$ ,  $S_{i2}$  und  $S_{i3}$ . Mit zunehmendem Bedeckungsgrad werden mit der Adsorption immer weniger einfach inhibierte Plätze  $S_{i1}$  entstehen. Stattdessen werden immer häufiger inhibierte Plätze doppelt ( $S_{i2}$ ) oder dreifach ( $S_{i3}$ ) inhibiert. Adsorption und Desorption können demnach durch



beschrieben werden.  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\zeta$  werden sich mit zunehmendem Reaktionsfortschritt ändern und können Werte zwischen null und sechs annehmen. Die Konzentration der freien Plätze  $S_a$  kann in Form eines Bedeckungsgrades  $\Theta_a$  ausgedrückt werden. Im Unterschied zu dem vormals verwendeten  $\Theta_F$  muss die Normierung für den Erhalt der Stöchiometrie in diesem Modell auf die maximale Oberflächenbedeckung erfolgen, d. h.  $\Theta_a(t = 0) = 3 \Theta_{max}$ . Entsprechendes gilt für die inhibierten Plätze. Zudem sollte ein Teilchen unabhängig von der Umgebung auf jedem Platz, der nicht besetzt oder inhibiert ist, adsorbieren können. Damit ist die Adsorptionswahrscheinlichkeit weiterhin proportional zu der Anzahl unbesetzter Adsorptionsstellen, obwohl mit der Adsorption eines jeden Teilchens insgesamt  $(\alpha + 1)$  Plätze auf der Oberfläche vernichtet werden.

Ein Platzwechsel ist für alle Teilchen  $S_b(S_{i1})$  möglich, die mindestens einen einfach inhibierten Platz  $S_{i1}$  neben sich haben und kann durch



beschrieben werden.  $\alpha_1, \beta_1, \zeta_1, \alpha_2, \beta_2$  und  $\zeta_2$  sind wie  $\alpha, \beta$  und  $\zeta$  Funktionen des Besetzungszustands der Oberfläche. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Platzwechsel stattfindet, skaliert mit  $\Theta(S_{i1})$  multipliziert mit der durchschnittlichen Anzahl an Plätzen  $S_{i1}$ , die sich neben einem Platz  $S_b(S_{i1})$  befinden, das ist  $\Theta_{i1}/\Theta(S_{i1})$ , und ist damit durch  $k_p \Theta_{i1}$  gegeben. Daraus folgt für das Differentialgleichungssystem:

$$\begin{aligned}
 \frac{d\Theta_a}{dt} &= -(\alpha + 1) k_a \Theta_a c(A) + (\alpha + 1) k_d \Theta + (\alpha_1 - \alpha_2) k_p \Theta_{i1} \\
 \frac{d\Theta_{i1}}{dt} &= (\alpha - \beta) k_a \Theta_a c(A) + (\alpha - \beta) k_d \Theta + (-\alpha_1 + \beta_1 - \beta_2 + \alpha_2) k_p \Theta_{i1} \\
 \frac{d\Theta_{i2}}{dt} &= (\beta - \zeta) k_a \Theta_a c(A) + (\beta - \zeta) k_d \Theta + (-\beta_1 + \zeta_1 - \zeta_2 + \beta_2) k_p \Theta_{i1} \\
 \frac{d\Theta_{i3}}{dt} &= \zeta k_a \Theta_a c(A) - \zeta k_d \Theta + (-\zeta_1 + \zeta_2) k_p \Theta_{i1} \\
 \frac{d\Theta}{dt} &= k_a \Theta_a c(A) - k_d \Theta
 \end{aligned} \quad (5.29)$$

Für den Beginn der Adsorption kann für  $\beta, \beta_1, \beta_2, \zeta, \zeta_1$  und  $\zeta_2$  null und für  $\alpha, \alpha_1$  und  $\alpha_2$  sechs angenommen werden. Damit wird dieses Modell äquivalent zur analytischen Lösung der beginnenden Adsorption nach Gleichung 5.22.

Für die numerische Berechnung von  $\Theta$  nach dem Gleichungssystem 5.29 ist es notwendig, die Funktionen  $\alpha, \alpha_1, \alpha_2, \beta, \beta_1$  und  $\beta_2$  zu kennen. Zu diesem Zweck wurde zunächst eine Monte-Carlo-Simulation für die reine Adsorption ohne Platzwechsel (ExPMC-Modell, exclusion pattern Monte-Carlo-Modell) auf einer rautenförmigen, hexagonal aufgebauten Fläche mit  $192^2$  Plätzen durchgeführt.

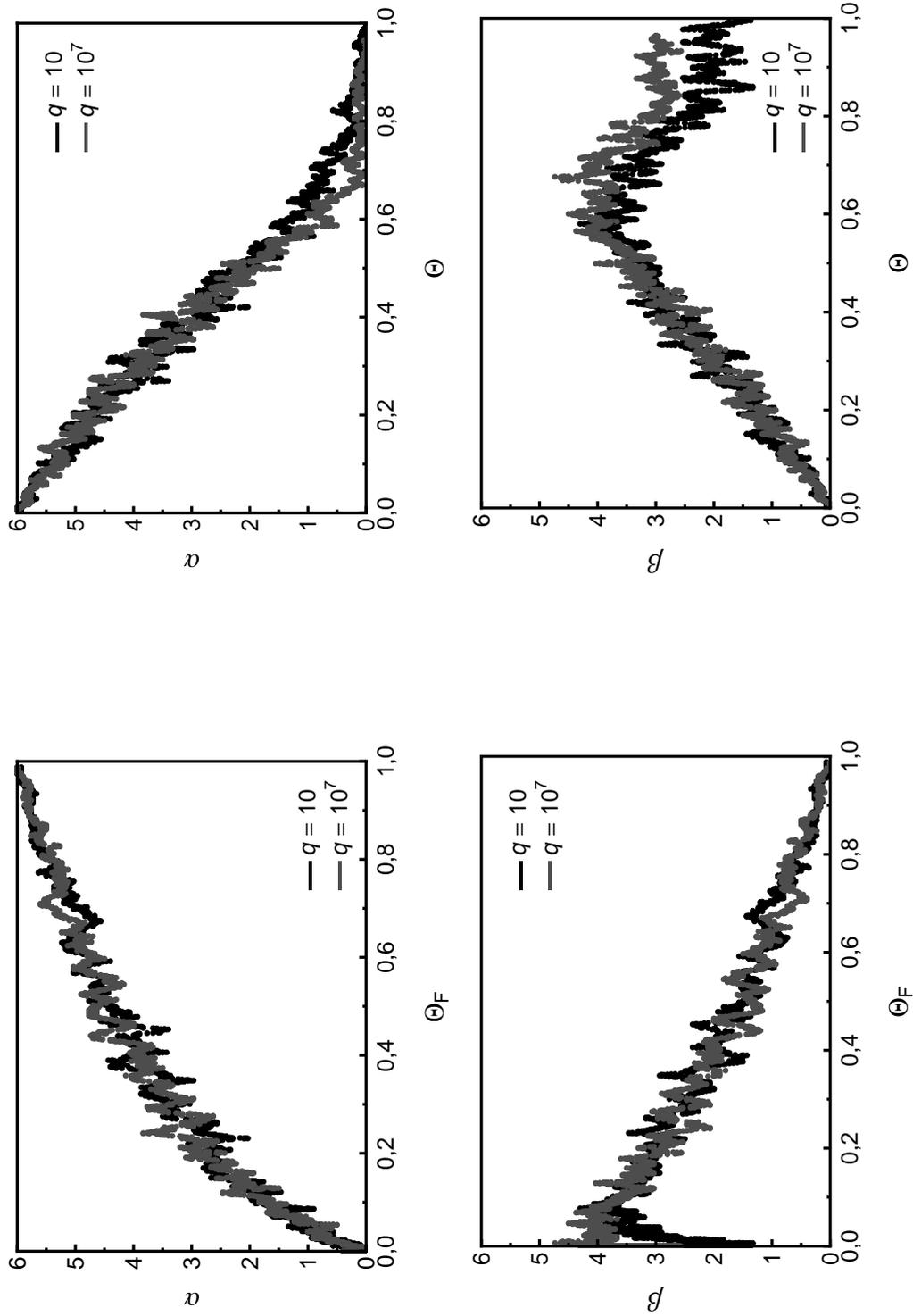
Solange kein Platzwechsel zugelassen wird, kann die Oberfläche nur bis zu einem Bedeckungsgrad von ca. 0,7 belegt werden. Um eine vollständige Bedeckung der Oberfläche zu erreichen, wurde die Simulation um die Möglichkeit zum zufälligen Platzwechsel (ExPMCT-Modell, exclusion pattern Monte-Carlo transposition-Modell) erweitert, wo-

durch blockierte Adsorptionsstellen wieder freigegeben und besetzt werden können. Der Platzwechsel der Adsorbateilchen erfolgt unabhängig von der chemischen Umgebung der Adsorptionsplätze. Das bedeutet, dass Wechselwirkungen zwischen den Adsorbateilchen vernachlässigt werden. Die Geschwindigkeit des Platzwechsels wird als konstant und unabhängig von der Adsorptivkonzentration angenommen. In der Zeit, in der alle Oberflächenadsorbate die Möglichkeit zum Platzwechsel haben, treffen  $q$  Teilchen auf die Oberfläche und werden beim Auftreffen auf eine unbesetzte Adsorptionsstelle adsorbiert. Über die Variation von  $q$  ist es somit möglich, die Simulation für unterschiedliche Konzentrationsbereiche durchzuführen.

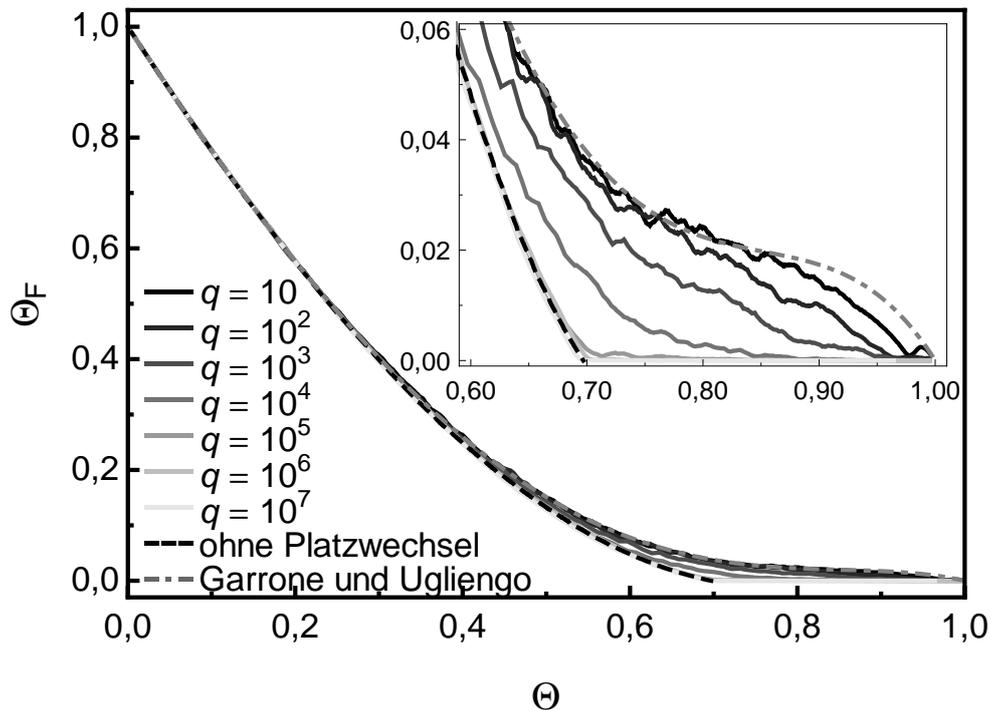
Der Verlauf von  $\alpha$  und  $\beta$  mit  $\Theta$  und  $\Theta_F$  ist in Abbildung 5.57 für  $q = 10$  und  $q = 10^7$  gezeigt. Aufgrund der großen Streuung wurden die Daten zuvor geglättet. Dazu wurde für die mehr als 8000 Zeilen umfassenden Datensätze der gleitende Mittelwert über 30 Punkte gebildet.  $\alpha$  und  $\beta$  zeigen bei unterschiedlichen  $q$  keinen eindeutigen Zusammenhang mit  $\Theta$ . Hingegen scheint  $\alpha$  für alle  $q$  dieselbe Funktion von  $\Theta_F$  zu sein. Für  $\beta$  ist auch das nicht der Fall. Es konnte im Rahmen dieser Arbeit kein Zusammenhang gefunden werden, mit dem sich  $\beta$  eindeutig bestimmen lässt. Damit ist das Gleichungssystem 5.29 extrem steif, weshalb es sich nicht auf die vorhandenen Adsorptionskurven anpassen lässt.

Eine Alternative ist das Vorgehen analog der Anpassung der Adsorption nach Garrone und Ugliengo, indem die Funktion  $\Theta_F(\Theta)$  zur Anpassung genutzt wird. In der Abbildung 5.58 sind die freien Bindungsstellen in Form des Bedeckungsgrades  $\Theta_F$  in Abhängigkeit von  $\Theta$  für die durchgeführten Simulationen mit der Variation von  $q$  zwischen 10 und  $10^7$  aufgetragen. Auch diese Daten wurden zuvor durch den gleitenden Mittelwert über 30 Punkte geglättet. Zum Vergleich sind außerdem das Ergebnis der Simulation des ExpMC-Modells und der von Garrone und Ugliengo<sup>[260]</sup> gefundene Funktionsverlauf aufgetragen.

Der Verlauf von  $\Theta_F$  in Abbildung 5.58 stimmt bis  $\Theta = 0,4$  für alle drei Modelle sehr gut überein. Solange noch ausreichend freie Plätze vorhanden sind, ist der Platzwechsel während einer Zufallsbesetzung einer Oberfläche ohne Wechselwirkung zwischen den Adsorbatmolekülen von untergeordneter Bedeutung, was die bereits gemachte Annahme der Ergodizität bestätigt. Vergleicht man den Verlauf von  $\Theta_F$  für unterschiedliche  $q$ , zeigt sich mit der Annäherung an das Pseudo-Gleichgewicht eine immer größer werdende Abweichung zwischen den Kurven. Je kleiner  $q$  wird, desto mehr nähert sich die



**Abbildung 5.57.:** Ergebnisse der Simulation des ExPMCT-Modells auf einer hexagonalen Oberfläche im Ausschlussmuster mit  $\gamma = 3$  und  $E = 7$ . Die Verläufe von  $\alpha$  (obere Reihe) und  $\beta$  (untere Reihe) sind mit der Oberflächenbedeckung an freien Adsorptionsplätzen  $\Theta_F$  (linke Spalte) und dem Bedeckungsgrad  $\Theta$  (rechte Spalte) für  $q = 10$  und  $q = 10^7$  gezeigt.



**Abbildung 5.58.:** Ergebnisse der Simulation des ExPMCT-Modells auf einer hexagonalen Oberfläche im Ausschlussmuster mit  $\gamma = 3$  und  $E = 7$ . Gezeigt ist der Verlauf des Bedeckungsgrades  $\Theta_F$  aktiver Adsorptionsstellen mit  $\Theta$  bei unterschiedlichen  $q$ . Zum Vergleich sind das Ergebnis der Simulation des ExPMC-Modells und der von *Garrone* und *Ugliengo* gefundene Verlauf von  $\Theta_F$ <sup>[260]</sup> im energetisch günstigsten Zustand des Oberflächenadsorbats gezeigt.

Kurve dem von *Garrone* und *Ugliengo* gefundenen Verlauf im energetisch günstigsten Zustand an. Übereinstimmend mit den Ergebnissen der Anpassung nach *Garrone* und *Ugliengo* an die Messdaten von HDT und TP2SH besteht für kleine  $q$ , verglichen mit großen  $q$ , ein Überschuss an Adsorptionsplätzen.

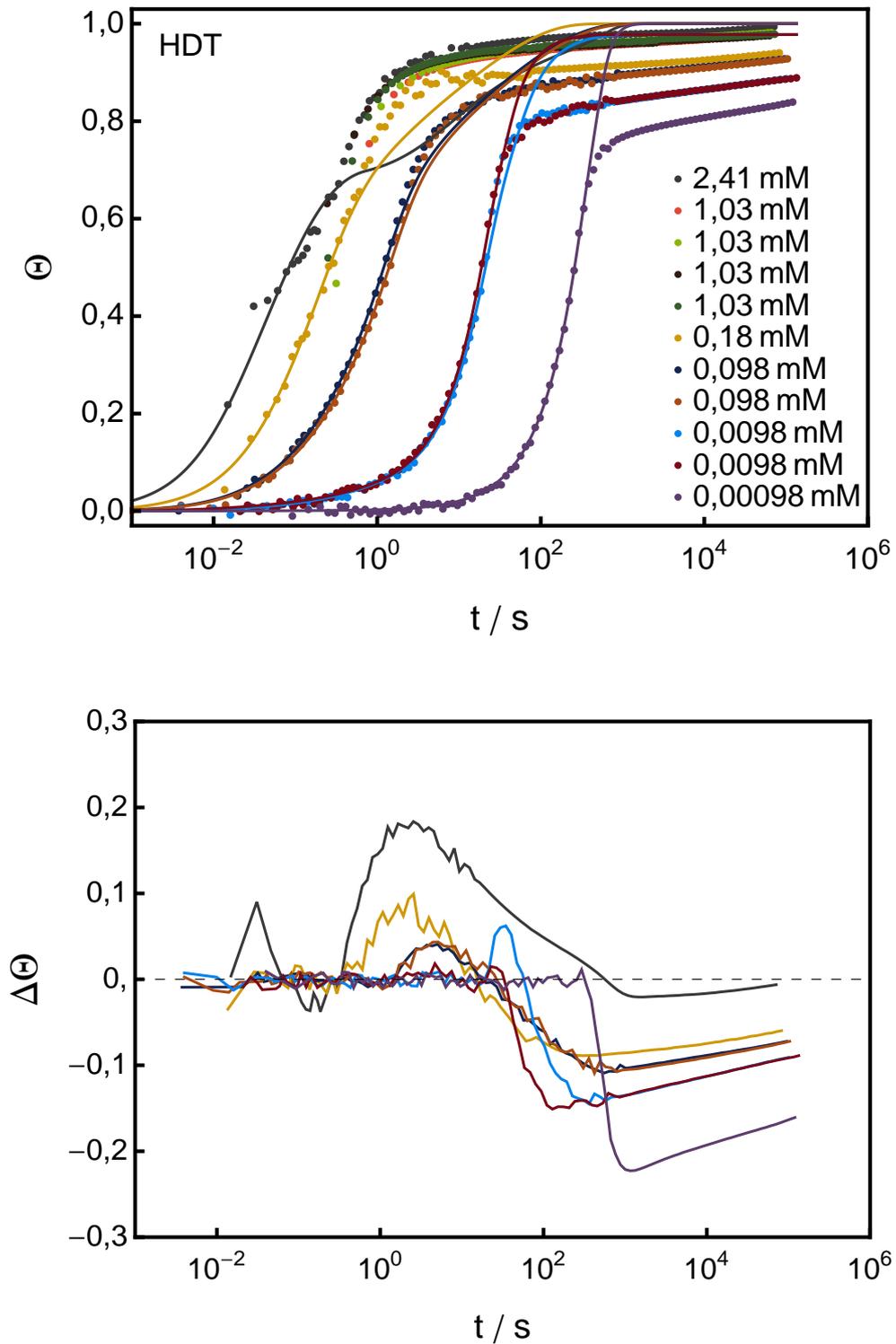
Die Ausgleichsfunktionen  $\Theta_F(\Theta)$  für unterschiedliche  $q$  wurden in Mathematica 8 angepasst und sind in den Tabellen A.2 und A.3 im Anhang aufgeführt. Sie wurden zur Anpassung des ExPMCT-Modells an die aufgenommenen Widerstandskurven von HDT und TP2SH in Gleichung (5.26) eingesetzt, die wieder mit dem Diffusionsschichtsystem kombiniert wurde. Da eine Änderung in  $q$  einer Konzentrationsänderung entspricht, wurden die Adsorptionskurven in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen mit den Funktionsverläufen von  $\Theta_F(\Theta)$  bei unterschiedlichen  $q$  angepasst (s. Abb. 5.59 und 5.60). Um das auf die Kurven am besten passende Intervall der Kurvenschar zu finden, wurden verschiedene Intervalle angewendet. Als das jeweils beste Ergebnis wurde das

jenige aufgefasst, das die geringste Streuung in den Parameterwerten aufweist. Tabelle 5.22 kann neben den angepassten Parametern auch das jeweils verwendete  $q$  entnommen werden.

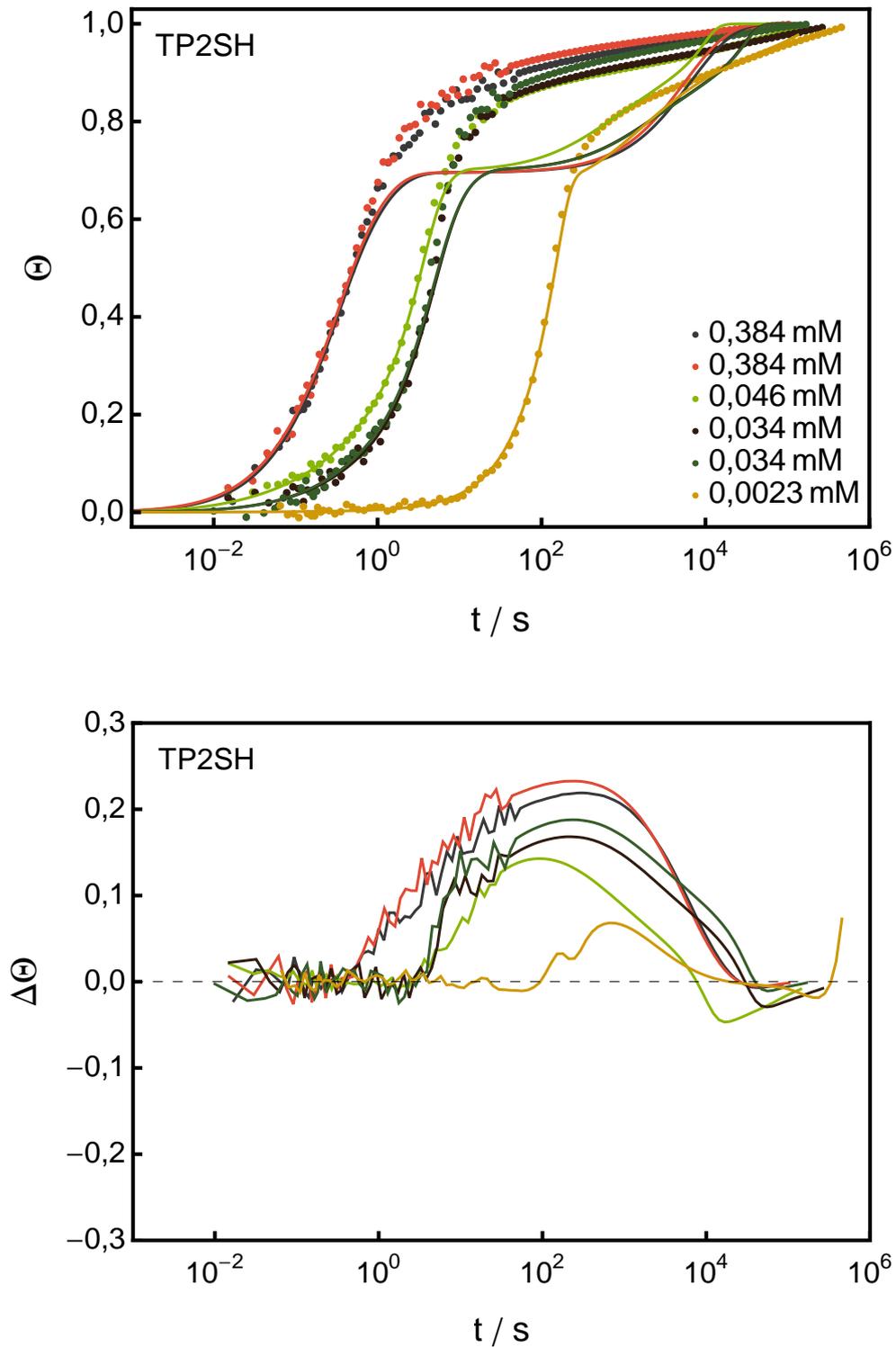
**Tabelle 5.22.:** Angepasste Parameter der Adsorption von HDT (oben) und TP2SH (unten) nach der MC-Simulation mit vorgelagertem Diffusionsschichtsystem unter Vernachlässigung des Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichts. Die Anpassung wurde bis  $\Theta = 0,6$  durchgeführt. Die aufgrund eines zu hohen Fehlers oder der Lage nah an der Grenze des zugelassenen Wertebereichs nicht plausiblen Werte sind in eckigen Klammern dargestellt.

$c_0$ $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	$q$	$D$ $10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	$\delta$ $\mu\text{m}$	$k_a$ $10^4 \frac{\text{L}}{\text{mol s}}$
$2,41 \cdot 10^{-3}$	$10^5$	$[0,1 \pm 0,4]$	$[(0,3 \pm 1) \cdot 10^2]$	$0,9 \pm 0,5$
$1,8 \cdot 10^{-4}$	$10^4$	$[(1 \pm 1) \cdot 10^1]$	$(5 \pm 3) \cdot 10^1$	$4 \pm 1$
$9,8 \cdot 10^{-5}$	$10^4$	$2,0 \pm 0,2$	$50 \pm 3$	$2,9 \pm 0,2$
$9,8 \cdot 10^{-5}$	$10^4$	$1,7 \pm 0,2$	$52 \pm 5$	$2,5 \pm 0,2$
$9,8 \cdot 10^{-6}$	$10^3$	$1,9 \pm 0,1$	$89 \pm 5$	$3,5 \pm 0,5$
$9,8 \cdot 10^{-6}$	$10^3$	$1,7 \pm 0,1$	$80 \pm 5$	$7 \pm 2$
$9,8 \cdot 10^{-7}$	$10^2$	$[0,2 \pm 0,01]$	$15 \pm 1$	$[10]$
Mittelwert	–	$1,8 \pm 0,2$	–	$3 \pm 2$
Startwert	–	0,84	46	2,3
$3,84 \cdot 10^{-4}$	$10^7$	$[2 \pm 3]$	$[(2 \pm 2) \cdot 10^1]$	$0,8 \pm 0,2$
$3,84 \cdot 10^{-4}$	$10^7$	$[1 \pm 1]$	$[(1 \pm 1) \cdot 10^1]$	$0,9 \pm 0,2$
$4,6 \cdot 10^{-5}$	$10^6$	$1,3 \pm 0,1$	$53 \pm 4$	$[4 \pm 1]$
$3,4 \cdot 10^{-5}$	$10^6$	$1,4 \pm 0,4$	$(5 \pm 1) \cdot 10^1$	$1,8 \pm 0,5$
$3,4 \cdot 10^{-5}$	$10^6$	$1,7 \pm 0,5$	$(6 \pm 1) \cdot 10^1$	$1,7 \pm 0,4$
$2,3 \cdot 10^{-6}$	$10^5$	$[0,14 \pm 0,01]$	$12 \pm 1$	$[4]$
Mittelwert	–	$1,5 \pm 0,2$	–	$1,3 \pm 0,5$
Startwert	–	0,9	50	0,72

Das die besten Ergebnisse liefernde Intervall der  $q$ -Werte unterscheidet sich für beide Adsorptive bei gleichem Konzentrationsbereich. Für die Adsorption von TP2SH wurde das beste Ergebnis mit jeweils größerem  $q$  erzielt als für die Adsorption von HDT. Dieser Umstand kann Ausdruck einer stärkeren Adsorbat-Substrat-Bindung sein, die



**Abbildung 5.59.:** Anpassung des ExPMCT-Modells mit vorgelagertem Diffusions-schichtsystem unter Vernachlässigung der Desorption an die Widerstandskurven der Adsorption von HDT aus ethanolischer Lösung an Gold. Die unterschiedlichen Konzentrationsbereiche wurden mit  $\Theta(\Theta_F)$  bei  $q = 10^5, 10^4, 10^3$  und  $10^2$  angepasst (s. Tab. 5.22).



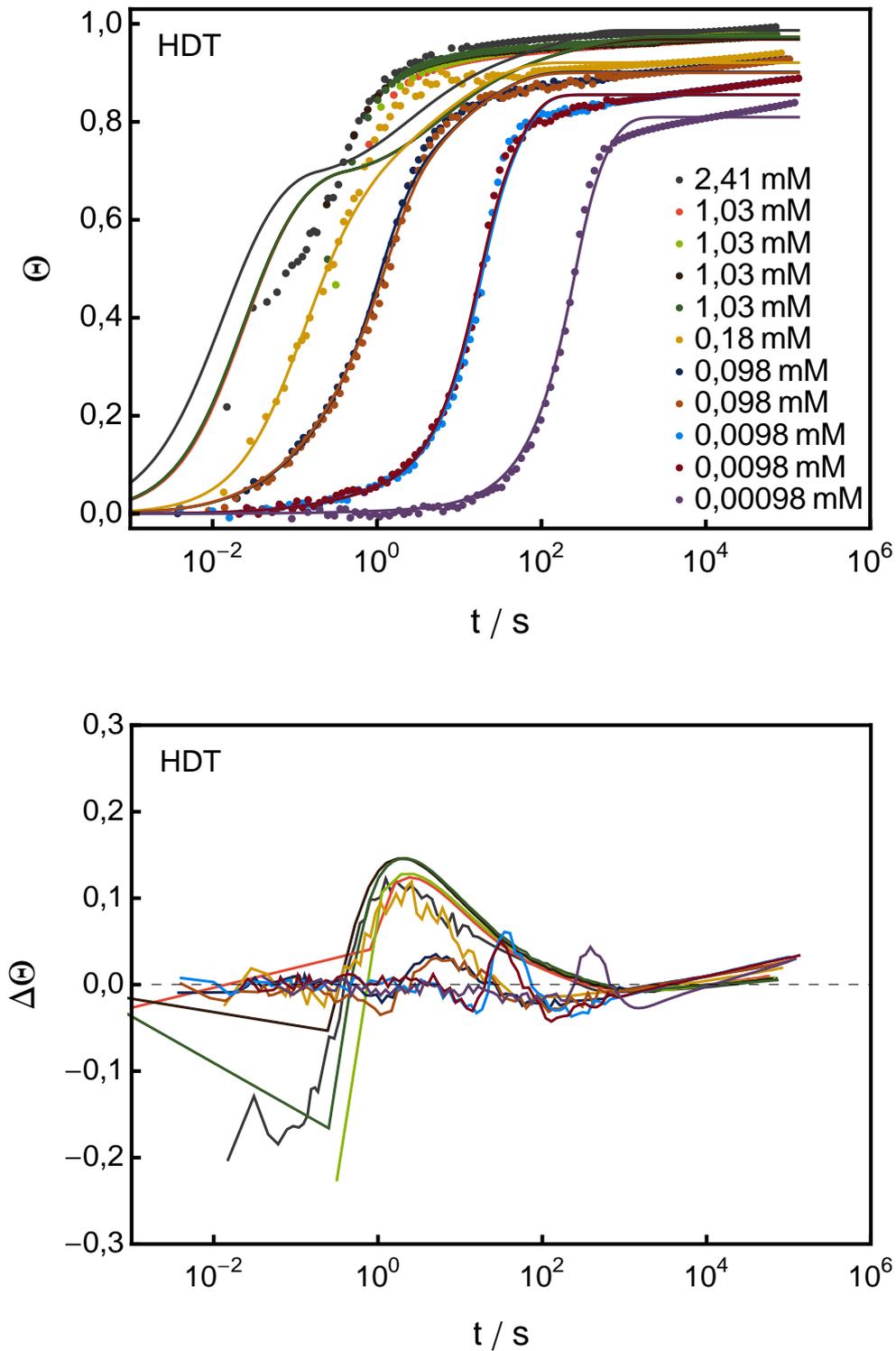
**Abbildung 5.60.:** Anpassung des ExPMCT-Modells mit vorgelagertem Diffusionsschichtsystem unter Vernachlässigung der Desorption an die Widerstandskurven der Adsorption von TP2SH aus ethanolischer Lösung an Gold. Die unterschiedlichen Konzentrationsbereiche wurden mit  $\Theta(\Theta_F)$  bei  $q = 10^7, 10^6$  und  $10^5$  angepasst (s. Tab. 5.22).

nach den Ausführungen auf Seite 167 für TP2SH im Vergleich zu HDT erwartet wird und zu einer langsameren Oberflächendiffusion führen sollte.

Weiterhin konnten mit dem ExPMCT-Modell alle Parameter gleichzeitig angepasst werden.  $D$  ist mit  $(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  für HDT und  $(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  für TP2SH für beide Adsorptive größer als mit der *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung als Adsorptionsmechanismus, entspricht aber dem Diffusionskoeffizienten, der zuvor mit den vereinfachten Modellen der Adsorption mit Ausschlussmuster gefunden wurde. Wie bei allen bisher vorgestellten Modellen lässt sich der Diffusionskoeffizient für die höchsten zwei Konzentrationen nicht anpassen. Die Dicke der Diffusionsgrenzschicht liegt hingegen für alle Konzentrationen in einem realistischen Bereich zwischen 10 und 100  $\mu\text{m}$ . Auch  $k_a$  lässt sich bis auf die kleinste untersuchte Konzentration gut anpassen. Beide Mittelwerte unterscheiden sich mit  $(3,0 \pm 0,7) \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für HDT und  $(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  für TP2SH wenig von den experimentell bestimmten Werten von  $(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und  $(0,73 \pm 0,04) \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Die Form der aufgezeichneten Widerstandskurven lässt sich auch mit dem ExPMCT-Modell bei keiner Konzentration korrekt wiedergeben. Aus  $\Theta_F(\Theta)$  bei  $q > 10^5$  ergibt sich eine Kurvenform, die den ungekürzten Adsorptionskurven von AdaSH ähnlich sieht (s. Abb. 5.20, unten rechts). Hingegen zeigen die Kurven, für die  $\Theta_F(\Theta)$  bei  $q < 10^4$  verwendet wurde, einen Verlauf, der der *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung ähnelt, und die Kurven, die mit dem Verlauf von  $\Theta_F(\Theta)$  bei  $q = 10^4$  und  $q = 10^5$  angepasst wurden, haben einen Bereich mit einem linearen Anstieg in der halblogarithmischen Darstellung.  $\Theta(t)$  reagiert folglich sehr empfindlich auf den genauen Kurvenverlauf von  $\Theta_F(\Theta)$ , der wiederum davon abhängt, wie schnell die Oberflächenadsorbate agglomerieren. Eine Änderung der Kurvenform ist damit durch die Einführung intermolekularer Wechselwirkung in der MC-Simulation zu erwarten, was das Modell nochmals verbessern könnte.

Die Anpassung des Gleichgewichtsfalles erfolgte für die Adsorption von HDT unter Vorgabe der Werte von  $k_a$  und  $D$ . Hierfür wurden die Mittelwerte verwendet, die aus der Anpassung des ExPMCT-Modells unter Vernachlässigung der Desorption an den Wertebereich bis  $\Theta = 0,6$  gewonnen wurden. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 5.61 und der Tabelle 5.23 für die Widerstandskurven der Adsorption von HDT an Gold gezeigt.



**Abbildung 5.61.:** Anpassung der Adsorption nach dem ExPMCT-Modell für den Gleichgewichtsfall mit vorgelagertem Diffusionsschichtsystem an die Widerstandskurven der Adsorption von HDT aus ethanolischer Lösung an Gold.  $k_a = 3,0 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und  $D = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  wurden vorgegeben. Die unterschiedlichen Konzentrationsbereiche wurden mit  $\Theta(\Theta_F)$  bei  $q = 10^7, 10^6$  und  $10^5$  angepasst (s. Tab. 5.23).

**Tabelle 5.23.:** Angepasste Parameter der Adsorption von HDT aus ethanolischer Lösung an Gold nach dem ExPMCT-Modell mit vorgelagertem Diffusionsschichtsystem für den Gleichgewichtsfall bei  $k_a = 3,0 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und  $D = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Die aufgrund eines zu hohen Fehlers oder der Lage nah an der Grenze des zugelassenen Wertebereichs nicht plausiblen Werte sind in eckigen Klammern dargestellt.

$c_0$	q	$\delta$	$k_d$
$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$		$\mu\text{m}$	$10^{-3} \text{ s}^{-1}$
$2,41 \cdot 10^{-3}$	$10^5$	[10 ±100]	0,17 ±0,09
$1,03 \cdot 10^{-3}$	$10^5$	[0,7 ±20]	0,12 ±0,01
$1,03 \cdot 10^{-3}$	$10^5$	[0,1 ±200]	0,11 ±0,02
$1,03 \cdot 10^{-3}$	$10^5$	[0,1 ±50]	0,12 ±0,02
$1,03 \cdot 10^{-3}$	$10^5$	[0,1 ±50]	0,11 ±0,02
$1,8 \cdot 10^{-4}$	$10^4$	[0,1 ±0,8]	1,5 ±0,2
$9,8 \cdot 10^{-5}$	$10^4$	38 ±2	1,26 ±0,06
$9,8 \cdot 10^{-5}$	$10^4$	50 ±4	1,3 ±0,07
$9,8 \cdot 10^{-6}$	$10^3$	72 ±2	2,4 ±0,1
$9,8 \cdot 10^{-6}$	$10^3$	66 ±2	2,4 ±0,09
$9,8 \cdot 10^{-7}$	$10^2$	99 ±2	0,67 ±0,01
Mittelwert	–	–	[0,9 ±0,9]
Startwert	–	46	0,001

Wie bei der Anpassung unter Vernachlässigung des Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichts liegt die Diffusionsschichtdicke in einem realistischen Bereich. Der Mittelwert liegt wenig höher als bei der Berechnung unter Vernachlässigung des Gleichgewichts. Nur für die Adsorption bei  $c > 0,1 \text{ mM}$  konnte keine gute Anpassung erreicht werden, was zum Teil an der zu geringen Datendichte im Anfangsbereich der Adsorptionskurven liegt. Anders als in allen vorhergehend getesteten Modellen zeigt die Desorptionskonstante keinen klaren Trend mit der Konzentration.  $k_d$  streut zwar weit um den Mittelwert von  $9,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , hält sich aber in demselben Größenordnungsbereich auf. Damit ist das ExPMCT-Modell trotz des nicht korrekt wiedergegebenen Kurvenverlaufs im Bereich der Plateauphase allen zuvor getesteten Modellen überlegen.

### 5.4.8. Zusammenfassung der Adsorptionsmodelle

In den Abschnitten 5.4.3 bis 5.4.7 wird der Verlauf der Widerstandskurven der Adsorption von HDT, TP2SH und AdaSH auf Gold mit elf Modellen verglichen. Dabei ist es mit keinem Modell gelungen, den Verlauf der Adsorption bei hohen Bedeckungsgraden nachzuvollziehen. Die einfachen Modelle nach *Langmuir*,<sup>[244]</sup> *Hähner*<sup>[99]</sup> und *DeBono*<sup>[247]</sup>, *Damos et al.*<sup>[43]</sup> sowie *Liao et al.*<sup>[49]</sup>, die keine Diffusion zur Oberfläche hin annehmen, können den übrigen Kurvenverlauf bereits gut nachvollziehen. Die besten Ergebnisse, vor allem bei hohen Konzentrationen im Bereich von 1 mM, liefert das Chemisorptionsmodell nach *Liao et al.*, das Interadsorbatwechselwirkungen und die Triebkraft durch die Änderung des Chemisorptionspotentials mit der Adsorption einbezieht. Der bedeckungsgradunabhängige Teil der Geschwindigkeitskonstante der Adsorption  $k_a$  stimmt gut mit dem Experiment überein, zeigt aber für alle drei Adsorptive eine Konzentrationsabhängigkeit. Auch die Modelle nach *Hähner* und *DeBono* sowie nach *Damos et al.*, die mathematisch gleichwertig sind, ergeben eine bessere Anpassung an die Adsorptionskurven als die *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung. Das wird allerdings durch einen zweiten Exponentialterm im integrierten Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz erreicht, wodurch die Unsicherheit der Parameter steigt. Mit beiden Modellen ist es für die vorliegenden Daten nicht möglich, die Geschwindigkeitskonstante der Desorption  $k_d$  zu bestimmen, obwohl bei der Aufbereitung der Kurven von einem Gleichgewicht, das der *Freundlich*-Isotherme folgt, ausgegangen wurde. Die Werte der Adsorptionskonstante sind für beide Modelle in der gleichen Größenordnung und mit ca.  $3 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  deutlich kleiner als der Anfangssteigung bestimmte Wert von  $23 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Zu kleine Werte für  $k_a$ , die zusätzlich noch eine Konzentrationsabhängigkeit aufweisen, liefert auch die *Langmuir*-Adsorption. Für dieses Modell ist zusätzlich  $k_d$  konzentrationsabhängig.

Konzentrationsabhängige Geschwindigkeitskonstanten können aus einer Vernachlässigung der Diffusion des Adsorptivs zur Oberfläche resultieren. Bisher in der Literatur verwendete Modelle wie die diffusionskontrollierte und die diffusionslimitierte *Langmuir*-Adsorption sind zur Beschreibung der Daten dieser Arbeit jedoch ungeeignet, da sie von einer unbewegten Lösung ausgehen. Das Modell von *Rouhana et al.*<sup>[265]</sup> kann den Anfang der Adsorption zwar besser beschreiben als die diffusionskontrollierte und die diffusionslimitierte *Langmuir*-Adsorption, ergibt aber im Vergleich mit der experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstante der Diffusion ein physikalisch unsinniges

Ergebnis. Dieses resultiert aus einem konstanten Konzentrationsgradienten, der bereits zu Beginn der Adsorption vollständig ausgeprägt ist, was zumindest für das untersuchte System eine unzulässige Näherung darstellt.

Die Modellierung des Konzentrationsverlaufs in der Grenzschicht über ein System von 10 äquidistanten Schichten zeigt sich als wesentlich besser geeignet zur Beschreibung der Diffusion. Sowohl die Anpassung der *Langmuir*-Adsorption erster Ordnung als auch des Chemisorptionsmodells nach *Liao et al.* können durch die Kombination mit dem Diffusionsschichtsystem verbessert werden. Der Wert der erhaltenen Geschwindigkeitskonstante  $k_a$  stimmt für beide Modelle mit aus der Anfangsstiegung bestimmten Wert überein. Das Chemisorptionsmodell produziert jedoch trotz fixem Diffusionskoeffizienten eine große Unsicherheit in  $k_a$ .  $k_d$  sinkt für das *Langmuir*-Modell weiterhin mit der Konzentration. Die Anpassung der Diffusionsschichtdicke und des Diffusionsgradienten ergibt bei allen Modellen, die mit dem Diffusionsschichtsystem kombiniert wurden, nur für Konzentrationen unterhalb von  $10^{-5}$  M realistische Werte, also für die Konzentrationen, bei denen der Einfluss der Diffusion experimentell beobachtet werden konnte.

Die Adsorption mit Ausschlussmuster,<sup>[209]</sup> die nur in Kombination mit dem Diffusionsschichtsystem angewendet wurde, wurde in einem ersten Schritt in Form einer Näherungslösung für niedrige Bedeckungsgrade angepasst. In dem Bereich, in dem die Näherung Gültigkeit hat, können die experimentellen Daten exzellent beschrieben werden. Die Geschwindigkeitskonstante ist nicht konzentrationsabhängig und stimmt gut mit dem experimentellen Wert überein. Die Lösung von *Garrone* und *Ugliengo*<sup>[260]</sup> ist nur für Oberflächenadsorbate mit einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur gültig und konnte daher nicht auf die Daten der Adsorption von AdaSH angewendet werden. Die alleinige Anpassung des Adsorptionsterms ist bis zu einem Bedeckungsgrad von 0,7 möglich. Die Anpassung des Desorptionsterms an die Widerstandskurven von HDT wurde unter Vorgabe von  $k_a$  durchgeführt. Daher ist die Abweichung des Modells von den Daten der höheren Konzentrationen sehr groß. Zudem zeigt  $k_d$  weiterhin eine Konzentrationsabhängigkeit.

Aufbauend auf dem Modell von *Garrone* und *Ugliengo* wurde das ExPMCT-Modell (Ausschlussmuster-Monte-Carlo-Platzwechsel, exclusion pattern Monte-Carlo transposition) entwickelt. Dieses beschreibt das Oberflächenadsorbat nicht im Gleichgewichtszustand wie das Modell von *Garrone* und *Ugliengo*, sondern nimmt für jeden Konzentrationsbereich ein eigenes Verhältnis  $q$  zwischen der Anzahl der mit der Oberfläche

stoßenden Teilchen und dem Anteil der adsorbierten Teilchen, die ihren Platz wechseln dürfen, an. Durch diesen Ansatz verschwindet für das ExPMCT-Modell als einziges Modell in dieser Arbeit die Konzentrationsabhängigkeit von  $k_d$ . Aus diesem Grund wird das Modell als den anderen Modellen überlegen betrachtet, obwohl der Verlauf der Adsorptionskurven für die Adsorption bei Bedeckungsgraden oberhalb des pseudo-Gleichgewichts nicht erklärt wird. Nur das Chemisorptionsmodell von *Liao et al.* liefert ähnlich gute Ergebnisse, lässt sich aber nicht gut mit dem Diffusionsschichtsystem kombinieren, was sich an der großen Unsicherheit der angepassten Parameter zeigt.



## 6. Ausblick

Die Adsorptionskurven des *p*-Terphenylethanthioacetats wurden nicht wie die Adsorptionskurven der untersuchten Thiole durch Adsorptionsmodelle angepasst. Im Laufe der Arbeit stellte sich heraus, dass die Adsorption eine Reaktionsordnung von ca. 1/4 im Adsorptiv hat, während die Adsorption der Thiole mit einer Reaktionsordnung von ca. 1 läuft. Es ist daher wahrscheinlich, dass es sich um eine mehrstufige Reaktion mit mindestens einem dissoziativen Schritt handelt. Der Mechanismus und die Reaktionspartner sind derzeit noch unbekannt. Ein möglicher Lösungsansatz wäre die Untersuchung der Abhängigkeit der Adsorptionsgeschwindigkeit vom Lösungsmittel oder vom Wassergehalt des Lösungsmittels.

Für die Adsorption der Thiole hat sich in dieser Arbeit die Adsorption mit Ausschlussmuster, die erstmals von *Irving Langmuir*<sup>[209]</sup> für Verhältnisse von Adsorbatdurchmesser zu Adsorptionsstellenabstand größer eins vorgeschlagen wurde, als das beste der getesteten Modelle erwiesen. Allerdings versagt der verwendete Lösungsansatz, der auf einer konzentrationsabhängigen MC-Simulation unter Vernachlässigung von Interadsorbatwechselwirkungen beruht, bei der Beschreibung der Adsorptionskurven von HDT und TP2SH im Bereich zunehmender Oberflächensättigung. Sie erscheint damit noch nicht ausreichend, um das System vollständig zu beschreiben. Die Einführung von Interadsorbatwechselwirkungen sollte sich deutlich auf die Oberflächendiffusion und damit auf den Verlauf von  $\Theta_F(\Theta)$  auswirken, was eine genauere Beschreibung der Adsorptionskurven ermöglichen könnte.

Die simulierte Kurvenform, die für ein hexagonales Ausschlussmuster mit drei Gittern und sieben belegten Plätzen bei einer im Vergleich zur Oberflächendiffusion schnellen Adsorption entsteht, ist den ungekürzten Widerstandskurven der Adsorption von Adamantanthiol an Gold (s. Abbildung 5.20, unten rechts) ähnlich. Da die Wechselwirkungen zwischen den Adamantanthiolatteilchen auf der Oberfläche sehr klein zu erwarten sind,<sup>[198]</sup> ist es möglich, dass die gefundene Form der Adsorptionskurven von Adamantanthiol nicht wie in Abschnitt 5.3.2 vermutet auf Verunreinigungen zurückzuführen ist, sondern dem tatsächlichen Adsorptionsverlauf entspricht. In diesem Fall wäre in der gesamten Auswertung der Adsorptionskurven von AdaSH anstatt des tatsächlichen Adsorptionsgleichgewichtes das pseudo-Gleichgewicht angepasst worden. Aufschluss könnte eine MC-Simulation für das Ausschlussmuster von Adamantanthiolat

auf Gold liefern. Sofern der daraus resultierende Kurvenverlauf mit den durch Widerstandsmessung aufgenommenen Kurven übereinstimmt, wäre die erneute Aufnahme von Widerstandskurven mit deutlich verlängerter Abscheidungszeit notwendig, um das tatsächliche Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht zu bestimmen.

Die normierte Signalstärke von Adamantanthiolat ist in jedem Fall deutlich höher als nach dem Verhältnis der Belegungsdichte von Adamantanthiolat und Hexadecanthiolat erwartet. Ob die Verstärkung des Signals mit der Bindung der Adsorbatmoleküle über je ein Adatom zusammenhängt und welchen Anteil daran der Sitz des Schwefelatoms am Brückenkopfatom hat, könnte der Vergleich mit 1-Adamantanmethylthiolatschichten, die auf der Goldoberfläche die gleiche Elementarzelle bilden wie Adamantanthiolat,<sup>[194,196]</sup> ergeben. Auch der Vergleich mit Adamantan-2-thiolat könnte aufschlussreich sein.

Für die größere Signalstärke, die Terphenyl- und Anthracenthilolatschichten gegenüber Schichten der Alkanthiolate zeigen, kann das  $\pi$ -System des aromatischen Rests verantwortlich gemacht werden. Dieses stärkt die Substrat-Adsorbat-Bindung durch Ausbildung eines zusätzlichen Dipols und erhöht damit den Stoßquerschnitt für die Leitungselektronen an der Adsorptionsstelle. Der Dipol entsteht durch das Abfließen von Elektronendichte aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) in den Fermi-See des Metalls. Damit sollte der Effekt der Signalverstärkung durch aromatische Adsorbate erst einsetzen, sobald die Energie des HOMO größer wird als die Fermi-Energie  $E_F$  und mit der Energie des HOMO skalieren. Diese Hypothese könnte überprüft werden, indem die Widerstandsmessung mit einer Reihe an aromatischen Thiolen mit unterschiedlicher Energie des HOMO durchgeführt wird. Zusätzlich wäre die Bestimmung der Oberflächendichte der vollständigen Monolage notwendig, sofern diese nicht bereits in der Literatur bekannt ist.

## 7. Zusammenfassung

Hochgeordnete Monolagen von Organothiolen auf Goldoberflächen bilden sich bei Kontakt einer Goldoberfläche mit einer Lösung eines Thiols oder Thioacetats spontan aus. Die Adsorption auf dünnen Metallfilmen mit Schichtdicken im Bereich von 25–100 nm führt zu einer Änderung des elektrischen Widerstandes des Films, die an Goldfilmen mit Schichtdicken von 25–40 nm über eine einfache Zweipunktmessung verfolgt wurde. Die Proportionalität der Widerstandsänderung mit der Menge an adsorbiertem Material konnte für die in dieser Arbeit verwendeten Dünnschichtsensoren bestätigt werden. Zu diesem Zweck wurden gleichzeitig Widerstands- und Oberflächenplasmonenresonanzmessungen an 40 nm starken Goldfilmen durchgeführt. In diesen Experimenten zeigt sich die Widerstandsmessung zur Beobachtung der Adsorptionskinetik als die überlegene Technologie.

Die durch Mikrokontaktdruck und Freilätzen der gedruckten Strukturen hergestellten Sensoren zeigen eine individuelle Signalintensität. Die Normierung auf die maximale, durch Belegung mit Hexadecanthiol (HDT) oder Dodecanthiol erreichte, Signalstärke ermöglichte den Vergleich der maximalen Signalstärke von Thiolatmonolagen, die durch Belegung mit *n*-Alkanthiolen ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{(n-1)}\text{-SH}$  mit  $n = 12, 16, 19, 22$  und  $33$ , Cn), 11-Mercaptooundecyl-hexaethylenglycol (HSC11EG6OH), Adamantan-1-thiol (AdaSH), Triptycenthiol (TrpSH), Anthracen-2-thiol (Ant-0SH), Anthracen-2-alkanthiolen ( $\text{Ant}-(\text{CH}_2)_n\text{-SH}$  mit  $n = 1-5$  und  $10$ , Ant-*n*SH), *p*-Terphenyl-4-thiol (TP0SH), *p*-Terphenyl-4-alkanthiolen ( $\text{TP}-(\text{CH}_2)_n\text{-SH}$  mit  $n = 1-4$ , TP*n*SH) und *p*-Terphenyl-4-ethanthioacetat (TP2SAC) erzeugt wurden. Die Größe der Widerstandsänderung zeigt eine deutliche Abhängigkeit vom organischen Rest des Oberflächenadsorbats. Für die Verstärkung des Signals wurde die folgende Reihenfolge gefunden:  $\text{Trp} > \text{Ada} > \text{Ant-0} > \text{Ant-1} > \text{TP0} > \text{TP1} > \text{Ant-2} > \text{TP2} > \text{Cn}$  ( $n = 12-33$ ) = C11EG6OH = Ant-*n* ( $n = 3-11$ ) = TP*n* ( $n = 3, 4$ ). Bei bekannter Verstärkung des Signals durch ein Adsorbat kann unabhängig von der Oberflächenrauigkeit die Oberflächenbedeckung durch Chemisorbate in einer Güte bestimmt werden, die der durch STM- und TEM-Messungen erreichten vergleichbar ist. Die Methode wurde angewendet, um Schichten von TP2SH und TP2SAC, die bei 20 und 60°C aus ethanolscher Lösung abgeschieden wurden, zu vergleichen. Die Unterschiede in der Oberflächendichte, die durch eine Erhöhung der Abscheidungstemperatur zu beobachten

sind, können durch eine Beschleunigung der Reaktion nach *Arrhenius* erklärt werden. Auch die Temperaturabhängigkeit der Abscheidungs geschwindigkeit von HDT aus ethanolischer Lösung an Goldoberflächen, die in einem Bereich von  $-10^{\circ}\text{C}$  bis  $+30^{\circ}\text{C}$  betrachtet wurde, ist mit dem *Arrhenius*'schen Ansatz konform. Die Aktivierungsenergie der Adsorption von HDT auf Gold wurde auf  $E_a = 23 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmt.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Abscheidung aus ethanolischer Lösung an Goldoberflächen wurde für HDT, AdaSH, TP2SH und TP2SAc untersucht. Um eine Präadsorption der Thiole vor dem eigentlichen Start der Messung zu verhindern, wurde eine Apparatur mit einem Diaphragma aus Aluminium entwickelt, das beim Start der Messung mit dem Sensor durchstoßen wird. Mit Ausnahme von TP2SH zeigen alle Adsorptive ein Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht. Die Adsorptionsisothermen bei  $20^{\circ}\text{C}$  lassen sich am besten durch die *Freundlich*-Isotherme beschreiben. Während die Reaktionsordnung im Adsorbat für die Adsorption der Thiole nahe an 1 liegt, hat sie für die Adsorption von TP2SAc einen Wert von ca.  $1/4$ . Damit ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante der Adsorption  $k_a(\text{HDT}) = (2,3 \pm 0,2) \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_a(\text{AdaSH}) = (6,1 \pm 0,2) \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_a(\text{TP2SH}) = (7,3 \pm 0,4) \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und  $k_a(\text{TP2SAc}) = (8 \pm 3) \cdot 10^{-2} \text{ L}^{1/4} \text{ mol}^{-1/4} \text{ s}^{-1}$ . Die Adsorptionskurven der Thiole weisen bei Konzentrationen unterhalb von  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  einen linearen Bereich auf, der einer zwischenzeitlichen Diffusionskontrolle zugeordnet wird.

An die aufgenommenen Adsorptionskurven der Thiole wurden literaturbekannte Modelle numerisch angepasst und teilweise weiterentwickelt. Die Anpassung konnte durch die Einführung einer vor der Oberfläche gelagerten Diffusionsgrenzschicht, in welcher der zeitabhängige Verlauf der Analytkonzentration in einem System von 10 Schichten berechnet wurde, deutlich verbessert werden. Von allen getesteten Modellen zeigt nur die Adsorption mit Ausschlussmuster keine Konzentrationsabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Desorption. Dieses Modell bezieht den Verlust von Adsorptionsplätzen mit ein, die einem besetzten Adsorptionsplatz benachbart sind und durch das adsorbierte Teilchen verdeckt werden. Der daraus resultierende Zusammenhang zwischen der Konzentration freier Adsorptionsplätze und dem Bedeckungsgrad der Oberfläche  $\Theta_F(\Theta)$  ist abhängig vom Verhältnis der Stoßfrequenz zwischen den Teilchen und der Oberfläche zur Platzwechselfrequenz der Teilchen auf der Oberfläche. Zur Bestimmung von  $\Theta_F(\Theta)$  für die numerische Anpassung der Adsorptionskurven von HDT und TP2SH wurde die Oberflächenbesetzung in einem Monte-Carlo-Verfahren für eine Konzentrationsreihe in Zehnerpotenzschritten simuliert.

# **A. Anhang**

## **A.1. Spektren**

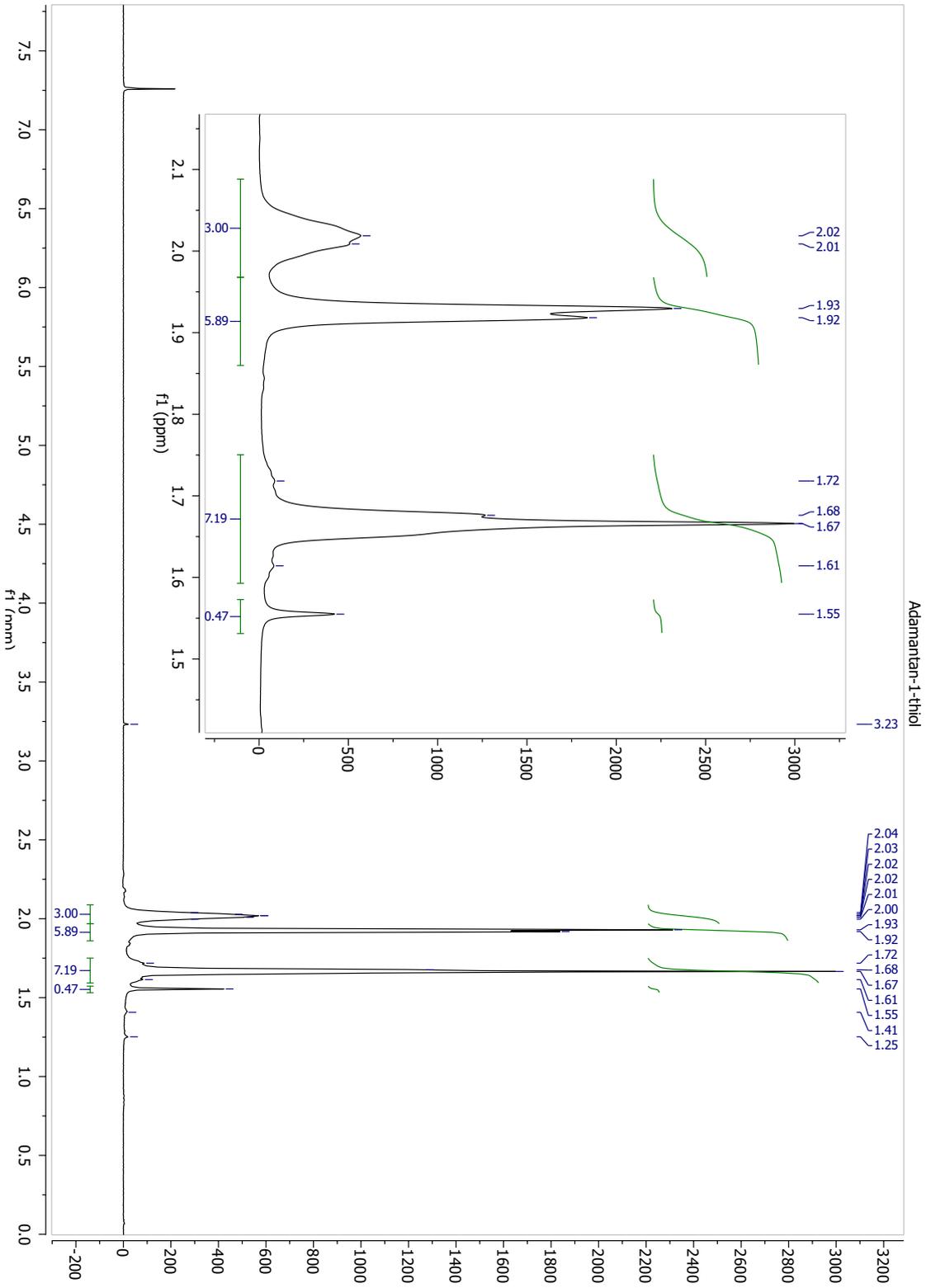


Abbildung A.1.:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Adamantan-1-thiol in  $\text{CDCl}_3$ .

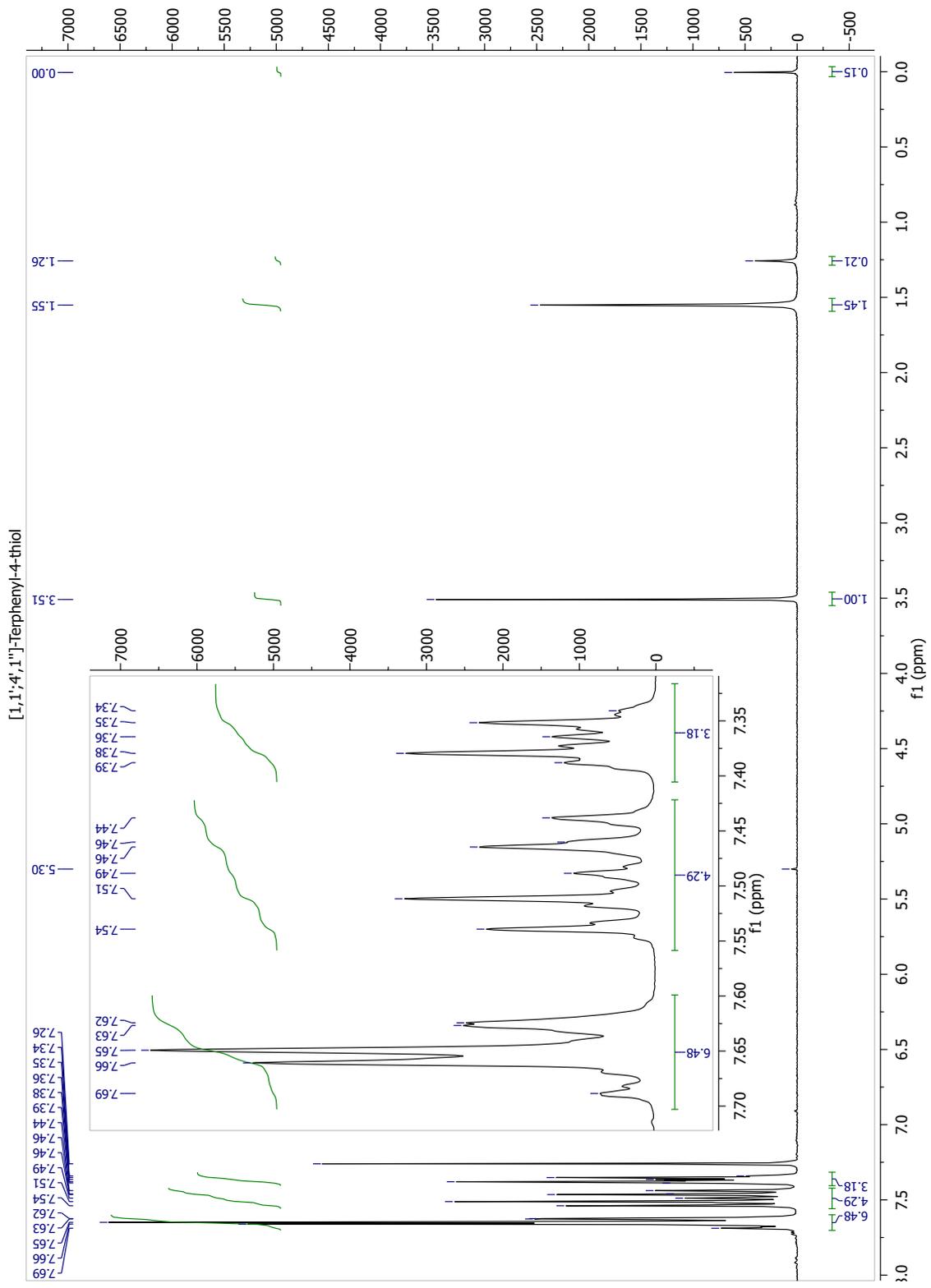


Abbildung A.2.: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [1,1',4',1'']-Terphenyl-4-thiol in CDCl<sub>3</sub>.

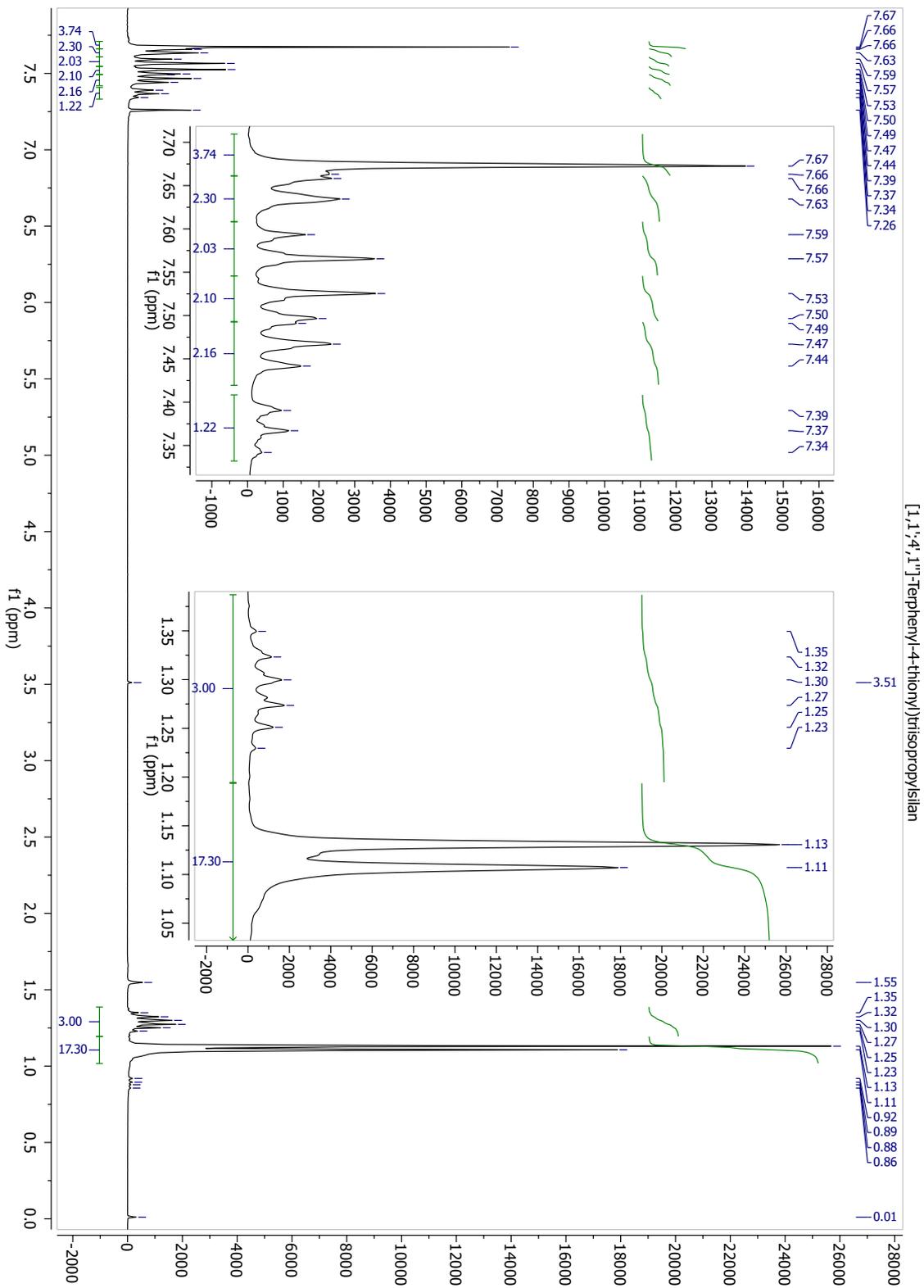


Abbildung A.3.:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von ([1,1',4,4'-Thiopyridyl-4-thio)trisopropylsilylan in  $\text{CDCl}_3$ .

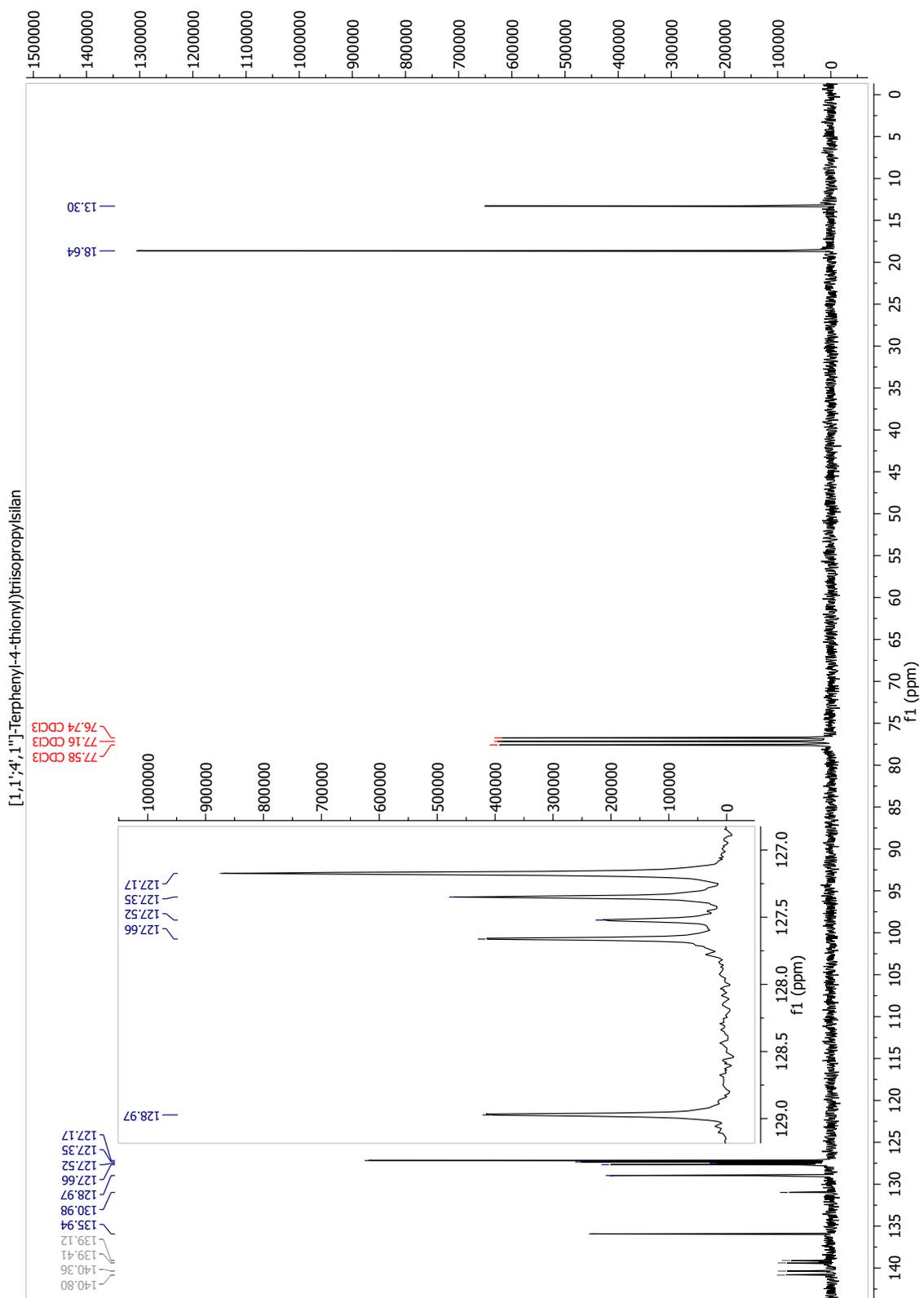


Abbildung A.4.: <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von ([1,1',4',1'']-Terphenyl-4-thio)trisopropylsilan in CDCl<sub>3</sub>.

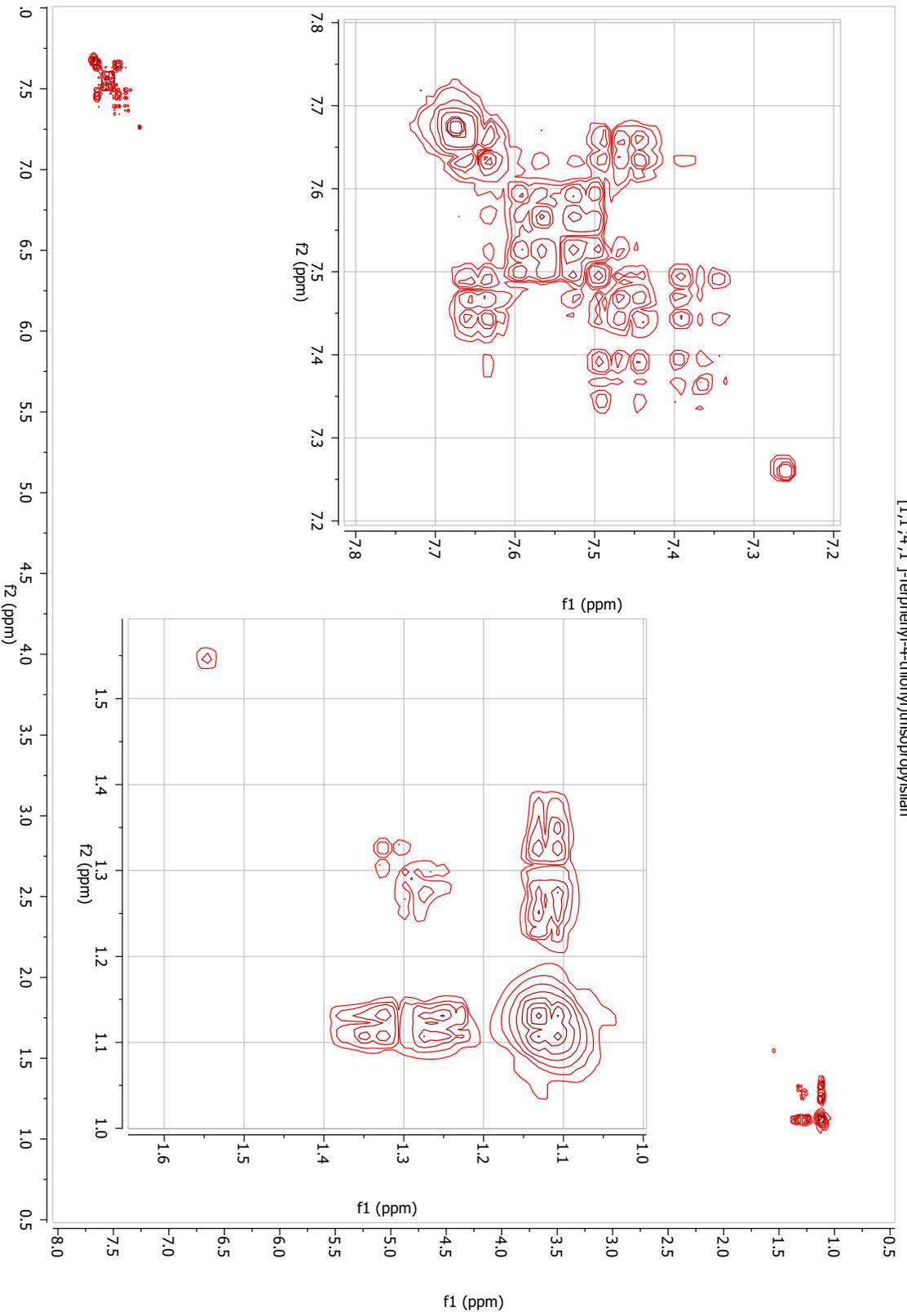


Abbildung A.5.: <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-COSY-Spektrum von ([1,1',4',1'']-Terphenyl-4-thio)trisopropylsilan in CDCl<sub>3</sub>.

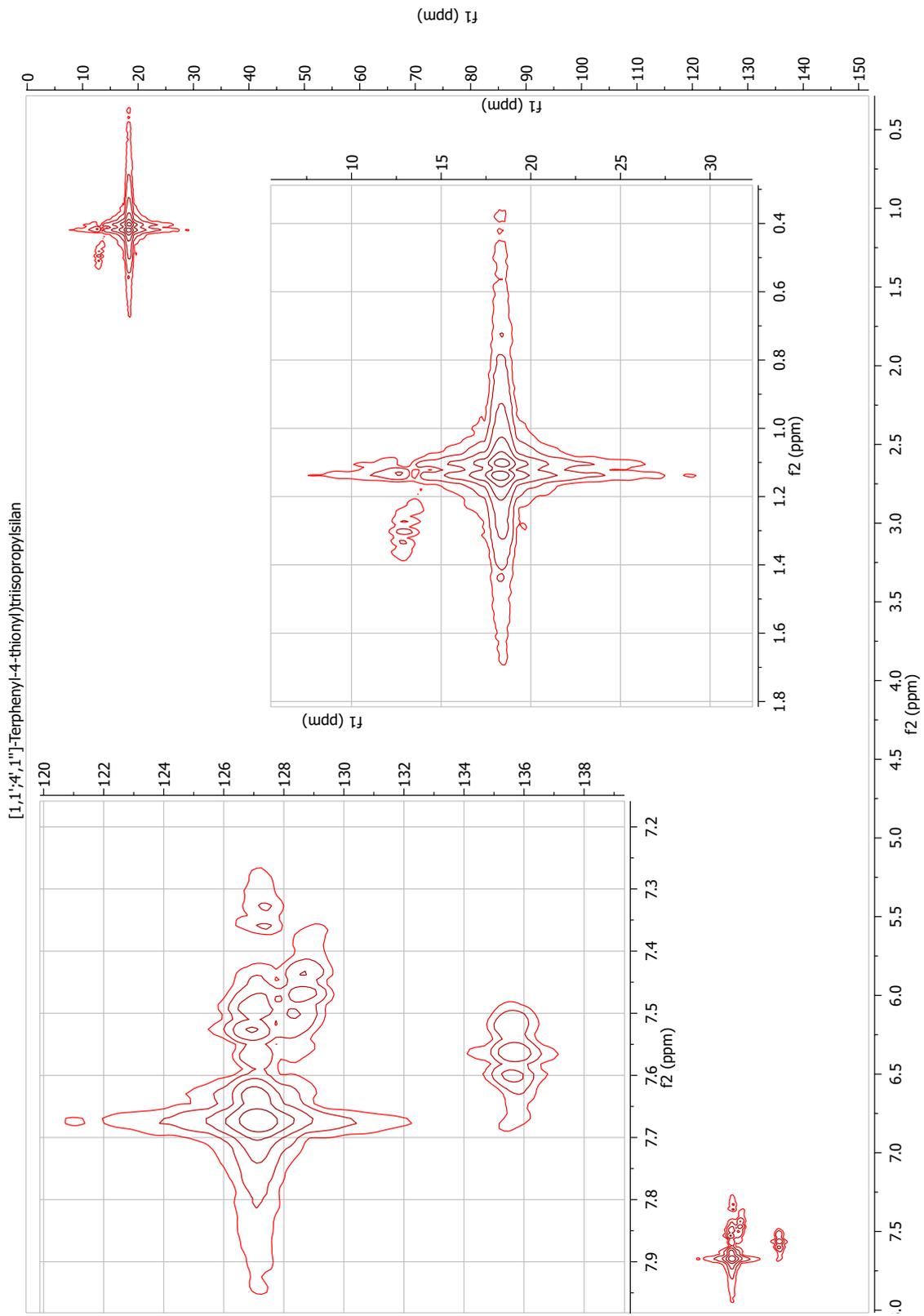


Abbildung A.6.:  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMQC-Spektrum von ([1,1',4',1'']-Terphenyl-4-thio)trispropylsilan in  $\text{CDCl}_3$ .

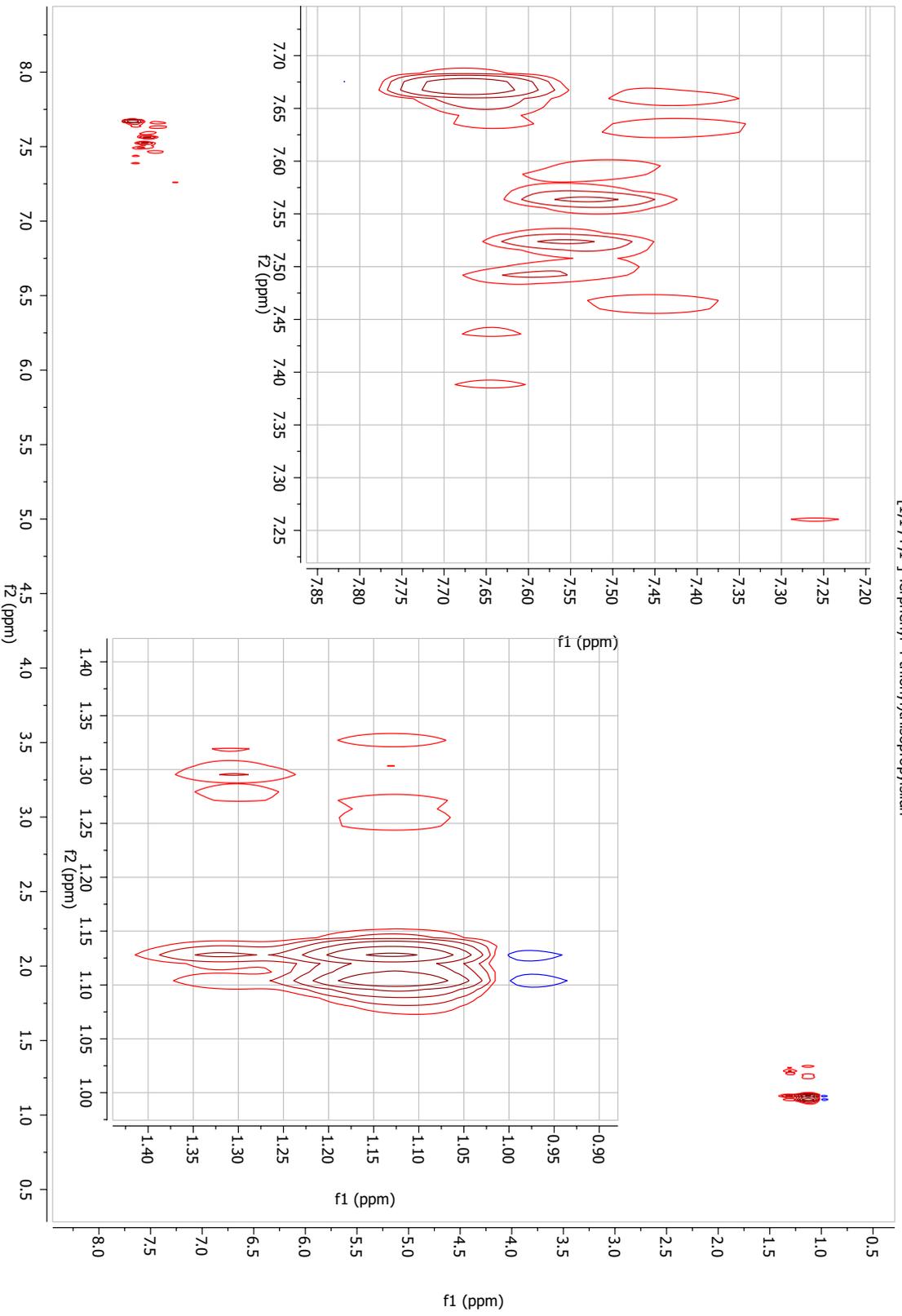


Abbildung A.7.: <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-TOCSY-Spektrum von ([1,1',4,1'-Terphenyl-4-thio)trisopropylsilan in CDCl<sub>3</sub>.

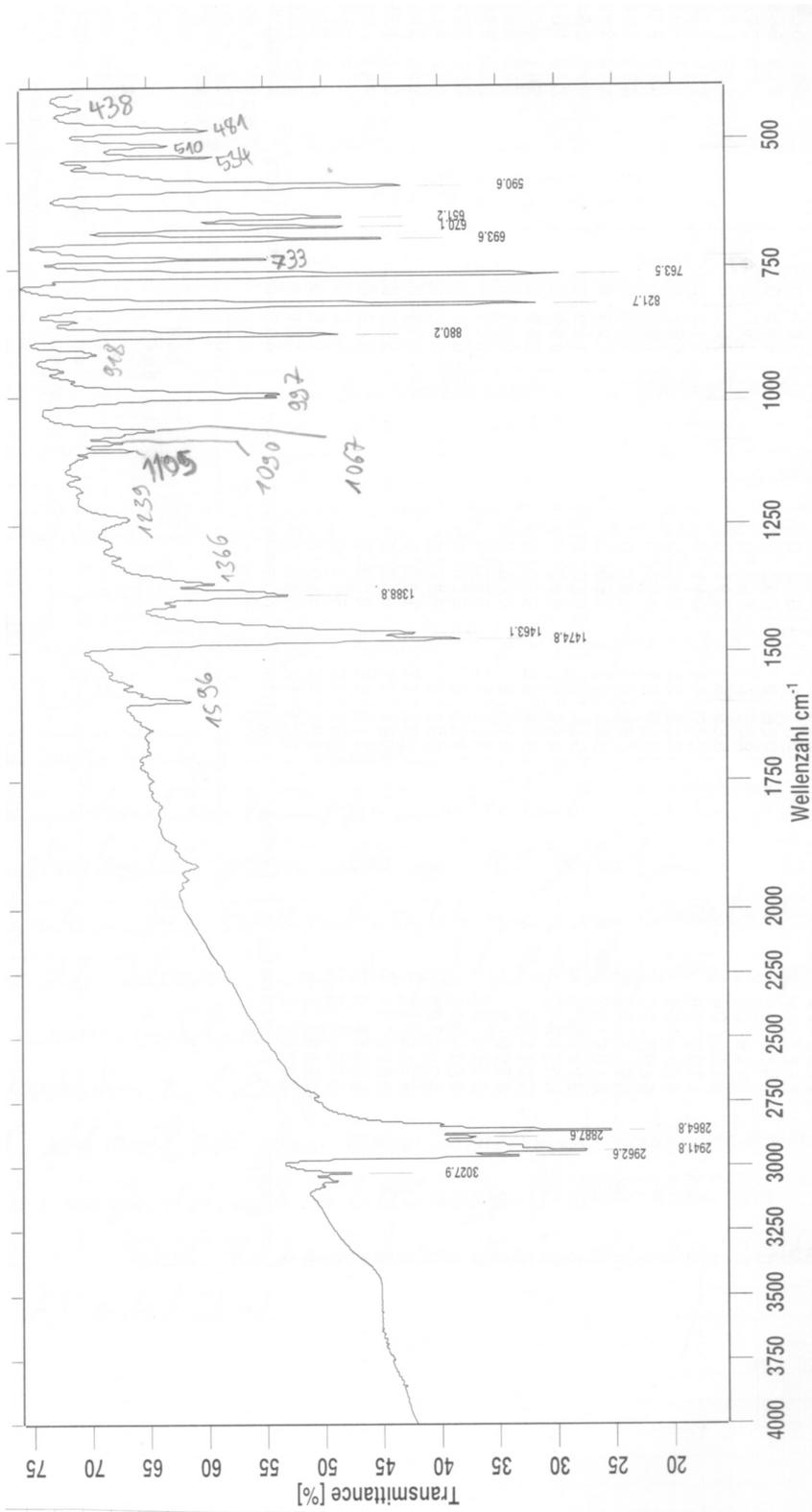


Abbildung A.8.: IR-Spektrum von ([1,1',4',1'']-Terphenyl-4-thio)triisopropylsilan, KBr-Pressing.

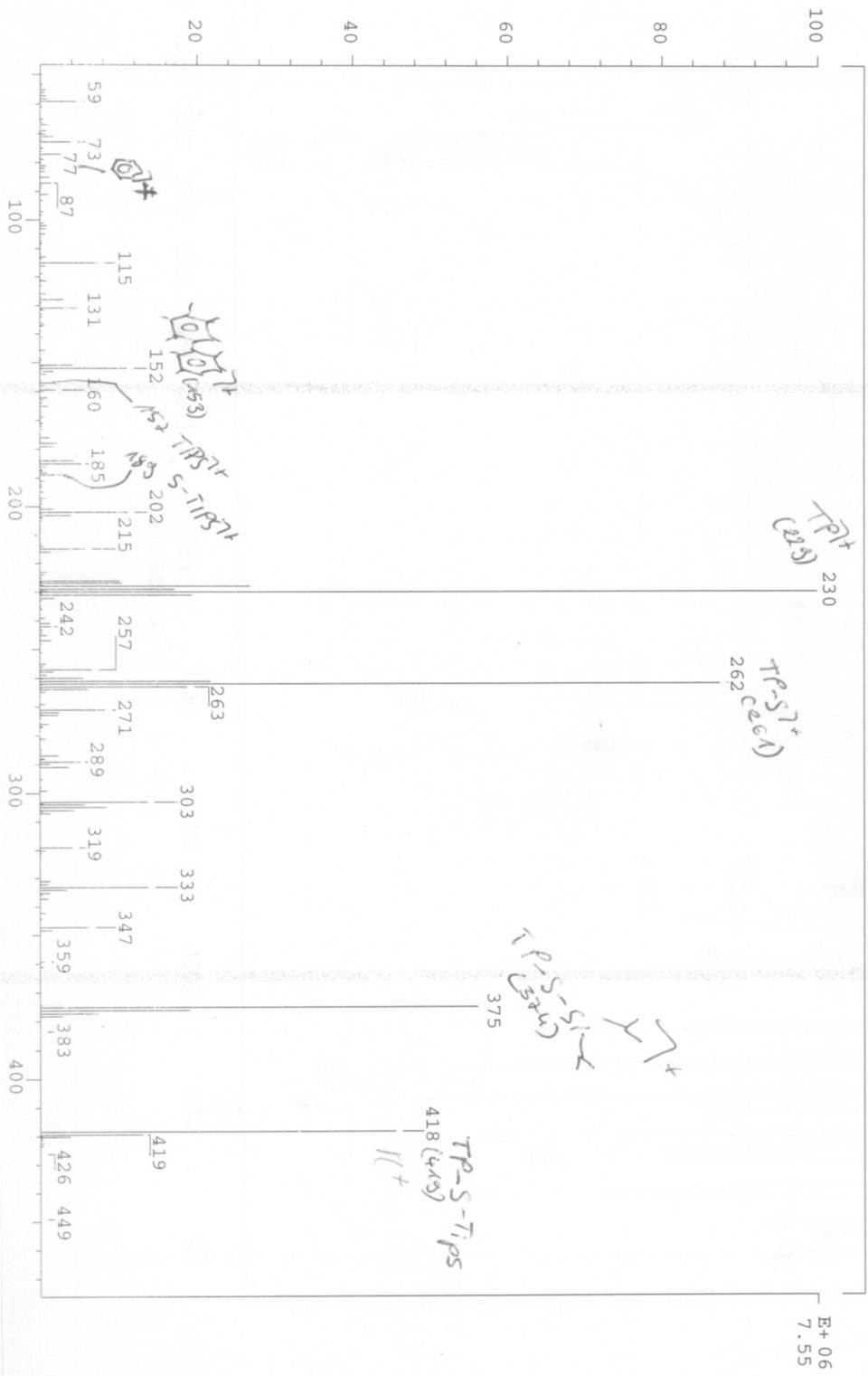


Abbildung A.9.: Massenspektrum (EI) von [1,1',4',1'''-Terphenyl-4-thio]trisopropylsilan.

## A.2. Tabellen

**Tabelle A.1.:** Verknüpfung zwischen den vermessenen Alkanthiolen (C<sub>n</sub>, n=12, 16, 19, 22, 33) und der Nummer der Messung mit den Sensoren A1b und A5c zu Abb. 5.7.

Nummer der Messung	Analyt A1b	Analyt A5c	Nummer der Messung	Analyt A1b	Analyt A5c
1	C16	C16	10	C16	C19
2	C16	C16	11	C19	C19
3	C16	C33	12	C19	C12
4	C33	C33	13	C12	C12
5	C33	C22	14	C12	C12
6	C22	C22	15	C12	C19
7	C22	C33	16	C19	C19
8	C16	C22	17	C19	C19
9	C22	C19	18	C19	

## A.3. Ausgleichsfunktionen

Der Verlauf von  $\Theta_F$  mit  $\Theta$  für unterschiedliche  $q$  wurde in Mathematica 8 mit der Funktion „Piecewise“ stückweise angepasst. Für den Bereich von  $\Theta = 0$  bis  $c$  wurde für alle Kurven ein Polynom der Form  $a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + a_4 x^4 + a_5 x^5 + a_6 x^6$  verwendet. Der Bereich von  $c$  bis  $\Theta = 1$  wurde entweder mit einem Polynom der Form  $b_1 + b_2 x + b_3 x^2 + b_4 x^3 + b_5 x^4 + b_6 x^5$  oder einer Exponentialfunktion der Form  $b_1 + b_2 \text{Exp}(b_3 (x - b_4)) + b_5 \text{Exp}(b_6 (x - b_7))$  modelliert.

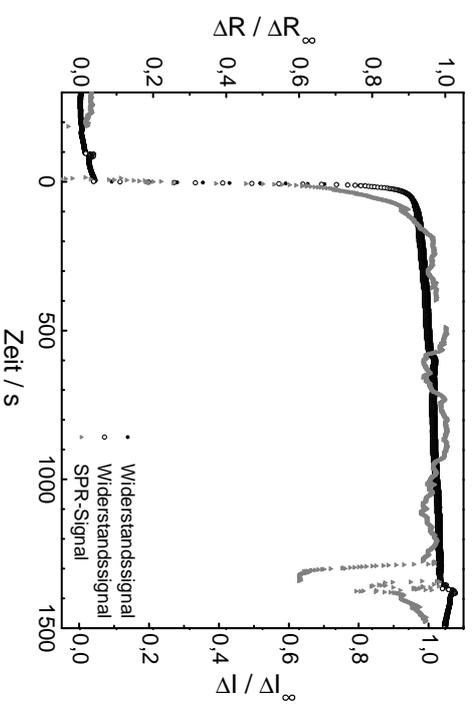
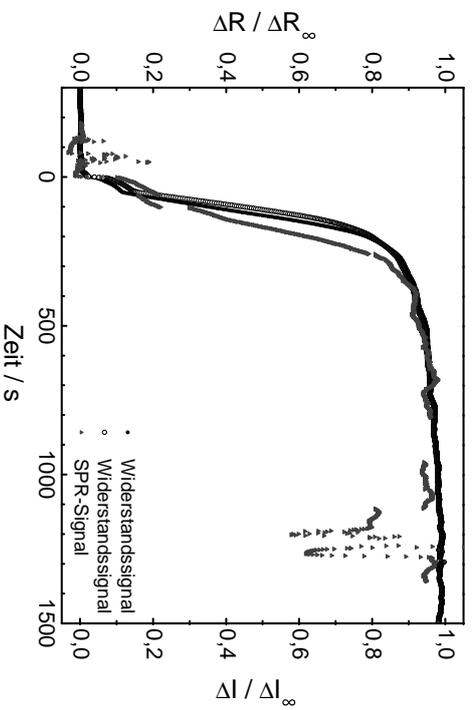
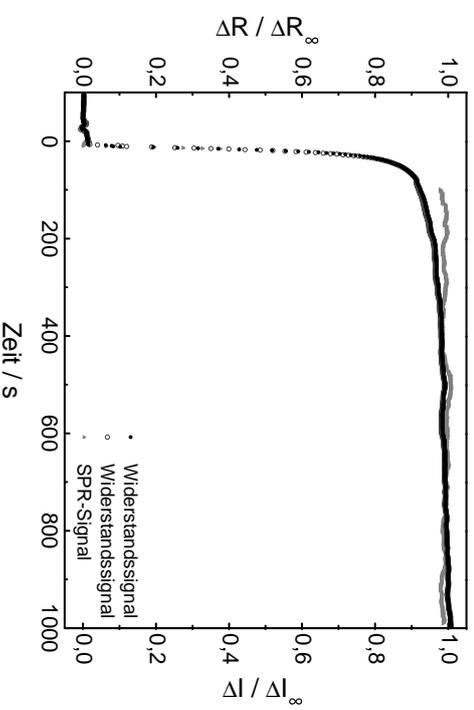
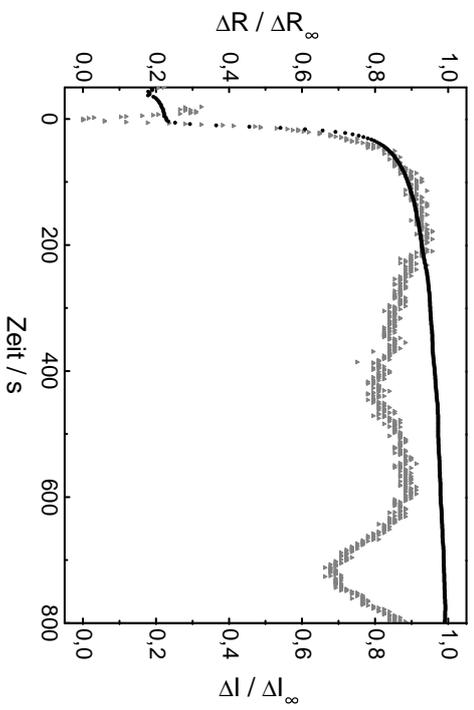
**Tabelle A.2.:** Parameter der Ausgleichsfunktion  $\Theta_F(\Theta) = 1 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + a_4 x^4 + a_5 x^5 + a_6 x^6$  für  $\Theta < c$ .

$q$	$c$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$
10	0,526207	-2,35172	1,53591	-5,93958	33,5441	-74,7787	59,2069
10 <sup>2</sup>	0,619608	-2,37635	2,09421	-8,89229	32,7041	-49,4191	27,2176
10 <sup>3</sup>	0,742256	-2,32771	0,73696	2,795052	-8,30555	12,7673	-6,91996
10 <sup>4</sup>	0,678472	-2,28218	0,344567	3,423778	-7,28938	8,97430	-4,14939
10 <sup>5</sup>	0,698387	-2,33109	1,200161	-1,41510	5,35092	-6,70358	3,16107
10 <sup>6</sup>	0,703262	-2,36301	1,804736	-5,53967	17,2650	-21,8457	10,1758
10 <sup>7</sup>	0,695699	-2,31788	0,755344	1,379894	-2,94149	4,96829	-2,98369

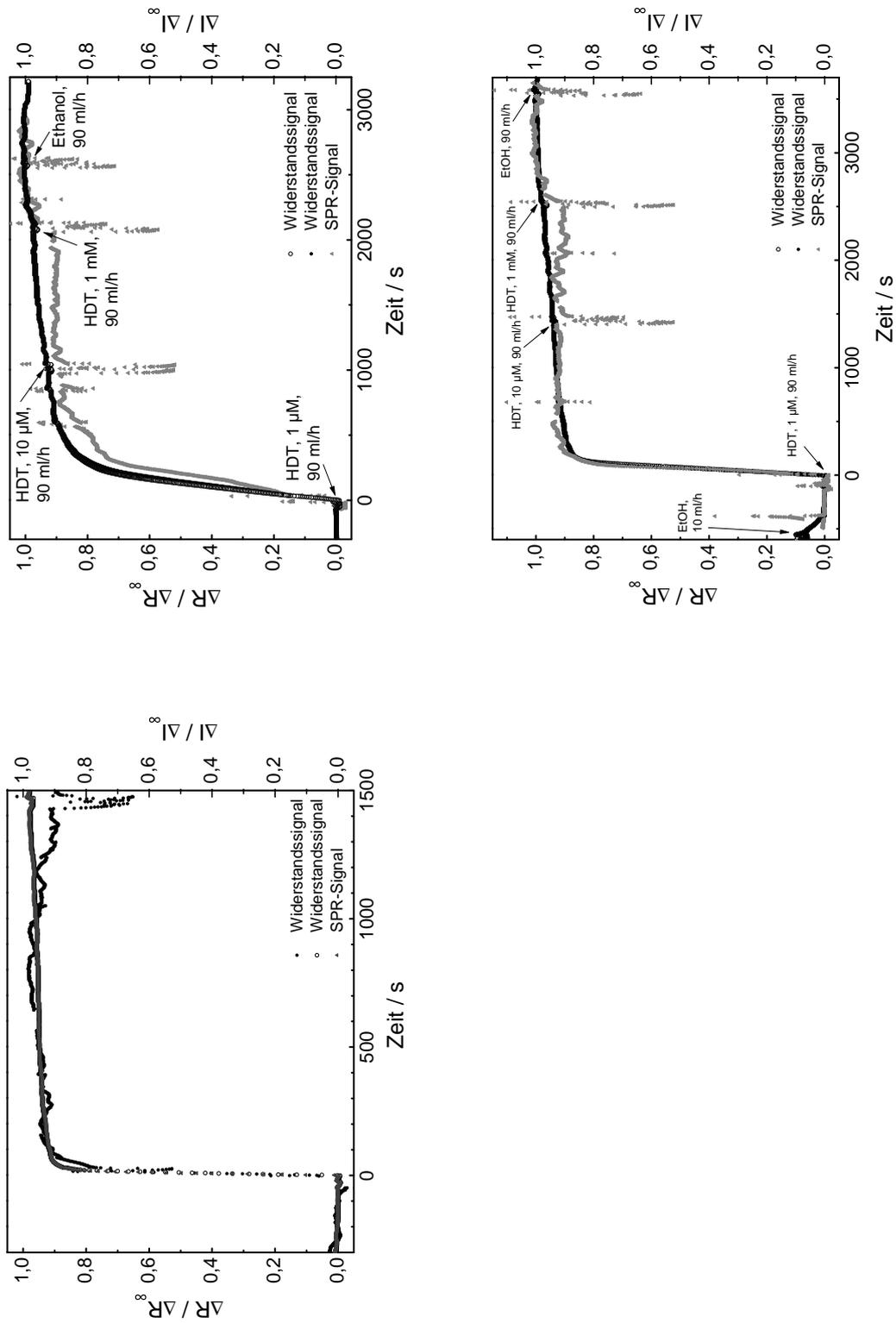
**Tabelle A.3.:** Parameter der Ausgleichsfunktion  $\Theta_F(\Theta) = y_1 + b_1 x + b_2 x^2 + b_3 x^3 + b_4 x^4 + b_5 x^5$  (Polynom) oder  $y_1 + b_1 \text{Exp}(b_2(x - b_3)) + b_4 \text{Exp}(b_5(x - b_6))$  (Exponentiell) für  $\Theta \geq c$ .

$q$	Funktion	$y_1$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_5$	$b_6$
10	Polynom	2,56760	-10,1180	14,2754	-7,50444	0	0,779438	0
10 <sup>2</sup>	Polynom	3,16874	-13,3221	20,2713	-11,6622	0	1,54429	0
10 <sup>3</sup>	Polynom	-0,0496997	0,454377	-0,587660	0	0,182982	0	0
10 <sup>4</sup>	Exponentiell	-0,0000910910	3,99305	16,8420	-0,365372	0	0	0
10 <sup>5</sup>	Polynom	0,0479734	-0,131744	0,101793	0	-0,0180225	0	0
10 <sup>6</sup>	Polynom	0,00936310	-0,0268229	0,0216333	0	-0,00417355	0	0
10 <sup>7</sup>	Exponentiell	-0,000914041	0,000461689	1,16044	0,304304	0,000604910	0,106234	1,77623

## **A.4. Zeitkurven der Korrelationsexperimente**



**Abbildung A.10:** Zeitkurven der gleichzeitigen Messung des Widerstands- und des SPR-Signals. Es wurde eine Lösung mit  $c \approx 15 \mu\text{M}$  –  $30 \mu\text{M}$  verwendet.



**Abbildung A.11.:** Zeitkurven der gleichzeitigen Messung des Widerstands- und des SPR-Signals. Es wurde eine Lösung mit  $c \approx 15 \mu\text{M} - 30 \mu\text{M}$  (links) und eine Abfolge von Lösungen mit Konzentrationen von  $1 \mu\text{M}$ ,  $10 \mu\text{M}$  und  $1 \text{mM}$  verwendet.

## A.5. Quelltext

**Listing A.1:** Programm zur Ansteuerung des DMM Keithley 3706 und Start der Messroutine ausgehend vom PC. Sprache: Python

```
1 import time
  import visa
3 import Gnuplot

5 ip = "192.168.1.101"      #hier IP-Adresse des Multimeters eingeben
  name = raw_input("Enter file name: ")
7 delay = float(raw_input("Enter delay (s): "))
  block = int(raw_input("Enter block size: "))
9 pattern = list()
  while True:
11     cmd = raw_input("Enter channel to add to scanlist, enter s to
        start: ")
        if cmd == "s":
13         break
        pattern.append(int(cmd))
15
  n = len(pattern)
17 channels = ''
  for i in pattern:
19     channels = channels + '\'+str(i)+'\'', '
  channels = channels[:-2]
21 startcmd = "kinetic (" +str(n)+", {"+channels+"}, "+str(delay)+", "+str
        (block)+")"      #hier Startkommando fuer Messung eingeben
  xlabel = 'Zeit (s)' #hier Beschriftung fuer den Plot eingeben
23 ylabel = 'Widerstand (Ohm)'
  gp = list()
25 for i in range(n):
        g = Gnuplot.Gnuplot()
27     gp.append(g)
        gp[i].title('Channel ' + str(pattern[i]))
29     gp[i].xlabel(xlabel)
        gp[i].ylabel(ylabel)
31
  voltmeter = visa.instrument("TCPIP0::"+ip, timeout = 0)      #Verbindung
        zu DMM aufbauen
33 voltmeter.write(startcmd)      #Fnktn zum Start der Messung aufrufen
```

```

f = list()
35 for i in range(n):
    f_count = open(name+str(pattern[i])+'.dat','w',0)    #oeffnen der
    Datei, schreibzugriff (w), ungepuffert (0) damit nach
    Schreibzugriff direkt mit Gnuplot geplottet werden kann
37     f.append(f_count)

39 end = False
    plot = 0
41 starttime = 0
    while not end:
43         try:
            data = voltmeter.read().split(',')          #auf Daten von DMM
            warten
45             if len(data) > 1 and starttime==0:
                starttime=float(data[1])+float(data[2])
47             if len(data) > 1 and starttime<>0:
                for i in range(n):
49                 meas_time = float(data[i*3+1])+float(data[i*3+2]) -
                starttime
                    f[i].write(str(meas_time)+'\t'+data[i*3]+'\n')    #
                    Daten in Datei schreiben
51                 plot = plot+1
                    if plot > block:
53                     gp[i]('plot \''+name+str(pattern[i])+'.dat''\'
                    using 1:2 title \''')    #Daten plotten
                        plot = 0
55                 else:
                    for i in range(n):
57                     f[i].write('#'+data[0]+'\n')
                    if (data[0)[-4:] == "TSP>":    #auf String stop am Ende der
59                     end = True    #Messdaten pruefen und ggf Schleife stoppen
        except:
61             #time.sleep(float(delay)*float(n)*float(block)/2.0)
            pass

63
    for i in range(n):
65         f[i].close()    #Datei schliessen
        voltmeter.close()    #Verbindung zu Messgeraet beenden
67 print "Measurement finished! Press <enter> to exit."
    raw_input()

```

**Listing A.2:** Routine des DMM Keithley 3706 zur Durchführung von Kinetikmessungen.

Sprache: TestScript Language

```
function config() -- Define Function
2 reset() -- Reset
  reading_buffer=dmm.makebuffer(1000) -- Configure Buffer
4 reading_buffer.appendmode=1 -- Set buffer to append mode
  reading_buffer.collecttimestamps = 1 -- Set buffer to
    timestampcollection
6 reading_buffer.collectchannels = 0

8 dmm.measurecount = 1 -- Set count to 1
  dmm.func = 'twowireohms' -- Set measurement function
10 dmm.nplc=0.01 -- Set NPLC
  dmm.range=10000 -- Set Range
12 dmm.configure.set("fastohms") -- Save Configuration

14 dmm.measurecount = 1 -- Set count to 1
  dmm.func = 'twowireohms' -- Set measurement function
16 dmm.nplc=1 -- Set NPLC
  dmm.range=10000 -- Set Range
18 dmm.configure.set("slowohms") -- Save Configuration
  end
20
function slow(a, pattern, delay, b)
22 dmm.setconfig("1001:1010", "slowohms") -- Assign config to channels
  channel.setdelay("1001:1010", delay) -- Sets delay for set of
    channels, which is time between measurements; unit is seconds
24 key = display.getlastkey()
  while key <= 0 do
26 x = 1
  y = a
28 for j = 1, b do
    for i = 1, a do -- For, next loop with index i
30 dmm.close(pattern[i]) -- Dmm.close each channel in
      mem_pattern1 table per index of i
      dmm.measure(reading_buffer) -- do a single dmm measure and put
        into buffer
32 dmm.open(pattern[i])
      end -- End loop
34 end
```

```

    for k = 1, b do
36     printbuffer(x, y, reading_buffer.readings,
reading_buffer.ptpseconds, reading_buffer.fractionalseconds) —
    Print Buffer
        x = x + a
38     y = y + a
        end
40     reading_buffer.clear()
        key = display.getlastkey()
42 end —while loop ends when any key is pressed on display, ie "
    display" (72)
dmm.open(pattern[a])
44 end

46 function fast(a, pattern)
    dmm.setconfig("1001:1010", "fastohms") — Assign config to channels
48 channel.setdelay("1001:1010", 0) — Sets delay for set of channels,
    which is time between measurements; unit is seconds
    key = display.getlastkey()
50 if a==1 then
    while key <= 0 do
52     x = 1
        y = 1
54     block = 20
        dmm.close(pattern[a]) — Dmm.close each channel in mem_pattern1
table per index of i
56     for j = 1, block do
        dmm.measure(reading_buffer) — do a single dmm measure and put
into buffer
58     end
        for k = 1, block do
60         printbuffer(x, y, reading_buffer.readings,
reading_buffer.ptpseconds, reading_buffer.fractionalseconds) —
        Print Buffer
            x = x + 1
62         y = y + 1
            end
64         reading_buffer.clear()
            key = display.getlastkey()
66     end —while loop ends when any key is pressed on display, ie "
        display" (72)
    else

```

```

68   while key <= 0 do
      x = 1
70   y = a
      block = 20
72   for j = 1, block do
        for i = 1, a do -- For, next loop with index i
74   dmm.close(pattern[i]) -- Dmm.close each channel in
      mem_pattern1 table per index of i
        dmm.measure(reading_buffer) -- do a single dmm measure and
      put into buffer
76   end -- End loop
      end
78   for k = 1, block do
        printbuffer(x, y, reading_buffer.readings,
      reading_buffer.ptpseconds, reading_buffer.fractionalseconds) --
      Print Buffer
80   x = x + a
        y = y + a
82   end
        reading_buffer.clear()
84   key = display.getlastkey()
        end --while loop ends when any key is pressed on display, ie "
      display" (72)
86   end
      dmm.open(pattern[a])
88 end

90 function simple(a, pattern, delay, b)
      display.settext('configuration')
92 config()
      display.clear()
94 display.screen = display.MAIN
        today = os.date('%c', os.time())
96 print(today)
        print('scanlist')
98 for i = 1, a do
          print(pattern[i])
100 end
          print('\n')
102 slow(a, pattern, delay, b)
          today = os.date('%c', os.time())
104 print(today)

```

```
end
106 function kinetic(a, pattern, delay, b) --functioncall: kinetic (3,
    {"1001", "1003", "1005"}, 1, 10)
108 display.settext('configuration')
    config()
110 display.clear()
    display.screen = display.MAIN
112 today = os.date('%c', os.time())
    print(today)
114 print('scanlist')
    for i = 1, a do
116     print(pattern[i])
        end
118     print('\n')
        slow(a, pattern, delay, b)
120 print('fast')
        fast(a, pattern)
122 print('slow')
        slow(a, pattern, delay, b)
124 today = os.date('%c', os.time())
        print(today)
126 end
```

**Listing A.3:** Monte-Carlo-Simulation der Besetzung einer hexagonalen Oberfläche mit einem Ausschlussmuster mit  $\gamma = 3$  und  $E = 7$  ohne Platzwechsel. Sprache: Mathematica

```
Remove["Global`*"]
2
l=192;
4 S=SparseArray[{1,1}->0];
alpha={};
6 beta={};
gamma={};
8 ThetaF={};
Sb=0;
10 Sa=Tuples[Range[n],2];

12 While[Length[Sa]>0,
    p=RandomInteger[{1,Length[Sa]}];p1=Sa[[p,1]];p2=Sa[[p,2]];
14 S[[p1,p2]]+=4;
    block={
16     {If[p1==n,1,p1+1],p2},{p1,If[p2==n,1,p2+1]},{If[p1==1,n,p1-1],If[
        p2==n,1,p2+1]},{If[p1==1,n,p1-1],p2},{p1,If[p2==1,n,p2-1]},{If[
        p1==n,1,p1+1],If[p2==1,n,p2-1]}
    };
18 Table[S[[block[[i,1]],block[[i,2]]]]++,{i,1,Length[block]};
    bl=Table[S[[block[[i,1]],block[[i,2]]]],{i,1,Length[block]};
20 Sb++;
    AppendTo[alpha,{Sb/(l^2/3),Count[bl,1]};
22 AppendTo[beta,{Sb/(l^2/3),Count[bl,2]};
    AppendTo[gamma,{Sb/(l^2/3),Count[bl,3]};
24 Sa=DeleteCases[Sa,Alternatives@@S["NonzeroPositions"]];
    AppendTo[ThetaF,{Sb/(l^2/3),Length[Sa]/l^2}
26 ];
ArrayPlot[S]
```

**Listing A.4:** Monte-Carlo-Simulation der Besetzung einer hexagonalen Oberfläche mit einem Ausschlussmuster mit  $\gamma = 3$  und  $E = 7$  mit Platzwechsel für  $n=10$ . Sprache: Mathematica

```

1 Remove["Global`*"]

3 block[x_?IntegerQ,y_?IntegerQ]:=Module[{p1=x,p2=y},
  {{If[p1==1,1,p1+1],p2},{p1,If[p2==1,1,p2+1]},{If[p1==1,1,p1-1],If[p2==1
    ,1,p2+1]},{If[p1==1,1,p1-1],p2},{p1,If[p2==1,1,p2-1]},{If[p1==1,1,
    p1+1],If[p2==1,1,p2-1]}}}

5
ads:=Module[{},
7  p1=RandomInteger[{1,1}];p2=RandomInteger[{1,1}];
  If[S[[p1,p2]]==0,
9    S[[p1,p2]]=4;
    blockSa=block[p1,p2];
11   Table[S[[blockSa[[i,1]],blockSa[[i,2]]]]++,{i,1,Length[blockSa]};
    bl=Table[S[[blockSa[[i,1]],blockSa[[i,2]]]],{i,1,Length[blockSa
      ]}];
13   Sb++;
    AppendTo[alpha,{Sb/(m/3),Count[bl,1]};
15   AppendTo[beta,{Sb/(m/3),Count[bl,2]};
    AppendTo[gamma,{Sb/(m/3),Count[bl,3]};
17   AppendTo[ThetaF,{Sb/(m/3),(m-Length[S["NonzeroPositions"]])/m}];
    AppendTo[Si1,{Sb/(m/3),Count[S["NonzeroValues"],1]/m}];
19   AppendTo[Si2,{Sb/(m/3),Count[S["NonzeroValues"],2]/m}];
    AppendTo[Si3,{Sb/(m/3),Count[S["NonzeroValues"],3]/m}]]

21
ofDif:=Module[
23  {},vierer=RandomSample[Position[Normal[S],4]];
  Table[blockwp=block[vierer[[j,1]],vierer[[j,2]]];
25  wp=RandomInteger[{1,6}];
  pw1=blockwp[[wp,1]];
27  pw2=blockwp[[wp,2]];
  If[S[[pw1,pw2]]==1,
29    S[[vierer[[j,1]],vierer[[j,2]]]]=0;
    Table[S[[blockwp[[i,1]],blockwp[[i,2]]]]--, {i,1,Length[blockwp]};
31    blwp=Table[S[[blockwp[[i,1]],blockwp[[i,2]]]],{i,1,Length[blockwp
      ]}];
    AppendTo[Deltaalpha1,{Sb/(m/3),Count[blwp,0]};
33    AppendTo[Deltabeta1,{Sb/(m/3),Count[blwp,1]};

```

```
AppendTo[DeltaGamma1, {Sb/(m/3), Count[blpw, 2]};
35 S[[pw1, pw2]] = 4;
blockpw = block[pw1, pw2];
37 Table[S[[blockpw[[i, 1]], blockpw[[i, 2]]]]++, {i, 1, Length[blockpw]};
blpw = Table[S[[blockpw[[i, 1]], blockpw[[i, 2]]]], {i, 1, Length[blockpw
]};
39 AppendTo[Deltaalpha2, {Sb/(m/3), Count[blpw, 1]};
AppendTo[Deltabeta2, {Sb/(m/3), Count[blpw, 2]};
41 AppendTo[DeltaGamma2, {Sb/(m/3), Count[blpw, 3]};
], {j, 1, Length[vierer]};
43
n = 10;
45 l = 96;
m = l^2;
47 S = SparseArray[{{n, n} -> 0];
alpha = {};
49 beta = {};
gamma = {};
51 Deltaalpha1 = {};
Deltabeta1 = {};
53 DeltaGamma1 = {};
Deltaalpha2 = {};
55 Deltabeta2 = {};
DeltaGamma2 = {};
57 ThetaF = {};
Sb = 0;
59 Si1 = {};
Si2 = {};
61 Si3 = {};
einer = {{0, 0}};
63 k = 0;

65 While[Length[S["NonzeroPositions"]] < m || Count[S["NonzeroValues"], 1] > 0,
Do[ads, {n}];
67 ofDif;
If[IntegerQ[k/50],
69 Print[Sb];
Print[ArrayPlot[S]]];
71 k++;
Print[Sb];
73 Print[ArrayPlot[S]]
```

**Listing A.5:** Ausschnitt aus dem Programmcode zur Anpassung der klassischen *Langmuir-Adsorption* an die aufgenommenen Adsorptionskurven.

```

1  datalist=Table[Import[datanames[[i]]], {i,Length[datanames]}];
   (*Ist eine Liste der Dateinamen, die die auf 100 Punkte reduzierten
   Datensätze beinhalten*)
3
   datalista=Transpose[Table[{Drop[datalist[[i]],3], "a",datalist[[i
   ,3,1]],StringDrop[datanames[[i]],-4]},{i,Length[datalist]}]];
5 (*Erstellt eine Liste mit den Datensätzen und Zusatzinformationen*)

7  datalistb=ReplacePart[datalista,{{1}->Table[Select[datalista[[1,i
   ]],0.4>Last[#]&]},{i,Length[datanames]}],{2,i}->"b"}];
   datalistb=Transpose[DeleteCases[Transpose[datalistb],{{}|{____,____}},_
   ,_,_}}];
9 (*Erstellt eine Liste, die die Datensätze bis Theta=0,4 beinhaltet.
   Einträge mit weniger als zwei Punkten werden gelöscht.*)

11 eqns1={Sa1'[t]==-ka1*Sa1[t]*c0,Sb1'[t]==-Sa1'[t],
   Sa1[0]==1,Sb1[0]==0};
13 sol1=DSolve[eqns1,{Sa1,Sb1},t]

15 SetDirectory[StringJoin[wd,"\\Langmuir"]];
   (*wd = working directory; Legt das Verzeichnis für den Datenexport
   fest.*)

17
   Clear[fit1];
19 fit1[data_List,listname_,c_,dataname_]:=
   Module[{fit,fit1,fit2,fit3,lfname,reslfname,fitout={}},
21   fit=NonlinearModelFit[data,Sb1[t]/.sol1/.c0->c,{ka1},t];
   fit1={{"k_a",fit["ParameterTableEntries"][[1,1]]},
23   {"Standard Error",fit["ParameterTableEntries"][[1,2]]},
   {"R^2",fit["RSquared"]},
25   {"Adjusted R^2",fit["AdjustedRSquared"]},
   {"Sum of Squares:"},
27   {"Model",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[1]]},
   {"Error",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[2]]},
29   {"Uncorrected Total",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[3]]},
   {"Corrected Total",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[4]]},
31   {"Estimate of Error Variance",fit["EstimatedVariance"]}}];

```

```
fit2={10^#1,fit[10^#1]}&/@Range[Log[10,0.001],Log[10, 134000],(Log
  [10, 134000]-Log[10,0.001])/1999];
33 fit3=fit["Data"];
fit3[[All,2]]=fit["FitResiduals"];
35 lfname=StringJoin["lf_",dataname,"_", "_",listname,".dat"];
reslfname=StringJoin["res_",lfname];
37 Export[lfname, Join[fit1,fit2]];
Export[reslfname,fit3];
39 fitout={StringJoin[Drop[Characters[lfname],-4]],fit}
]
41
fitla=MapThread[fitl,datalista];
43 (*Wendet fitl auf alle Datensätze an, die in datalista stehen.*)
```

**Listing A.6:** Ausschnitt aus dem Programmcode zur Anpassung der umordnungslimitierten Adsorption nach *Hähner* und *DeBono* an die aufgenommenen Adsorptionskurven.

```

1 Clear[fit1];
  fit1[data_List, listname_, c_, dataname_] :=
3   Module[{fit, fit1, fit2, fit3, lfname, reslfname, fitout={}},
      fit=NonlinearModelFit[data, {n(1-Exp[-1*k1*t])+m(1-Exp[-1*k2*t]),
5      0.5<=n<=0.95, 0<=m<=0.2, 0<k1<100, k2>=0},
      {{k1,0.1},{k2,0.0001},{n,0.8},{m,0.2}},t,Method -> NMinimize];
7   fit1={{k_1",fit["ParameterTableEntries"][[1,1]]},
      {"Standard Error k_1",fit["ParameterTableEntries"][[1,2]]},
9      {"k_2",fit["ParameterTableEntries"][[2,1]]},
      {"Standard Error k_2",fit["ParameterTableEntries"][[2,2]]},
11     {"n",fit["ParameterTableEntries"][[3,1]]},
      {"Standard Error n",fit["ParameterTableEntries"][[3,2]]},
13     {"m",fit["ParameterTableEntries"][[4,1]]},
      {"Standard Error m",fit["ParameterTableEntries"][[4,2]]},
15     {"R^2",fit["RSquared"]},
      {"Adjusted R^2",fit["AdjustedRSquared"]},
17     {"Sum of Squares:"},
      {"Model",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[1]]},
19     {"Error",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[2]]},
      {"Uncorrected Total",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[3]]},
21     {"Corrected Total",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[4]]},
      {"Estimate of Error Variance",fit["EstimatedVariance"]}}};
23   fit2={10^#1,fit[10^#1]}&/@Range[Log[10,0.001],Log[10,134000],(Log
      [10,134000]-Log[10,0.001])/1999];
   fit3=fit["Data"];
25   fit3[[All,2]]=fit["FitResiduals"];
   lfname=StringJoin["dB_",dataname,"_", "_",listname,".dat"];
27   reslfname=StringJoin["res_",lfname];
   Export[lfname, Join[fit1,fit2]];
29   Export[reslfname,fit3];
   fitout={StringJoin[Drop[Characters[lfname],-4]],fit}
31 ]

```

**Listing A.7:** Ausschnitt aus dem Programmcode zur Anpassung der diffusionslimitierten Langmuir-Adsorption an die aufgenommenen Adsorptionskurven.

```

1 Clear[fit1];
  fit1[data_List, listname_, c_, dataname_] :=
3   Module[{fit, fit1, fit2, fit3, lfname, reslfname, fitout={}},
      fit=NonlinearModelFit[data, {(1-Exp[-1*c0*ka*Sqrt[t]])/.c0->c, ka
        >=0}, {{ka, 3000}}, t, Method->NMinimize];
5     fit1={"k_a", fit["ParameterTableEntries"][[1,1]],
        {"Standard Error k_a", fit["ParameterTableEntries"][[1,2]]},
7     {"R^2", fit["RSquared"]},
        {"Adjusted R^2", fit["AdjustedRSquared"]},
9     {"Sum of Squares:"},
        {"Model", fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[1]]},
11    {"Error", fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[2]]},
        {"Uncorrected Total", fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[3]]},
13    {"Corrected Total", fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[4]]},
        {"Estimate of Error Variance", fit["EstimatedVariance"]}};
15    fit2={10^#1, fit[10^#1]}&/@Range[Log[10, 0.001], Log[10, 134000], (Log
        [10, 134000]-Log[10, 0.001])/1999];
    fit3=fit["Data"];
17    fit3[[All, 2]]=fit["FitResiduals"];
    lfname=StringJoin["dB_", dataname, "_", "_", listname, ".dat"];
19    reslfname=StringJoin["res_", lfname];
    Export[lfname, Join[fit1, fit2]];
21    Export[reslfname, fit3];
    fitout={StringJoin[Drop[Characters[lfname], -4]], fit}
23 ]

```

**Listing A.8:** Ausschnitt aus dem Programmcode zur Anpassung der diffusionslimitierten Adsorption nach *Rouhana et al.* an die aufgenommenen Adsorptionskurven.

```

1 eqns1={Sb'[t]==(k1*(1-Sb[t])^2*c0)/(1-(1-Sb[t])^2*k1/k0),Sb[0]==0};
  sol1=DSolve[eqns1,{Sb},t];
3
  Clear[fit1];
5 fit1[data_List,listname_,c_,dataname_]:=
  Module[{fit,fit1,fit2,fit3,lfname,reslfname,fitout={}},
7   fit=NonlinearModelFit[data,{Sb[t]/.sol1[[2]]/.c0->c,0<k1,0<k0},{{
      k1,4000},{k0,5000}},t];
  fit1={{ "k_1",fit["ParameterTableEntries"][[1,1]]},
9   {"Standard Error k_1",fit["ParameterTableEntries"][[1,2]]},
  {"k_0",fit["ParameterTableEntries"][[2,1]]},
11 {"Standard Error k_0",fit["ParameterTableEntries"][[2,2]]},
  {"R^2",fit["RSquared"]},
13 {"Adjusted R^2",fit["AdjustedRSquared"]},
  {"Sum of Squares:"},
15 {"Model",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[1]]},
  {"Error",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[2]]},
17 {"Uncorrected Total",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[3]]},
  {"Corrected Total",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[4]]},
19 {"Estimate of Error Variance",fit["EstimatedVariance"]}};
  fit2={10^#1,fit[10^#1]}&/@Range[Log[10,0.001],Log[10,134000],(Log
      [10,134000]-Log[10,0.001])/1999];
21 fit3=fit["Data"];
  fit3[[All,2]]=fit["FitResiduals"];
23 lfname=StringJoin["lf_",dataname,"_", "_",listname,".dat"];
  reslfname=StringJoin["res_",lfname];
25 Export[lfname,Join[fit1,fit2]];
  Export[reslfname,fit3];
27 fitout={StringJoin[Drop[Characters[lfname],-4]],fit}

```

**Listing A.9:** Ausschnitt aus dem Programmcode zur Anpassung der *Langmuir*-Adsorption mit Diffusionsschichtsystem unter Vernachlässigung des Gleichgewichts an die aufgenommenen Adsorptionskurven von HDT an Gold.

```
1 dif1=8.4*10^-8;
  d1=4.6*10^-5;
3 sbmax=7.69*10^(-8);
  ka1=23000;
5
  datalist=Table[Import[datanames[[i]]],{i,Length[datanames]};
7 datalista=Transpose[Table[{Drop[datalist[[i]],3],"a",datalist[[i],
  3,1]],StringDrop[datanames[[i]],-4],dif1,d1,sbmax,ka1},{i,Length[
  datalist]}]];
9 Clear[sol3];
  sol3[c0_?NumericQ,ka_?NumericQ,dif_?NumericQ,d_?NumericQ,sbmax_?
  NumericQ]:=(sol3[c0,ka,dif,d,sbmax]=
11 Module[{sb,sa,cs,c2,c3,c4,c5,c6,c7,c8,c9,c10,t},
  First[sb/.NDSolve[{
13   cs'[t]==(dif/(d^2))*(c2[t]-cs[t])-ka*cs[t]*sa[t]*sbmax*(d^(-1)),
    c2'[t]==(dif/(d^2))*(c3[t]-2*c2[t]+cs[t]),
15   c3'[t]==(dif/(d^2))*(c4[t]-2*c3[t]+c2[t]),
    c4'[t]==(dif/(d^2))*(c5[t]-2*c4[t]+c3[t]),
17   c5'[t]==(dif/(d^2))*(c6[t]-2*c5[t]+c4[t]),
    c6'[t]==(dif/(d^2))*(c7[t]-2*c6[t]+c5[t]),
19   c7'[t]==(dif/(d^2))*(c8[t]-2*c7[t]+c6[t]),
    c8'[t]==(dif/(d^2))*(c9[t]-2*c8[t]+c7[t]),
21   c9'[t]==(dif/(d^2))*(c10[t]-2*c9[t]+c8[t]),
    c10'[t]==(dif/(d^2))*(c0-2*c10[t]+c9[t]),
23   sa'[t]==-ka*sa[t]*cs[t],
    sb'[t]==-sa'[t],
25   sa[0]==1,sb[0]==0,cs[0]==c0,c2[0]==c0,c3[0]==c0,c4[0]==c0,
    c5[0]==c0,c6[0]==c0,c7[0]==c0,c8[0]==c0,c9[0]==c0,c10[0]==c0},
27   sb,{t,0,134000},
    DependentVariables->{sb,sa,cs,c2,c3,c4,c5,c6,c7,c8,c9,c10},
    Method->"BDF"]]])
29
  Clear[fitldif];
31 fitldif[data_List,listname_,c_,dataname_,dif1_,d1_,sbmax_,ka1_]:=
  Module[{fit,fit1,fit2,fit3,lfname,reslfname,fitout={}},
33   fit=NonlinearModelFit[data,{sol3[c,ka,1.25*10^-7,d,sbmax][t],
```

---

```

10^-6<d<10^-3,10000<ka<100000},{d,d1},{ka,ka1}},t,Method->
NMinimize,MaxIterations->Infinity];
fit1={
35  {"d",fit["ParameterTableEntries"][[1,1]]},
{"Standard Error d",fit["ParameterTableEntries"][[1,2]]},
37  {"ka",fit["ParameterTableEntries"][[2,1]]},
{"Standard Error ka",fit["ParameterTableEntries"][[2,2]]},
39  {"R^2",fit["RSquared"]},
{"Adjusted R^2",fit["AdjustedRSquared"]},
41  {"Sum of Squares:"},
{"Model",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[1]]},
43  {"Error",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[2]]},
{"Uncorrected Total",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[3]]},
45  {"Corrected Total",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[4]]},
{"Estimate of Error Variance",fit["EstimatedVariance"]}};
47  fit2={10^#1,fit[10^#1]}&/@Range[Log[10,0.001],Log[10, 134000],(Log
[10, 134000]-Log[10,0.001])/1999];
fit3=fit["Data"];
49  fit3[[All,2]]=fit["FitResiduals"];
lfname=StringJoin["ldf_",dataname,"_", "_",listname,".dat"];
51  reslfname=StringJoin["res_",lfname];
Export[lfname, Join[fit1,fit2]];
53  Export[reslfname,fit3];
fitout={StringJoin[Drop[Characters[lfname],-4],fit]}

```

**Listing A.10:** Ausschnitt aus dem Programmcode zur Anpassung der *Langmuir*-Adsorption mit Diffusionsschichtsystem an die aufgenommenen Adsorptionskurven von HDT an Gold.

```

Clear[sol4];
2 sol4[c0_?NumericQ,ka_?NumericQ,kd_?NumericQ,dif_?NumericQ,d_?NumericQ,
  sbmax_?NumericQ]:=(sol4[c0,ka,kd,dif,d,sbmax]=
  Module[{sb,sa,cs,c2,c3,c4,c5,c6,c7,c8,c9,c10,t},
4    First[sb/.NDSolve[{
      cs'[t]==(dif/(d^2))*(c2[t]-cs[t])-ka*cs[t]*sa[t]*sbmax*(d^(-1))+
      kd*sb[t]*sbmax*(d^(-1)),
6      c2'[t]==(dif/(d^2))*(c3[t]-2*c2[t]+cs[t]),
      c3'[t]==(dif/(d^2))*(c4[t]-2*c3[t]+c2[t]),
8      c4'[t]==(dif/(d^2))*(c5[t]-2*c4[t]+c3[t]),
      c5'[t]==(dif/(d^2))*(c6[t]-2*c5[t]+c4[t]),
10     c6'[t]==(dif/(d^2))*(c7[t]-2*c6[t]+c5[t]),
      c7'[t]==(dif/(d^2))*(c8[t]-2*c7[t]+c6[t]),
12     c8'[t]==(dif/(d^2))*(c9[t]-2*c8[t]+c7[t]),
      c9'[t]==(dif/(d^2))*(c10[t]-2*c9[t]+c8[t]),
14     c10'[t]==(dif/(d^2))*(c0-2*c10[t]+c9[t]),
      sa'[t]==-ka*sa[t]*cs[t]+kd*sb[t],
16     sb'[t]==-sa'[t],
      sa[0]==1,sb[0]==0,cs[0]==c0,c2[0]==c0,c3[0]==c0,c4[0]==c0,
18     c5[0]==c0,c6[0]==c0,c7[0]==c0,c8[0]==c0,c9[0]==c0,c10[0]==c0},
      sb,{t,0,134000},DependentVariables->{sb,sa,cs,c2,c3,c4,c5,c6,c7,
      c8,c9,c10},Method->"BDF"]]]])
20
Clear[fitldifgw];
22 fitldifgw[data_List,listname_,c_,dataname_,dif1_,d1_,sbmax_,ka1_]:=
  Module[{fit,fit1,fit2,fit3,lfname,reslfname,fitout={}},
  fit=NonlinearModelFit[data,{sol4[c,24000,kd,1.25*10^-7,d,sbmax][t],
    10^-6<d<10^-3,0<kd<1},{d,d1},{kd,0.001}},t,Method->NMinimize,
  MaxIterations->Infinity];
24 fit1={
  {"d",fit["ParameterTableEntries"][[1,1]]},
26 {"Standard Error d",fit["ParameterTableEntries"][[1,2]]},
  {"kd",fit["ParameterTableEntries"][[2,1]]},
28 {"Standard Error kd",fit["ParameterTableEntries"][[2,2]]},
  {"R^2",fit["RSquared"]},
30 {"Adjusted R^2",fit["AdjustedRSquared"]},
  {"Sum of Squares:"},

```

```
32 {"Model",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[1]]},
    {"Error",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[2]]},
34 {"Uncorrected Total",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[3]]},
    {"Corrected Total",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[4]]},
36 {"Estimate of Error Variance",fit["EstimatedVariance"]}};
fit2={10^#1,fit[10^#1]}&/@Range[Log[10,0.001],Log[10, 134000],(Log
    [10, 134000]-Log[10,0.001])/1999];
38 fit3=fit["Data"];
fit3[[All,2]]=fit["FitResiduals"];
40 lfname=StringJoin["ldifgwf_",dataname,"_","_",listname,".dat"];
reslfname=StringJoin["res_",lfname];
42 Export[lfname, Join[fit1,fit2]];
Export[reslfname,fit3];
44 fitout={StringJoin[Drop[Characters[lfname],-4],fit]}
```

**Listing A.11:** Ausschnitt aus dem Programmcode zur Anpassung des Chemisorptionsmodells nach *Liao et al.* an die aufgenommenen Adsorptionskurven von HDT an Gold.

```
dif1=8.4*10^-8;
2 d1=4.6*10^-5;
sbmax=7.69*10^(-8);
4
datalist=Table[Import[datanames[[i]]],{i,Length[datanames]};
6 datalista=Transpose[Table[{Drop[datalist[[i]],3],"a",datalist[[i],3,1]],StringDrop[datanames[[i]],-4],dif1,d1,sbmax,{i,Length[datalist]}}];

8 Clear[sol1];
sol1[c0_?NumericQ,Y_?NumericQ,epsilon_?NumericQ,mu_?NumericQ]:=(sol1[
  c0,Y,epsilon,mu]=
10 Module[{sb,t},
  First[sb/.NDSolve[{
12   sb'[t]==Y*(c0/3.84)*(1-sb[t])*Exp[(6*sb[t]*epsilon+mu)
    /(2*8.314*293.15)]-Y*(1-c0/3.84)*sb[t]*Exp[-(6*sb[t]*epsilon+
    mu)/(2*8.314*293.15)],
    sb[0]==0},sb,{t,0,134000},
14   DependentVariables->{sb},Method->"BDF"])]

16 Clear[fitlgw];
fitldif[data_List,listname_,c_,dataname_,dif1_ d1_,sbmax_]:=
18 Module[{fit,fit1,fit2,fit3,lfname,reslfname,fitout={}},
  fit=NonlinearModelFit[data,{sol1[c,Y,epsilon,mu][t],0<Y<50,-6000<
    epsilon<-1,30000<mu<70000},{Y,7},{epsilon,-2300},{mu,44000}},t,
    Method->NMinimize,MaxIterations->Infinity];
20 fit1={{"Y",fit["ParameterTableEntries"][[1,1]]},
  {"Standard Error Y",fit["ParameterTableEntries"][[1,2]]},
22 {"epsilon",fit["ParameterTableEntries"][[2,1]]},
  {"Standard Error epsilon",fit["ParameterTableEntries"][[2,2]]},
24 {"mu",fit["ParameterTableEntries"][[3,1]]},
  {"Standard Error mu",fit["ParameterTableEntries"][[3,2]]},
26 {"R^2",fit["RSquared"]},
  {"Adjusted R^2",fit["AdjustedRSquared"]},
28 {"Sum of Squares:"},
  {"Model",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[1]]},
30 {"Error",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[2]]},
```

```
    {"Uncorrected Total", fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[3]]},
32    {"Corrected Total", fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[4]]},
    {"Estimate of Error Variance", fit["EstimatedVariance"]}}};
34 fit2={10^#1, fit[10^#1]}&/@Range[Log[10,0.001],Log[10,134000],(Log
    [10,134000]-Log[10,0.001])/1999];
fit3=fit["Data"];
36 fit3[[All,2]]=fit["FitResiduals"];
lfname=StringJoin["ldf_",dataname,"_","_",listname,".dat"];
38 reslfname=StringJoin["res_",lfname];
Export[lfname,Join[fit1,fit2]];
40 Export[reslfname,fit3];
fitout={StringJoin[Drop[Characters[lfname],-4]],fit}}
```

**Listing A.12:** Ausschnitt aus dem Programmcode zur Anpassung des Chemisorptionsmodells nach *Liao et al.* mit Diffusionsschichtsystem an die aufgenommenen Adsorptionskurven von HDT an Gold.

```

1 Clear[sol2];
3 sol2[c0_?NumericQ, Y_?NumericQ, dif_?NumericQ, d_?NumericQ, sbmax_?
   NumericQ, epsilon_?NumericQ, mu_?NumericQ] :=
   (sol2[c0, Y, dif, d, sbmax, epsilon, mu] =
Module[{sb, sa, cs, c2, c3, c4, c5, c6, c7, c8, c9, c10, t},
5   First[sb/.NDSolve[{
      cs'[t]==(dif/(d^2))*(c2[t]-cs[t])-Y*(cs[t]/3.84)*(1-sb[t])*Exp
      [(6*sb[t]*epsilon+mu)/(2*8.314*293.15)]*sbmax*(d^(-1))-
7      Y*(1-cs[t]/3.84)*sb[t]*Exp[-(6*sb[t]*epsilon+mu)
      /(2*8.314*293.15)]*sbmax*(d^(-1)),
      c2'[t]==(dif/(d^2))*(c3[t]-2*c2[t]+cs[t]),
9      c3'[t]==(dif/(d^2))*(c4[t]-2*c3[t]+c2[t]),
      c4'[t]==(dif/(d^2))*(c5[t]-2*c4[t]+c3[t]),
11     c5'[t]==(dif/(d^2))*(c6[t]-2*c5[t]+c4[t]),
      c6'[t]==(dif/(d^2))*(c7[t]-2*c6[t]+c5[t]),
13     c7'[t]==(dif/(d^2))*(c8[t]-2*c7[t]+c6[t]),
      c8'[t]==(dif/(d^2))*(c9[t]-2*c8[t]+c7[t]),
15     c9'[t]==(dif/(d^2))*(c10[t]-2*c9[t]+c8[t]),
      c10'[t]==(dif/(d^2))*(c0-2*c10[t]+c9[t]),
17     sa'[t]==-Y*(c0/3.84)*(1-sb[t])*Exp[(6*sb[t]*epsilon+mu)
      /(2*8.314*293.15)]+
      Y*(1-c0/3.84)*sb[t]*Exp[-(6*sb[t]*epsilon+mu)/(2*8.314*293.15)],
19     sb'[t]==-sa'[t],
      sa[0]==1, sb[0]==0, cs[0]==c0, c2[0]==c0, c3[0]==c0, c4[0]==c0,
21     c5[0]==c0, c6[0]==c0, c7[0]==c0, c8[0]==c0, c9[0]==c0, c10[0]==c0},
      sb, {t, 0, 134000},
23     DependentVariables -> {sb, sa, cs, c2, c3, c4, c5, c6, c7, c8, c9, c10},
      Method -> "BDF" ]])]

25 Clear[fitldifgw];
   fitldifgw[data_List, listname_, c_, dataname_, dif1_, d1_, sbmax_] := Module[{
      fit, fit1, fit2, fit3, lfname, reslfname, fitout={}},
27   fit=NonlinearModelFit[data, {sol2[c, Y, 1.25*10^-7, d, sbmax, epsilon, mu] [
      t], 0<Y<100, -10000<epsilon<-1, 30000<mu<100000, 10^-6<d<10^-3}, {{
      Y, 15}, {epsilon, -2900}, {mu, 47000}, {d, d1}}, t, Method -> NMinimize,
      MaxIterations -> Infinity];

```

```

fit1={
29   {"Y",fit["ParameterTableEntries"][[1,1]]},
   {"Standard Error Y",fit["ParameterTableEntries"][[1,2]]},
31   {"epsilon",fit["ParameterTableEntries"][[2,1]]},
   {"Standard Error epsilon",fit["ParameterTableEntries"][[2,2]]},
33   {"mu",fit["ParameterTableEntries"][[3,1]]},
   {"Standard Error mu",fit["ParameterTableEntries"][[3,2]]},
35   {"d",fit["ParameterTableEntries"][[4,1]]},
   {"Standard Error d",fit["ParameterTableEntries"][[4,2]]},
37   {"R^2",fit["RSquared"]},
   {"Adjusted R^2",fit["AdjustedRSquared"]},
39   {"Sum of Squares:"},
   {"Model",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[1]]},
41   {"Error",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[2]]},
   {"Uncorrected Total",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[3]]},
43   {"Corrected Total",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[4]]},
   {"Estimate of Error Variance",fit["EstimatedVariance"]}};
45 fit2={10^#1,fit[10^#1]}&/@Range[Log[10,0.001],Log[10, 134000],(Log
   [10, 134000]-Log[10,0.001])/1999];
fit3=fit["Data"];
47 fit3[[All,2]]=fit["FitResiduals"];
lfname=StringJoin["ldifgwf_",dataname,"_","_",listname,".dat"];
49 reslfname=StringJoin["res_",lfname];
Export[lfname, Join[fit1,fit2]];
51 Export[reslfname,fit3];
fitout={StringJoin[Drop[Characters[lfname],-4]],fit}}

```

**Listing A.13:** Ausschnitt aus dem Programmcode zur Anpassung der *Langmuir*-Adsorption mit Ausschlussmuster und Diffusionsschichtsystem an die aufgenommenen Adsorptionskurven von HDT an Gold bis  $\Theta = 0,4$ .

```

dif1=8.4*10^-8;
2 d1=4.6*10^-5;
sbmax=7.69*10^(-8);
4 gamma=3;
Ex=7;
6 ka1=7700;

8 datalist=Table[Import[datanames[[i]]],{i,Length[datanames]}];
datalista=Transpose[Table[{Drop[datalist[[i]],3],"a",datalist[[i],
3,1]],StringDrop[datanames[[i]],-4],dif1,d1,sbmax,gamma,Ex,ka1},{i,
Length[datalist]}]];
10

12 Clear[sol1];
sol1[c0_?NumericQ,ka_?NumericQ,dif_?NumericQ,d_?NumericQ,sbmax_?
NumericQ,gamma_?NumericQ,Ex_?NumericQ]:=(sol1[c0,ka,dif,d,sbmax,
gamma,Ex]=
14 Module[{sb,sa,cs,c2,c3,c4,c5,c6,c7,c8,c9,c10,t},
First[sb/.NDSolve[{
16 cs'[t]==(dif/(d^2))*(c2[t]-cs[t])-ka*cs[t]*(gamma-Ex*sb[t])*
sbmax*(d^-1)),
c2'[t]==(dif/(d^2))*(c3[t]-2*c2[t]+cs[t]),
18 c3'[t]==(dif/(d^2))*(c4[t]-2*c3[t]+c2[t]),
c4'[t]==(dif/(d^2))*(c5[t]-2*c4[t]+c3[t]),
20 c5'[t]==(dif/(d^2))*(c6[t]-2*c5[t]+c4[t]),
c6'[t]==(dif/(d^2))*(c7[t]-2*c6[t]+c5[t]),
22 c7'[t]==(dif/(d^2))*(c8[t]-2*c7[t]+c6[t]),
c8'[t]==(dif/(d^2))*(c9[t]-2*c8[t]+c7[t]),
24 c9'[t]==(dif/(d^2))*(c10[t]-2*c9[t]+c8[t]),
c10'[t]==(dif/(d^2))*(c0-2*c10[t]+c9[t]),
26 sa'[t]==-Ex*sb'[t],
sb'[t]==ka*(gamma-Ex*sb[t])*cs[t],
28 sa[0]==3,sb[0]==0,cs[0]==c0,c2[0]==c0,c3[0]==c0,c4[0]==c0,
c5[0]==c0,c6[0]==c0,c7[0]==c0,c8[0]==c0,c9[0]==c0,c10[0]==c0},
30 sb,{t,0,134000},
DependentVariables->{sb,sa,cs,c2,c3,c4,c5,c6,c7,c8,c9,c10},
Method->"BDF"]]]);

```

```

32 Clear[fitldif];
34 fitldif[data_List, listname_, c_, dataname_, dif1_, d1_, sbmax_, gamma_, Ex_,
    ka1_] :=
Module[{fit, fit1, fit2, fit3, lfname, reslfname, fitout={}},
36   fit=NonlinearModelFit[data, {sol1[c, ka, dif, d, sbmax, gamma, Ex][
    t], 1000<ka<15000, 10-9<dif<10-6, 10(-6)<d<5*10(-3)}, {{ka, ka1
    }, {dif, dif1}}, {d, d1}}, t, Method->NMinimize, MaxIterations->
    Infinity];
fit1={
38   {"d", fit["ParameterTableEntries"][[1,1]]},
    {"Standard Error d", fit["ParameterTableEntries"][[1,2]]},
40   {"ka", fit["ParameterTableEntries"][[2,1]]},
    {"Standard Error ka", fit["ParameterTableEntries"][[2,2]]},
42   {"R^2", fit["RSquared"]},
    {"Adjusted R^2", fit["AdjustedRSquared"]},
44   {"Sum of Squares:"},
    {"Model", fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[1]]},
46   {"Error", fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[2]]},
    {"Uncorrected Total", fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[3]]},
48   {"Corrected Total", fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[4]]},
    {"Estimate of Error Variance", fit["EstimatedVariance"]}};
50 fit2={10#1, fit[10#1]}&/@Range[Log[10, 0.001], Log[10, 134000], (Log
    [10, 134000]-Log[10, 0.001])/1999];
fit3=fit["Data"];
52 fit3[[All, 2]]=fit["FitResiduals"];
lfname=StringJoin["ldf_", dataname, "_", "_", listname, ".dat"];
54 reslfname=StringJoin["res_", lfname];
Export[lfname, Join[fit1, fit2]];
56 Export[reslfname, fit3];
fitout={StringJoin[Drop[Characters[lfname], -4]], fit}

```

**Listing A.14:** Ausschnitt aus dem Programmcode zur Anpassung der Adsorption nach Garrone und Ugliengo mit Diffusionsschichtsystem unter Vernachlässigung des Gleichgewichts an die aufgenommenen Adsorptionskurven von HDT an Gold.

```

1 dif1=8.4*10^-8;
  d1=4.6*10^-5;
3 sbmax=7.69*10^(-8);
  ka1=23000;
5
  datalist=Table[Import[datanames[[i]]],{i,Length[datanames]}}];
7 datalista=Transpose[Table[{Drop[datalist[[i]],3],"a",datalist[[i],3,1]],StringDrop[datanames[[i]],-4],dif1,d1,sbmax,ka1},{i,Length[datalist]}}]];
9 Clear[sol1];
  sol1[c0_?NumericQ,ka_?NumericQ,dif_?NumericQ,d_?NumericQ,sbmax_?NumericQ]:=
    (sol1[c0,ka,dif,d,sbmax]=
11 Module[{sb,sa,cs,c2,c3,c4,c5,c6,c7,c8,c9,c10,t},
  First[sb/.NDSolve[{
13   cs'[t]==(dif/(d^2))*(c2[t]-cs[t])-ka*cs[t]*(1-(7*sb[t]-3*sb[t]^2-0.4866*sb[t]^3-4.0268*sb[t]^4+3.5134*sb[t]^5)/3)*sbmax*(d^(-1)),
   c2'[t]==(dif/(d^2))*(c3[t]-2*c2[t]+cs[t]),
15   c3'[t]==(dif/(d^2))*(c4[t]-2*c3[t]+c2[t]),
   c4'[t]==(dif/(d^2))*(c5[t]-2*c4[t]+c3[t]),
17   c5'[t]==(dif/(d^2))*(c6[t]-2*c5[t]+c4[t]),
   c6'[t]==(dif/(d^2))*(c7[t]-2*c6[t]+c5[t]),
19   c7'[t]==(dif/(d^2))*(c8[t]-2*c7[t]+c6[t]),
   c8'[t]==(dif/(d^2))*(c9[t]-2*c8[t]+c7[t]),
21   c9'[t]==(dif/(d^2))*(c10[t]-2*c9[t]+c8[t]),
   c10'[t]==(dif/(d^2))*(c0-2*c10[t]+c9[t]),
23   sa'[t]==(-7*sb'[t]+3*sb'[t]^2+0.4866*sb'[t]^3+4.0268*sb'[t]^4-3.5134*sb'[t]^5)/3,
   sb'[t]==ka*(1-(7*sb[t]-3*sb[t]^2-0.4866*sb[t]^3-4.0268*sb[t]^4+3.5134*sb[t]^5)/3)*cs[t],
25   sa[0]==1,sb[0]==0,cs[0]==c0,c2[0]==c0,c3[0]==c0,c4[0]==c0,
   c5[0]==c0,c6[0]==c0,c7[0]==c0,c8[0]==c0,c9[0]==c0,c10[0]==c0},
27   sb,{t,0,134000},
  DependentVariables->{sb,sa,cs,c2,c3,c4,c5,c6,c7,c8,c9,c10},
  Method->"BDF"]]]
29

```

```

Clear[fitldif];
31 fitldif[data_List, listname_, c_, dataname_, dif1_, d1_, sbmax_, ka1_] :=
  Module[{fit, fit1, fit2, fit3, lfname, reslfname, fitout={}},
33   fit=NonlinearModelFit[data, {sol1[c, ka, dif, d, sbmax][t], 5000<
     ka<100000, 10^-8<dif<10^-6, 10^-6<d<10^-2}, {{ka, ka1}, {dif, dif1}, {d,
     d1}}, t, Method->NMinimize, MaxIterations->Infinity];
  fit1={
35   {"ka", fit["ParameterTableEntries"][[1, 1]]},
     {"Standard Error ka", fit["ParameterTableEntries"][[1, 2]]},
37   {"dif", fit["ParameterTableEntries"][[2, 1]]},
     {"Standard Error dif", fit["ParameterTableEntries"][[2, 2]]},
39   {"d", fit["ParameterTableEntries"][[3, 1]]},
     {"Standard Error d", fit["ParameterTableEntries"][[3, 2]]},
41   {"R^2", fit["RSquared"]},
     {"Adjusted R^2", fit["AdjustedRSquared"]},
43   {"Sum of Squares:"},
     {"Model", fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[1]]},
45   {"Error", fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[2]]},
     {"Uncorrected Total", fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[3]]},
47   {"Corrected Total", fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[4]]},
     {"Estimate of Error Variance", fit["EstimatedVariance"]}};
49   fit2={10^#1, fit[10^#1]}&/@Range[Log[10, 0.001], Log[10, 134000], (Log
     [10, 134000]-Log[10, 0.001])/1999];
  fit3=fit["Data"];
51   fit3[[All, 2]]=fit["FitResiduals"];
  lfname=StringJoin["ldf_", dataname, "_", "_", listname, ".dat"];
53   reslfname=StringJoin["res_", lfname];
  Export[lfname, Join[fit1, fit2]];
55   Export[reslfname, fit3];
  fitout={StringJoin[Drop[Characters[lfname], -4]], fit}

```

**Listing A.15:** Ausschnitt aus dem Programmcode zur Anpassung der Adsorption nach Garrone und Ugliengo mit Diffusionsschichtsystem an die aufgenommenen Adsorptionskurven von HDT an Gold.

```

Clear[sol2];
2 sol2[c0_?NumericQ,ka_?NumericQ,kd_?NumericQ,dif_?NumericQ,d_?NumericQ,
  sbmax_?NumericQ]:=(sol2[c0,ka,kd,dif,d,sbmax]=
  Module[{sb,sa,cs,c2,c3,c4,c5,c6,c7,c8,c9,c10,t},
4    First[sb/.NDSolve[{
      cs'[t]==(dif/(d^2))*(c2[t]-cs[t])-ka*cs[t]*(1-(7*sb[t]-3*sb[t]
        ]^2-0.4866*sb[t]^3-4.0268*sb[t]^4+3.5134*sb[t]^5)/3)*sbmax*(d
        ^(-1))+kd*sb[t]*sbmax*(d^(-1)),
6      c2'[t]==(dif/(d^2))*(c3[t]-2*c2[t]+cs[t]),
      c3'[t]==(dif/(d^2))*(c4[t]-2*c3[t]+c2[t]),
8      c4'[t]==(dif/(d^2))*(c5[t]-2*c4[t]+c3[t]),
      c5'[t]==(dif/(d^2))*(c6[t]-2*c5[t]+c4[t]),
10     c6'[t]==(dif/(d^2))*(c7[t]-2*c6[t]+c5[t]),
      c7'[t]==(dif/(d^2))*(c8[t]-2*c7[t]+c6[t]),
12     c8'[t]==(dif/(d^2))*(c9[t]-2*c8[t]+c7[t]),
      c9'[t]==(dif/(d^2))*(c10[t]-2*c9[t]+c8[t]),
14     c10'[t]==(dif/(d^2))*(c0-2*c10[t]+c9[t]),
      sa'[t]==(-7*sb'[t]+3*sb'[t]^2+0.4866*sb'[t]^3+4.0268*sb'[t]
        ]^4-3.5134*sb'[t]^5)/3,
16     sb'[t]==ka*(1-(7*sb[t]-3*sb[t]^2-0.4866*sb[t]^3-4.0268*sb[t]
        ]^4+3.5134*sb[t]^5)/3)*cs[t]-kd*sb[t],
      sa[0]==1,sb[0]==0,cs[0]==c0,c2[0]==c0,c3[0]==c0,c4[0]==c0,
18     c5[0]==c0,c6[0]==c0,c7[0]==c0,c8[0]==c0,c9[0]==c0,c10[0]==c0},
      sb,{t,0,134000},
20     DependentVariables->{sb,sa,cs,c2,c3,c4,c5,c6,c7,c8,c9,c10},
      Method->"BDF"]])]

22 Clear[fitldifgw];
fitldifgw[data_List,listname_,c_,dataname_,dif1_,d1_,sbmax_,ka1_]:=
  Module[{fit,fit1,fit2,fit3,lfname,reslfname,fitout={}},
24   fit=NonlinearModelFit[data,{sol2[c,22000,kd,2*10^-7,d,sbmax][
      t],10^-6<d<10^-2,0<kd<10},{d,d1},{kd,0.001}},t,Method->NMinimize,
      MaxIterations->Infinity];
  fit1={
26   {"d",fit["ParameterTableEntries"][[1,1]]},
      {"Standard Error d",fit["ParameterTableEntries"][[1,2]]},
28   {"kd",fit["ParameterTableEntries"][[2,1]]},

```

```

    {"Standard Error kd",fit["ParameterTableEntries"][[2,2]]},
30 {"R^2",fit["RSquared"]},
    {"Adjusted R^2",fit["AdjustedRSquared"]},
32 {"Sum of Squares:"},
    {"Model",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[1]]},
34 {"Error",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[2]]},
    {"Uncorrected Total",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[3]]},
36 {"Corrected Total",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[4]]},
    {"Estimate of Error Variance",fit["EstimatedVariance"]}};
38 fit2={10^#1,fit[10^#1]}&/@Range[Log[10,0.001],Log[10, 134000],(Log
    [10, 134000]-Log[10,0.001])/1999];
    fit3=fit["Data"];
40 fit3[[All,2]]=fit["FitResiduals"];
    lfname=StringJoin["ldifgwf_",dataname,"_","_",listname,".dat"];
42 reslfname=StringJoin["res_",lfname];
    Export[lfname, Join[fit1,fit2]];
44 Export[reslfname,fit3];
    fitout={StringJoin[Drop[Characters[lfname],-4],fit]}

```

**Listing A.16:** Ausschnitt aus dem Programmcode zur Anpassung der Adsorption nach dem ExPMCT-Modell mit Diffusionsschichtsystem unter Vernachlässigung des Gleichgewichts an die aufgenommenen Adsorptionskurven von HDT an Gold.

```

1 dif1=8.4*10^-8;
  d1=4.6*10^-5;
3 sbmax=7.69*10^(-8);
  ka1=23000;
5
  ThetaF9:=Function[{x},Piecewise[{
7   {1-2.351723613110116*x+1.535911085101299*x^2-5.939578470453524*x^3+
      33.54412192277081*x^4-74.77870707481829*x^5+59.20693474227558*
      x^6,x<0.5262071140523119},
   {2.5676063405287874-10.117981009192091*x+14.275375003708806*x^2-
      7.50443820770195*x^3+0.7794378192575044*x^5,
      x>=0.5262071140523119}],0]];
9  ThetaF10:=Function[{x},Piecewise[{
   {1-2.3763524996156327*x+2.094207415815055*x^2-8.892292167010833*x^3+
      32.70411851669286*x^4-49.41908009875027*x^5+27.21756855125856*
      x^6,x<0.6196082844945815},
11  {3.1687404430162127-13.322132540863437*x+20.271263182125235*x^2-
      11.662162092793677*x^3+1.5442909669408236*x^5,
      x>=0.6196082844945815}],0]];
  ThetaF11:=Function[{x},Piecewise[{
13  {1-2.327714845471992*x+0.7366955164887351*x^2+2.7950522743250747*
      x^3-8.305551243709456*x^4+12.767274165634444*x^5-
      6.919958404927296*x^6,x<0.7422562502864908},
   {-0.04969972281439873+0.454377016009334*x-0.5876596884277104*x^2+
      0.18298239395299754*x^4,x>=0.7422562502864908}],0]];
15  ThetaF12:=Function[{x},Piecewise[{
   {1-2.282181588298298*x+0.3445666020039006*x^2+3.423778214377063*x^3-
      7.289383681324292*x^4+8.974301336255614*x^5-4.149388281290387*x^6,
      x<0.6784715070842644},
17  {-0.00009109096587091123+3.9930527707548404/E^(16.841960231896817*
      (-0.36537247748150564+x)),x>=0.6784715070842644}],0]];
  ThetaF13:=Function[{x},Piecewise[{
19  {1-2.3310903763017765*x+1.2001612395601569*x^2-1.4150984119830117*
      x^3+5.350919790125779*x^4-6.703582767348011*x^5+
      3.161065549697789*x^6,x<0.6983866173573157},
   {0.0479734207499377-0.13174420479315632*x+0.10179326554323873*x^2-
      0.018022471897999402*x^4,x>=0.6983866173573157}],0]];

```

```

21 ThetaF14:=Function[{x},Piecewise[{
      {1-2.363006395222373*x+1.8047356622700421*x^2-5.539672852193611*x^3+
        17.264966086967746*x^4-21.845681519631203*x^5+10.175836829818007*
        x^6,x<0.7033206811089441},
23 {0.0093631012481625-0.026822884994875788*x+0.02163332523620118*x^2-
      0.004173549356506357*x^4,x>=0.7032620786636161}},0]];
ThetaF15:=Function[{x},Piecewise[{
25 {1-2.3178758348715878*x+0.7553444312340998*x^2+1.379893691401678*
      x^3-2.941485872805708*x^4+4.968288793858181*x^5-
      2.983689656404499*x^6,x<0.6956986330417836},
      {-0.0009140411994096882+0.00046168892120776873/
        E^(1.1604424785559362*(0.30430421952035175+x))
        +0.0006049104977362515*E^(0.10623401071121687*
        (1.7762312241400735+x)),x>=0.6956986330417836}},0]]
27
functionlist={ThetaF13,ThetaF13,ThetaF13,ThetaF13,ThetaF13,ThetaF12,
      ThetaF12,ThetaF12,ThetaF11,ThetaF11,ThetaF10};
29 datalist=Table[Import[datanames[[i]]],{i,Length[datanames]}];
datalista=Transpose[Table[{Drop[datalist[[i]],3],"a",datalist[[i
      ],3,1]],StringDrop[datanames[[i]],-4],dif1,d1,sbmax,ka1},{i,Length[
      datalist]}]];
31 datalistb=ReplacePart[datalista,{{1}->Table[Select[datalista[[1,i
      ]],0.6>Last[#]&],{i,Length[datanames]},{2,i}->"b"}];
datalistb=Transpose[DeleteCases[Transpose[datalistb],{{}|{{____,____
      }}|{{____,____},{____,____}}|{{____,____},{____,____}},{____,____},
      __,__,_}]];
33
Clear[sol1];
35 sol1[c0_?NumericQ,ka_?NumericQ,dif_?NumericQ,d_?NumericQ,sbmax_?
      NumericQ,ThetaF_]:=(sol1[c0,ka,dif,d,sbmax,ThetaF]=
      Module[{sb,cs,c2,c3,c4,c5,c6,c7,c8,c9,c10,t},
37      First[sb/.NDSolve[{
          cs'[t]==(dif/(d^2))*(c2[t]-cs[t])-ka*cs[t]*ThetaF[sb[t]]*sbmax*(
            d^(-1)),
39          c2'[t]==(dif/(d^2))*(c3[t]-2*c2[t]+cs[t]),
          c3'[t]==(dif/(d^2))*(c4[t]-2*c3[t]+c2[t]),
41          c4'[t]==(dif/(d^2))*(c5[t]-2*c4[t]+c3[t]),
          c5'[t]==(dif/(d^2))*(c6[t]-2*c5[t]+c4[t]),
43          c6'[t]==(dif/(d^2))*(c7[t]-2*c6[t]+c5[t]),
          c7'[t]==(dif/(d^2))*(c8[t]-2*c7[t]+c6[t]),
45          c8'[t]==(dif/(d^2))*(c9[t]-2*c8[t]+c7[t]),
          c9'[t]==(dif/(d^2))*(c10[t]-2*c9[t]+c8[t]),

```

```

47     c10'[t]==(dif/(d^2))*(c0-2*c10[t]+c9[t]),
      sb'[t]==ka*ThetaF[sb[t]]*cs[t],
49     sb[0]==0,cs[0]==c0,c2[0]==c0,c3[0]==c0,c4[0]==c0,
      c5[0]==c0,c6[0]==c0,c7[0]==c0,c8[0]==c0,c9[0]==c0,c10[0]==c0},
51     sb,{t,0,134000},
      DependentVariables->{sb,cs,c2,c3,c4,c5,c6,c7,c8,c9,c10},Method->
        "BDF"]])
53
Clear[fitldif];
55 fitldif[data_List,listname_,c_,dataname_,dif1_,d1_,sbmax_,ka1_,ThetaF_
  ]:=
  Module[{fit,fit1,fit2,fit3,lfname,reslfname,fitout={}},
57     fit=NonlinearModelFit[data,{sol1[c,ka,dif,d,sbmax,ThetaF][t],5000<
      ka<100000,10^-6<d<10^-3,10^-8<dif<10^-6},{ka,ka1},{d,d1},{dif,
      dif1}},t,Method->NMinimize,MaxIterations->Infinity];
    fit1={
59     {"ka",fit["ParameterTableEntries"][[1,1]]},
      {"Standard Error ka",fit["ParameterTableEntries"][[1,2]]},
61     {"d",fit["ParameterTableEntries"][[2,1]]},
      {"Standard Error d",fit["ParameterTableEntries"][[2,2]]},
63     {"dif",fit["ParameterTableEntries"][[3,1]]},
      {"Standard Error dif",fit["ParameterTableEntries"][[3,2]]},
65     {"R^2",fit["RSquared"]},
      {"Adjusted R^2",fit["AdjustedRSquared"]},
67     {"Sum of Squares:"},
      {"Model",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[1]]},
69     {"Error",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[2]]},
      {"Uncorrected Total",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[3]]},
71     {"Corrected Total",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[4]]},
      {"Estimate of Error Variance",fit["EstimatedVariance"]}};
73     fit2={10^#1,fit[10^#1]}&/@Range[Log[10,0.001],Log[10,134000],(Log
      [10,134000]-Log[10,0.001])/1999];
    fit3=fit["Data"];
75     fit3[[All,2]]=fit["FitResiduals"];
    lfname=StringJoin["ldf_",dataname,"_", "_",listname,".dat"];
77     reslfname=StringJoin["res_",lfname];
    Export[lfname,Join[fit1,fit2]];
79     Export[reslfname,fit3];
    fitout={StringJoin[Drop[Characters[lfname],-4]],fit]}

```

**Listing A.17:** Ausschnitt aus dem Programmcode zur Anpassung der Adsorption nach dem ExPMCT-Modell mit Diffusionsschichtsystem an die aufgenommenen Adsorptionskurven von HDT an Gold.

```

Clear[sol2];
2 sol2[c0_?NumericQ,ka_?NumericQ,kd_?NumericQ,dif_?NumericQ,d_?NumericQ,
  sbmax_?NumericQ,ThetaF_]:=Module[{sol2[c0,ka,kd,dif,d,sbmax,ThetaF]=
  Module[{sb,sa,cs,c2,c3,c4,c5,c6,c7,c8,c9,c10,t},
4    First[sb/.NDSolve[{
      cs'[t]==(dif/(d^2))*(c2[t]-cs[t])-ka*cs[t]*ThetaF[sb[t]]*sbmax*(
        d^(-1))+kd*sb[t]*sbmax*(d^(-1)),
6      c2'[t]==(dif/(d^2))*(c3[t]-2*c2[t]+cs[t]),
      c3'[t]==(dif/(d^2))*(c4[t]-2*c3[t]+c2[t]),
8      c4'[t]==(dif/(d^2))*(c5[t]-2*c4[t]+c3[t]),
      c5'[t]==(dif/(d^2))*(c6[t]-2*c5[t]+c4[t]),
10     c6'[t]==(dif/(d^2))*(c7[t]-2*c6[t]+c5[t]),
      c7'[t]==(dif/(d^2))*(c8[t]-2*c7[t]+c6[t]),
12     c8'[t]==(dif/(d^2))*(c9[t]-2*c8[t]+c7[t]),
      c9'[t]==(dif/(d^2))*(c10[t]-2*c9[t]+c8[t]),
14     c10'[t]==(dif/(d^2))*(c0-2*c10[t]+c9[t]),
      sb'[t]==ka*ThetaF[sb[t]]*cs[t]-kd*sb[t],
16     sb[0]==0,cs[0]==c0,c2[0]==c0,c3[0]==c0,c4[0]==c0,
      c5[0]==c0,c6[0]==c0,c7[0]==c0,c8[0]==c0,c9[0]==c0,c10[0]==c0},
18     sb,{t,0,134000},
      DependentVariables->{sb,cs,c2,c3,c4,c5,c6,c7,c8,c9,c10},Method->
        "BDF"]]]]
20
Clear[fitldifgw];
22 fitldifgw[data_List,listname_,c_,dataname_,dif1_,d1_,sbmax_,ka1_,
  ThetaF_]:=Module[{fit,fit1,fit2,fit3,lfname,reslfname,fitout={}},
  fit=NonlinearModelFit[data,{sol2[c,30000,kd,1.8*10^-7,d,sbmax,ThetaF
    ] [t],10^-7<d<10^-3,0<kd<10},{d,d1},{kd,0.0001}},t,Method->
    NMinimize,MaxIterations->Infinity];
24 fit1={
  {"d",fit["ParameterTableEntries"][[1,1]]},
26 {"Standard Error d",fit["ParameterTableEntries"][[1,2]]},
  {"kd",fit["ParameterTableEntries"][[2,1]]},
28 {"Standard Error kd",fit["ParameterTableEntries"][[2,2]]},
  {"R^2",fit["RSquared"]},
30 {"Adjusted R^2",fit["AdjustedRSquared"]},
  {"Sum of Squares:"},

```

```
32 {"Model",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[1]]},
    {"Error",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[2]]},
34 {"Uncorrected Total",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[3]]},
    {"Corrected Total",fit["ANOVATableSumsOfSquares"][[4]]},
36 {"Estimate of Error Variance",fit["EstimatedVariance"]}};
fit2={10^#1,fit[10^#1]}&/@Range[Log[10,0.001],Log[10,134000],(Log
    [10,134000]-Log[10,0.001])/1999];
38 fit3=fit["Data"];
    fit3[[All,2]]=fit["FitResiduals"];
40 lfname=StringJoin["ldifgwf_",dataname,"_","_",listname,".dat"];
    reslfname=StringJoin["res_",lfname];
42 Export[lfname,Join[fit1,fit2]];
    Export[reslfname,fit3];
44 fitout={StringJoin[Drop[Characters[lfname],-4],fit]}
```

# Literatur

- [1] U. Schaefer, S. Baumann, *Mikroelektronik – Trendanalyse bis 2022*, ZVEI – Zentralverband Elektrotechnik- und Elektroindustrie e. V., **2018**.
- [2] Markt für gedruckte Elektronik legt deutlich zu, *Print & Produktion*, **21.9.2016**, <https://www.print-und-produktion.de/nachrichten/wirtschaft-personalien/news/datum/2016/09/21/markt-fuer-gedruckte-elektronik-legt-deutlich-zu/>.
- [3] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, „Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology“, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103–1169.
- [4] R. G. Nuzzo, D. L. Allara, „Adsorption of Bifunctional Organic Disulfides on Gold Surfaces“, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481–4483.
- [5] A. Ulman, „Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers“, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533–1554.
- [6] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, „Formation of Monolayer Films by the Spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold“, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321–335.
- [7] Y. Xia, G. M. Whitesides: „Softlithographie“, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 568 – 594; Y. Xia, G. M. Whitesides: „Soft Lithography“, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37* (5), 550–575.
- [8] P. Harder, M. Grunze, R. Dahint, G. M. Whitesides, P. E. Laibinis, „Molecular Conformation in Oligo(ethylene glycol)-Terminated Self-Assembled Monolayers on Gold and Silver Surfaces Determines their Ability to Resist Protein Adsorption“, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 426–436.
- [9] B. O. Leung, Z. Yang, S. S. H. Wu, K. C. Chou, „Role of Interfacial Water on Protein Adsorption at Cross-Linked Polyethylene Oxide Interfaces“, *Langmuir* **2012**, *28*, 5724–5728.
- [10] J. Spinke, M. Liley, F.-J. Schmitt, H.-J. Guder, L. Angermaier, W. Knoll, „Molecular Recognition at Self-Assembled Monolayers: Optimization of Surface Functionalization“, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 7012–7019.

- [11] R. Arnold, „Struktur und Ordnung selbstordnender Monolagen aliphatischer und aromatischer Thiole auf Goldoberflächen“, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **2001**.
- [12] K. Ishizuka, M. Suzuki, S. Fujii, U. Akiba, Y. Takayama, F. Sato, M. Fujihira, „Electronic Conduction Through Single Molecule of New  $\pi$ -Conjugated System Measured by Scanning Tunneling Microscopy“, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **2005**, *44*, 5382–5385.
- [13] G. Heimel, L. Romaner, J.-L. Brédas, E. Zojer, „Interface Energetics and Level Alignment at Covalent Metal-Molecule Junctions:  $\pi$ -Conjugated Thiols on Gold“, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 196806/1–196806/4.
- [14] G. Heimel, L. Romaner, E. Zojer, J.-L. Brédas, „Toward Control of the Metal-Organic Interfacial Electronic Structure in Molecular Electronics: A First-Principles Study on Self-Assembled Monolayers of  $\pi$ -Conjugated Molecules on Noble Metals“, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 932–940.
- [15] L. J. Wang, G. M. Rangger, L. Romaner, G. Heimel, T. Bucko, Z. Y. Ma, Q. K. Li, Z. Shuai, E. Zojer, „Electronic Structure of Self-Assembled Monolayers on Au(111) Surfaces: The Impact of Backbone Polarizability“, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3766–3775.
- [16] N. Karl, „Charge Carrier Mobility in Organic Crystals“ in *Organic Electronic Materials*, (Hrsg.: R. Farcioni, G. Grosso), Springer-Verlag, Berlin, **2001**.
- [17] L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, „Synthesis, Structure, and Properties of Model Organic Surfaces“, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 437–463.
- [18] G. E. Poirier, „Characterization of Organosulfur Molecular Monolayers on Au(111) Using Scanning Tunneling Microscopy“, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1117–1127.
- [19] F. Schreiber, „Structure and growth of self-assembling monolayers“, *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 151–256.
- [20] D. K. Schwartz, „Mechanisms and Kinetics of Self-Assembled Monolayer Formation“, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *52*, 107–137.
- [21] C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, R. C. Salvarezza, „Self-Assembled Monolayers of Thiols and Dithiols on Gold: New Challenges for a Well-Known System“, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1805–1834.

- 
- [22] C. A. Widrig, C. A. Alves, M. D. Porter, „Scanning Tunneling Microscopy of Ethanethiolate and n-Octadecanethiolate Monolayers Spontaneously Adsorbed at Gold Surfaces“, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2805–2810.
- [23] P. Cyganik, M. Buck, W. Azzam, C. Wöll, „Self-Assembled Monolayers of  $\omega$ -Biphenylalkanethiols on Au(111): Influence of Spacer Chain on Molecular Packing“, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4989–4996.
- [24] V. V. Korolkov, S. Allen, C. J. Roberts, S. J. B. Tendler, „High-Temperature Adsorption of *p*-Terphenylthiol on Au(111) Surfaces“, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 14899–14906.
- [25] M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey, „Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 4. Structural Characterization of *n*-Alkyl Thiol Monolayers on Gold by Optical Ellipsometry, Infrared Spectroscopy, and Electrochemistry“, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559–3568.
- [26] J. F. Kang, R. Jordan, A. Ulman, „Wetting and Fourier Transform Infrared Spectroscopy Studies of Mixed Self-Assembled Monolayers of 4'-Methyl-4-mercaptobiphenyl and 4'-Hydroxy-4-mercaptobiphenyl“, *Langmuir* **1998**, *14*, 3983–3985.
- [27] R. Arnold, W. Azzam, A. Terfort, C. Wöll, „Preparation, modification, and crystallinity of aliphatic and aromatic carboxylic acid terminated self-assembled monolayers“, *Langmuir* **2002**, *18*, 3980–3992.
- [28] O. Dannenberger, K. Weiss, H.-J. Himmel, B. Jäger, M. Buck, C. Wöll, „An orientation analysis of differently endgroup-functionalised alkanethiols adsorbed on Au substrates“, *Thin Solid Films* **1997**, *307*, 183–191.
- [29] M. Zharnikov, S. Frey, H. Rong, Y. J. Yang, K. Heister, M. Buck, M. Grunze, „The Effect of Sulfur-Metal Bonding on the Structure of Self-Assembled Monolayers“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 3359–3362.
- [30] H. T. Rong, S. Frey, Y. J. Yang, M. Zharnikov, M. Buck, M. Wuhn, C. Wöll, G. Helmchen, „On the Importance of the Headgroup Substrate Bond in Thiol Monolayers: A Study of Biphenyl-Based Thiols on Gold and Silver“, *Langmuir* **2001**, *17*, 1582–1593.

- [31] E. Ito, K. Konno, J. Noh, K. Kanai, Y. Ouchi, K. Seki, M. Hara, „Chain length dependence of adsorption structure of COOH-terminated alkanethiol SAMs on Au(111)“, *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *244*, 584–587.
- [32] L. Pasquali, F. Terzi, C. Zanardi, L. Pigani, R. Seeber, G. Paolicelli, S. M. Suturin, N. Mahne, S. Nannarone, „Structure and properties of 1,4-benzenedimethanethiol films grown from solution on Au(111): An XPS and NEXAFS study“, *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 1419–1427.
- [33] F. Schreiber, A. Eberhardt, T. Y. B. Leung, P. Schwartz, S. M. Wetterer, D. J. Lavrich, L. Berman, P. Fenter, P. Eisenberger, G. Scoles, „Adsorption mechanisms, structures, and growth regimes of an archetypal self-assembling system: Decanethiol on Au(111)“, *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 12476–12481.
- [34] M. Buck, F. Eisert, J. Fischer, M. Grunze, F. Träger, „Investigation Of Self-Organizing Thiol Films By Optical 2nd-Harmonic Generation And X-Ray Photoelectron-Spectroscopy“, *Appl. Phys. A - Mater.* **1991**, *53*, 552–556.
- [35] M. Kawasaki, T. Sato, T. Tanaka, K. Takao, „Rapid Self-Assembly of Alkanethiol Monolayers on Sputter-Grown Au(111)“, *Langmuir* **2000**, *16*, 1719–1728.
- [36] M. G. Roper, R. G. Jones, „Methylthiolate on Au(111): adsorption and desorption kinetics“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1336–1346.
- [37] K. Truong, P. Rowntree, „Kinetics of the Formation of Butanethiol Monolayers on Gold Substrates, as Studied by Infrared Spectroscopy“, *Prog. Surf. Sci.* **1995**, *50*, 207–216.
- [38] L. J. Wan, M. Terashima, H. Noda, M. Osawa, „Molecular orientation and ordered structure of benzenethiol adsorbed on gold(111)“, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3563–3569.
- [39] A. Jakubowicz, H. Jia, R. M. Wallace, B. E. Gnade, „Adsorption Kinetics of *p*-Nitrobenzenethiol Self-Assembled Monolayers on a Gold Surface“, *Langmuir* **2005**, *21*, 950–955.
- [40] M. I. Béthencourt, L. Srisombat, P. Chinwangso, T. R. Lee, „SAMs on Gold Derived from the Direct Adsorption of Alkanethioacetates are Inferior to those Derived from the Direct Adsorption of Alkanethiols“, *Langmuir* **2009**, *25*, 1265–1271.

- 
- [41] N. Nishida, M. Hara, H. Sasabe, W. Knoll, „Dimerization Process in Alkanethiol Self-Assembled Monolayer on Au(111)“, *Jpn. J. Appl. Phys. 2* **1996**, *35*, L799–L802.
- [42] L. S. Jung, C. T. Campbell, „Sticking Probabilities in Adsorption of Alkanethiols from Liquid Ethanol Solution onto Gold“, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11168–11178.
- [43] F. S. Damos, R. C. S. Luz, L. T. Kubota, „Determination of Thickness, Dielectric Constant of Thiol Films, and Kinetics of Adsorption Using Surface Plasmon Resonance“, *Langmuir* **2005**, *21*, 602–609.
- [44] Y. T. Kim, R. L. McCarley, A. J. Bard, „Observation of *n*-Octadecanethiol Multilayer Formation from Solution onto Gold“, *Langmuir* **1993**, *9*, 1941–1944.
- [45] D. S. Karpovich, G. J. Blanchard, „Direct Measurement of the Adsorption Kinetics of Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers on a Microcrystalline Gold Surface“, *Langmuir* **1994**, *10*, 3315–3322.
- [46] W. Pan, C. J. Durning, N. J. Turro, „Kinetics of Alkanethiol Adsorption on Gold“, *Langmuir* **1996**, *12*, 4469–4473.
- [47] C. Fruböse, K. Doblhofer, „*In Situ* Quartz-Microbalance Study of the Self-Assembly and Stability of Aliphatic Thiols on Polarized Gold Electrodes“, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 1949–1953.
- [48] H. J. Kim, S. Kwak, Y. S. Kim, B. I. Seo, E. R. Kim, H. Lee, „Adsorption kinetics of alkanethiols studied by quartz crystal microbalance“, *Thin Solid Films* **1998**, *327*, 191–194.
- [49] S. Liao, Y. Shnidman, A. Ulman, „Adsorption Kinetics of Rigid 4-Mercaptobiphenyls on Gold“, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3688–3694.
- [50] R. Subramanian, V. Lakshminarayanan, „A Study of Kinetics of Adsorption of Alkanethiols on Gold Using Electrochemical Impedance Spectroscopy“, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 4501–4509.
- [51] I. Kaur, X. Zhao, M. R. Bryce, P. A. Schauer, P. J. Low, R. Katakay, „Modification of Electrode Surfaces by Self-Assembled Monolayers of Thiol-Terminated Oligo(Phenyleneethynylene)s“, *Chem. Phys. Chem.* **2013**, *14*, 431–440.

- [52] R. C. Thomas, L. Sun, R. M. Crooks, A. J. Ricco, „Real-Time Measurements of the Gas-Phase Adsorption of n-Alkylthiol Mono- and Multilayers on Gold“, *Langmuir* **1991**, *7*, 620–622.
- [53] G. Richmond, J. Robinson, V. Shannon, „Second harmonic generation studies of interfacial structure and dynamics“, *Prog. Surf. Sci.* **1988**, *28*, 1–70.
- [54] M. Buck, „Organic-Chemistry at Interfaces Studied by Optical 2nd-Harmonic and IR-Vis Sum-Frequency Generation“, *Appl. Phys. A - Mater.* **1992**, *55*, 395–402.
- [55] M. Buck, M. Grunze, F. Eisert, J. Fischer, F. Träger, „Adsorption-Kinetics of n-Alkyl Thiols on Gold Studied by 2nd-Harmonic Generation and X-ray Photoelectron-Spectroscopy“, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1992**, *10*, 926–929.
- [56] R. M. Corn, D. A. Higgins, „Optical Second Harmonic Generation as a Probe of Surface Chemistry“, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 107–125.
- [57] F. Eisert, O. Dannenberger, M. Buck, „Molecular orientation determined by second-harmonic generation: Self-assembled monolayers“, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 10860–10870.
- [58] O. Dannenberger, M. Buck, M. Grunze, „Self-Assembly of n-Alkanethiols: A Kinetic Study by Second Harmonic Generation“, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2202–2213.
- [59] N. Camillone, „Diffusion-Limited Thiol Adsorption on the Gold(111) Surface“, *Langmuir* **2004**, *20*, 1199–1206.
- [60] A. Eberhardt, P. Fenter, P. Eisenberger, „Growth kinetics in self-assembling monolayers: a unique adsorption mechanism“, *Surf. Sci. Lett.* **1998**, *397*, L285–L290.
- [61] R. Mazzarello, A. Cossaro, A. Verdini, R. Rousseau, L. Casalis, M. F. Danisman, L. Floreano, S. Scandolo, A. Morgante, G. Scoles, „Structure of a CH<sub>3</sub>S Monolayer on Au(111) Solved by the Interplay between Molecular Dynamics Calculations and Diffraction Measurements“, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 016102/1–016102/4.
- [62] M. G. Roper, M. P. Skegg, C. J. Fisher, J. J. Lee, V. R. Dhanak, D. P. Woodruff, R. G. Jones, „Atop adsorption site of sulphur head groups in gold-thiolate self-assembled monolayers“, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *389*, 87–91.

- 
- [63] K. Fuchs, „The Conductivity of Thin Metallic Films According to the Electron Theory of Metals“, *P. Cambridge Philos. Soc.* **1938**, *34*, 100–108.
- [64] E. H. Sondheimer, „The Mean Free Path of Electrons in Metals“, *Adv. Phys.* **1952**, *1*, 1–42.
- [65] P. Wißmann, „Die Aussagekraft von Leitfähigkeitsmessungen beim Studium der Adsorption an Metallen“, Habilitationsschrift, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, **1972**.
- [66] P. Wißmann, „The Electrical Resistivity of Pure and Gas Covered Metal Films“ in *Surface Physics*, (Hrsg.: G. Höhler), Springer Tracts in Modern Physics, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1975**, S. 1–96.
- [67] Y. Zhang, R. H. Terrill, P. W. Bohn, „In-Plane Resistivity of Ultrathin Gold Films: A High Sensitivity, Molecularly Differentiated Probe of Mercaptan Chemisorption at the Liquid-Metal Interface“, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9969–9970.
- [68] Y. Zhang, R. H. Terrill, P. W. Bohn, „Chemisorption and Chemical Reaction Effects on the Resistivity of Ultrathin Gold Films at the Liquid-Solid Interface“, *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 119–125.
- [69] K. Raiber, „Herstellung von Mikrosensoren durch Softlithographie unter Verwendung organischer Monoschichten“, Dissertation, Universität Hamburg, **2005**.
- [70] K. B. Blodgett, „Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface“, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1007–1022.
- [71] C. Kodama, T. Hayashi, H. Nozoye, „Decomposition of alkanethiols adsorbed on Au (1 1 1) at low temperature“, *Appl. Surf. Sci.* **2001**, *169*, 264–267.
- [72] L. Kankate, A. Turchanin, A. Götzhäuser, „On the Release of Hydrogen from the S-H groups in the Formation of Self-Assembled Monolayers of Thiols“, *Langmuir* **2009**, *25*, PMID: 19697895, 10435–10438.
- [73] J. A. Dean, N. A. Lange, *Lange's Handbook of Chemistry*, 15. Aufl., McGraw-Hill, New York, **1999**.
- [74] R. G. Nuzzo, F. A. Fusco, D. L. Allara, „Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 3. Preparation and Properties of Solution Adsorbed Monolayers of Organic Disulfides on Gold Surfaces“, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2358–2368.

- [75] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y. T. Tao, A. N. Parikh, R. G. Nuzzo, „Comparison of the Structures and Wetting Properties of Self-Assembled Monolayers of *n*-Alkanethiols on the Coinage Metal-Surfaces, Cu, Ag, Au“, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7152–7167.
- [76] J. B. Schlenoff, M. Li, H. Ly, „Stability and Self-Exchange in Alkanethiol Monolayers“, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12528–12536.
- [77] C. Jung, O. Dannenberger, Y. Xu, M. Buck, M. Grunze, „Self-Assembled Monolayers from Organosulfur Compounds: A Comparison between Sulfides, Disulfides and Thiols“, *Langmuir* **1998**, *14*, 1103–1107.
- [78] J. C. Love, D. B. Wolfe, R. Haasch, M. L. Chabinyc, K. E. Paul, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, „Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers of Alkanethiolates on Palladium“, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2597–2609.
- [79] Z. Li, S.-C. Chang, R. S. Williams, „Self-Assembly of Alkanethiol Molecules onto Platinum and Platinum Oxide Surfaces“, *Langmuir* **2003**, *19*, 6744–6749.
- [80] M. R. Kosuri, R. Cone, Q. M. Li, S. M. Han, B. C. Bunker, T. M. Mayer, „Adsorption Kinetics of 1-Alkanethiols on Hydrogenated Ge(111)“, *Langmuir* **2004**, *20*, 835–840.
- [81] X. Tang, T. Schneider, D. A. Buttry, „A Vibrational Spectroscopic Study of the Structure of Electroactive Self-Assembled Monolayers of Viologen Derivatives“, *Langmuir* **1994**, *10*, 2235–2240.
- [82] H. Grönbeck, A. Curioni, W. Andreoni, „Thiols and Disulfides on the Au(111) Surface: The Headgroup-Gold Interaction“, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3839–3842.
- [83] K. H. A. Lau, C. Huang, N. Yakovlev, Z. K. Chen, S. J. O’Shea, „Direct Adsorption and Monolayer Self-Assembly of Acetyl-Protected Dithiols“, *Langmuir* **2006**, *22*, 2968–2971.
- [84] M. G. Badin, A. Bashir, S. Krakert, T. Strunskus, A. Terfort, C. Wöll, „Kinetisch stabile, flach liegende Thiolat-Monoschichten“, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3837–3839; M. G. Badin, A. Bashir, S. Krakert, T. Strunskus, A. Terfort, C. Wöll, „Kinetically Stable, Flat-Lying Thiolate Monolayers“, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 3762–3764.

- 
- [85] A. Pallandre, K. Glinel, A. M. Jonas, B. Nysten, „Binary Nanopatterned Surfaces Prepared from Silane Monolayers“, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 365–371.
- [86] G. Hähner, R. Hofer, I. Klingenfuss, „Order and Orientation in Self-Assembled Long Chain Alkanephosphate Monolayers Adsorbed on Metal Oxide Surfaces“, *Langmuir* **2001**, *17*, 7047–7052.
- [87] J. I. Henderson, S. Feng, T. Bein, C. P. Kubiak, „Adsorption of Diisocyanides on Gold“, *Langmuir* **2000**, *16*, 6183–6187.
- [88] R. L. McCarley, D. J. Dunaway, R. J. Willicut, „Mobility of the Alkanethiol Gold(111) Interface Studied by Scanning Probe Microscopy“, *Langmuir* **1993**, *9*, 2775–2777.
- [89] N. Camillone, C. E. D. Chidsey, G. Liu, G. Scoles, „Substrate dependence of the surface structure and chain packing of docosyl mercaptan self-assembled on the (111), (110), and (100) faces of single crystal gold“, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 4234–4245.
- [90] N. Wiberg, E. Wiberg, E. H. Büchner, A. F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [91] U. Harten, A. M. Lahee, J. P. Toennies, C. Wöll, „Observation of a Soliton Reconstruction of Au(111) by High-Resolution Helium-Atom Diffraction“, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *54*, 2619–2622.
- [92] R. Gerlach, G. Polanski, H. G. Rubahn, „Structural manipulation of ultrathin organic films on metal surfaces: the case of decane thiol/Au(111)“, *Appl. Phys. A* **1997**, *65*, 375–377.
- [93] N. Camillone, P. Eisenberger, T. Y. B. Leung, P. Schwartz, G. Scoles, G. E. Poirier, M. J. Tarlov, „New monolayer phases of *n*-alkane thiols self-assembled on Au(111): Preparation, surface characterization, and imaging“, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 11031–11036.
- [94] P. Maksymovych, D. B. Dougherty, „Molecular self-assembly guided by surface reconstruction: CH<sub>3</sub>SH monolayer on the Au(111) surface“, *Surf. Sci.* **2008**, *602*, 2017–2024.
- [95] G. H. Yang, G. Y. Liu, „New Insights for Self-Assembled Monolayers of Organothiols on Au(111) Revealed by Scanning Tunneling Microscopy“, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8746–8759.

- [96] Y. Wang, N. S. Hush, J. R. Reimers, „Simulation of the Au(111) ( $22\times\sqrt{3}$ ) Surface Reconstruction“, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 233416/1–233416/4.
- [97] Y. Wang, N. S. Hush, J. R. Reimers, „Formation of Gold-Methanethiyl Self-Assembled Monolayers“, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14532–14533.
- [98] E. V. Iski, A. D. Jewell, H. L. Tierney, G. Kyriakou, E. C. H. Sykes, „Controllable restructuring of a metal substrate: Tuning the surface morphology of gold“, *Surface Science* **2012**, *606*, 536–541.
- [99] G. Hähner, C. Wöll, M. Buck, M. Grunze, „Investigation of Intermediate Steps in the Self-Assembly of *n*-Alkanethiols on Gold Surfaces by Soft X-ray Spectroscopy“, *Langmuir* **1993**, *9*, 1955–1958.
- [100] R. G. Nuzzo, L. H. Dubois, D. L. Allara, „Fundamental Studies of Microscopic Wetting on Organic Surfaces. 1. Formation and Structural Characterization of a Self-Consistent Series of Polyfunctional Organic Monolayers“, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 558–569.
- [101] D. J. Lavrich, S. M. Wetterer, S. L. Bernasek, G. Scoles, „Physisorption and Chemisorption of Alkanethiols and Alkyl Sulfides on Au(111)“, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3456–3465.
- [102] C. A. Alves, E. L. Smith, M. D. Porter, „Atomic Scale Imaging of Alkanethiolate Monolayers at Gold Surfaces with Atomic Force Microscopy“, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1222–1227.
- [103] H. Kondoh, M. Iwasaki, T. Shimada, K. Amemiya, T. Yokoyama, T. Ohta, M. Shimomura, S. Kono, „Adsorption of Thiolates to Singly Coordinated Sites on Au(111) Evidenced by Photoelectron Diffraction.“, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 066102/1–066102/4.
- [104] T. Shimada, H. Kondoh, I. Nakai, M. Nagasaka, R. Yokota, K. Amemiya, T. Ohta, „Structural study of hexanethiolate on Au(111) in the 'striped' phase“, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *406*, 232–236.
- [105] M. Yu, N. Bovet, C. J. Satterley, S. Bengio, K. R. J. Lovelock, P. K. Milligan, R. G. Jones, D. P. Woodruff, V. Dhanak, „True Nature of an Archetypal Self-Assembly System: Mobile Au-Thiolate Species on Au(111)“, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 166102/1–166102/4.

- 
- [106] A. Chaudhuri, D. C. Jackson, T. J. Lertholli, R. G. Jones, T.-L. Lee, B. Detlefs, D. P. Woodruff, „Structural investigation of Au(111)/butylthiolate adsorption phases“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 3229–3238.
- [107] N. Camillone, C. E. D. Chidsey, P. Eisenberger, P. Fenter, J. Li, K. S. Liang, G. Y. Liu, G. Scoles, „Structural defects in self-assembled organic monolayers via combined atomic beam and x-ray diffraction“, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 744–747.
- [108] C. E. D. Chidsey, G. Y. Liu, P. Rowntree, G. Scoles, „Molecular order at the surface of an organic monolayer studied by low-energy helium diffraction“, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 4421–4423.
- [109] J.-P. Bucher, L. Santesson, K. Kern, „Thermal Healing of Self-Assembled Organic Monolayers: Hexane- and Octadecanethiol on Au(111) and Ag(111)“, *Langmuir* **1994**, *10*, 979–983.
- [110] R. Yamada, K. Uosaki, „In Situ Scanning Tunneling Microscopy Observation of the Self-Assembly Process of Alkanethiols on Gold(111) in Solution“, *Langmuir* **1998**, *14*, 855–861.
- [111] Y. L. Qian, G. H. Yang, J. J. Yu, T. A. Jung, G. Y. Liu, „Structures of Annealed Decanethiol Self-Assembled Monolayers on Au(111): An Ultrahigh Vacuum Scanning Tunneling Microscopy Study“, *Langmuir* **2003**, *19*, 6056–6065.
- [112] E. A. Wood, „Vocabulary of Surface Crystallography“, *J. Appl. Phys.* **1964**, *35*, 1306–1312.
- [113] N. Camillone, C. E. D. Chidsey, G. Y. Liu, G. Scoles, „Superlattice structure at the surface of a monolayer of octadecanethiol self-assembled on Au(111)“, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 3503–3511.
- [114] E. Delamarche, B. Michel, C. Gerber, D. Anselmetti, H. J. Guntherodt, H. Wolf, H. Ringsdorf, „Real-Space Observation of Nanoscale Molecular Domains in Self-Assembled Monolayers“, *Langmuir* **1994**, *10*, 2869–2871.
- [115] G. E. Poirier, M. J. Tarlov, „The  $c(4\times 2)$  Superlattice of  $n$ -Alkanethiol Monolayers Self-Assembled on Au(111)“, *Langmuir* **1994**, *10*, 2853–2856.
- [116] H. Kondoh, C. Kodama, H. Sumida, H. Nozoye, „Molecular processes of adsorption and desorption of alkanethiol monolayers on Au(111)“, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 1175–1184.

- [117] R. L. Park, H. H. Madden, „Annealing changes on the (100) surface of palladium and their effect on CO adsorption“, *Surface Science* **1968**, *11*, 188–202.
- [118] R. G. Nuzzo, B. R. Zegarski, L. H. Dubois, „Fundamental Studies of the Chemisorption of Organosulfur Compounds on Au(111) - Implications for Molecular Self-Assembly on Gold Surfaces“, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 733–740.
- [119] L. Strong, G. M. Whitesides, „Structures of Self-assembled Monolayer Films of Organosulfur Compounds Adsorbed on Gold Single-crystals - Electron-diffraction Studies“, *Langmuir* **1988**, *4*, 546–558.
- [120] D. M. Collard, M. A. Fox, „Use of Electroactive Thiols to Study the Formation and Exchange of Alkanethiol Monolayers on Gold“, *Langmuir* **1991**, *7*, 1192–1197.
- [121] A. Ulman, J. E. Eilers, N. Tillman, „Packing and Molecular Orientation of Alkanethiol Monolayers on Gold Surfaces“, *Langmuir* **1989**, *5*, 1147–1152.
- [122] M. A. Bryant, J. E. Pemberton, „Surface Raman-scattering of Self-assembled Monolayers Formed from 1-Alkanethiols - Behavior of Films at Au and Comparison to Films at Ag“, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8284–8293.
- [123] N. Sandhyarani, T. Pradeep, „Characteristics of alkanethiol self assembled monolayers prepared on sputtered gold films: a surface enhanced Raman spectroscopic investigation“, *Vacuum* **1998**, *49*, 279–284.
- [124] T. W. Li, I. Chao, Y. T. Tao, „Relationship Between Packing Structure and Headgroups of Self-Assembled Monolayers on Au(111): Bridging Experimental Observations Through Computer Simulations“, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 2935–2946.
- [125] R. G. Nuzzo, E. M. Korenic, L. H. Dubois, „Studies of the temperature-dependent phase behavior of long chain *n*-alkyl thiol monolayers on gold“, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 767–773.
- [126] L. H. Dubois, B. R. Zegarski, R. G. Nuzzo, „Molecular ordering of organosulfur compounds on Au(111) and Au(100): Adsorption from solution and in ultrahigh vacuum“, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 678–688.

- 
- [127] N. Nishi, D. Hobarra, M. Yamamoto, T. Kakiuchi, „Chain-length-dependent change in the structure of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on Au(111) probed by broad-bandwidth sum frequency generation spectroscopy“, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 1904–1911.
- [128] A. Cossaro et al., „X-ray Diffraction and Computation Yield the Structure of Alkanethiols on Gold(111)“, *Science* **2008**, *321*, 943–946.
- [129] D. Grumelli, L. P. M. D. Leo, C. Bonazzola, V. Zamlynny, E. J. Calvo, R. C. Salvarezza, „Methylene Blue Incorporation into Alkanethiol SAMs on Au(111): Effect of Hydrocarbon Chain Ordering“, *Langmuir* **2010**, *26*, 8226–8232.
- [130] W. Mar, M. L. Klein, „Molecular-Dynamics Study of the Self-Assembled Monolayer Composed of S(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>CH<sub>3</sub> Molecules Using an All-Atoms Model“, *Langmuir* **1994**, *10*, 188–196.
- [131] J. A. M. Sondag-Huethorst, C. Schonenberger, L. G. J. Fokkink, „Formation of Holes in Alkanethiol Monolayers on Gold“, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6826–6834.
- [132] K. Edinger, A. Götzhäuser, K. Demota, C. Wöll, M. Grunze, „Formation of Self-Assembled Monolayers of n-Alkanethiols on Gold - A Scanning Tunneling Microscopy Study on the Modification of Substrate Morphology“, *Langmuir* **1993**, *9*, 4–8.
- [133] G. E. Poirier, M. J. Tarlov, „Molecular Ordering and Gold Migration Observed in Butanethiol Self-Assembled Monolayers Using Scanning-Tunneling-Microscopy“, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10966–10970.
- [134] J. Evans, D. Hoffman, H. Pak, „Desorption from an Immobile Adlayer: Exact One-Dimensional Kinetics“, *Surf. Sci.* **1987**, *192*, 475–490.
- [135] J. Evans, H. Pak, „Desorption from Non-Equilibrium Island-Forming Adlayers“, *Surf. Sci.* **1988**, *199*, 28–42.
- [136] J. Evans, „Relationship Between Disordered c(2×2) Structure and Diffracted Intensity: The 5-Site Filling Model and the Hard-Square Lattice Gas“, *Surf. Sci.* **1989**, *215*, 319–331.
- [137] O. Chailapakul, L. Sun, C. J. Xu, R. M. Crooks, „Interactions between Organized, Surface-Confined Monolayers and Vapor-Phase Probe Molecules: 7. Comparison of Self-Assembling n-Alkanethiol Monolayers Deposited on Gold from Liquid and Vapor-Phases“, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12459–12467.

- [138] N. A. Kautz, S. A. Kandel, „Alkanethiol Monolayers Contain Gold Adatoms, and Adatom Coverage is Independent of Chain Length“, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19286–19291.
- [139] L. M. Molina, B. Hammer, „Theoretical study of thiol-induced reconstructions on the Au(111) surface“, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *360*, 264–271.
- [140] P. Maksymovych, D. C. Sorescu, J. T. Yates Jr., „Gold-Adatom-Mediated Bonding in Self-Assembled Short-Chain Alkanethiolate Species on the Au(111) Surface“, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 146103/1–146103/4.
- [141] H. Grönbeck, H. Häkkinen, „Polymerization at the Alkylthiolate-Au(111) Interface“, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 3325–3327.
- [142] D. C. Sheppard, G. S. Parkinson, A. Hentz, A. J. Window, P. D. Quinn, D. P. Woodruff, P. Bailey, T. C. Q. Noakes, „Medium energy ion scattering investigation of methylthiolate-induced modification of the Au(111) surface“, *Surf. Sci.* **2011**, *605*, 138–145.
- [143] S. Clair, Y. Kim, M. Kawai, „Coverage-Dependent Formation of Chiral Ethylthiolate-Au Complexes on Au(111)“, *Langmuir* **2011**, *27*, 627–629.
- [144] Y. Morikawa, T. Hayashi, C. C. Liew, H. Nozoye, „First-principles theoretical study of alkylthiolate adsorption on Au(111)“, *Surf. Sci.* **2002**, *507*, 46–50.
- [145] L. Ramin, A. Jabbarzadeh, „Odd-Even Effect on the Structure, Stability, and Phase Transition of Alkanethiol Self-Assembled Monolayers“, *Langmuir* **2011**, *27*, 9748–9759.
- [146] O. Voznyy, J. J. Dubowski, J. T. Yates Jr., P. Maksymovych, „The Role of Gold Adatoms and Stereochemistry in Self-Assembly of Methylthiolate on Au(111)“, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12989–12993.
- [147] N. Camillone, T. Y. B. Leung, P. Schwartz, P. Eisenberger, G. Scoles, „Chain Length Dependence of the Striped Phases of Alkanethiol Monolayers Self-Assembled on Au(111): An Atomic Beam Diffraction Study“, *Langmuir* **1996**, *12*, 2737–2746.
- [148] H. J. Himmel, C. Wöll, R. Gerlach, G. Polanski, H. G. Rubahn, „Structure of Heptanethiolate Monolayers on Au(111): Adsorption from Solution vs Vapor Deposition“, *Langmuir* **1997**, *13*, 602–605.

- [149] H. J. Himmel, A. Terfort, C. Wöll, „Fabrication of a Carboxyl-Terminated Organic Surface with Self-Assembly of Functionalized Terphenylthiols: The Importance of Hydrogen Bond Formation“, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12069–12074.
- [150] P. Maksymovych, J. T. Yates Jr., „Au Adatoms in Self-Assembly of Benzenethiol on the Au(111) Surface“, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7518–7519.
- [151] C. M. Whelan, C. J. Barnes, C. G. H. Walker, N. M. D. Brown, „Benzenethiol adsorption on Au(111) studied by synchrotron ARUPS, HREELS and XPS“, *Surf. Sci.* **1999**, *425*, 195–211.
- [152] C. M. Whelan, M. R. Smyth, C. J. Barnes, „HREELS, XPS, and Electrochemical Study of Benzenethiol Adsorption on Au(111)“, *Langmuir* **1999**, *15*, 116–126.
- [153] Y. T. Tao, C. C. Wu, J. Y. Eu, W. L. Lin, K. C. Wu, C. H. Chen, „Structure evolution of aromatic-derivatized thiol monolayers on evaporated gold“, *Langmuir* **1997**, *13*, 4018–4023.
- [154] S. Frey, V. Stadler, K. Heister, W. Eck, M. Zharnikov, M. Grunze, B. Zeysing, A. Terfort, „Structure of Thioaromatic Self-Assembled Monolayers on Gold and Silver“, *Langmuir* **2001**, *17*, 2408–2415.
- [155] A. Shaporenko, A. Terfort, M. Grunze, M. Zharnikov, „A detailed analysis of the photoemission spectra of basic thioaromatic monolayers on noble metal substrates“, *J. Electron Spec. Rel. Phenom.* **2006**, *151*, 45–51.
- [156] E. Sabatani, J. Cohenboulakia, M. Breuning, I. Rubinstein, „Thioaromatic Monolayers on Gold - A New Family of Self-Assembling Monolayers“, *Langmuir* **1993**, *9*, 2974–2981.
- [157] T. Y. B. Leung, P. Schwartz, G. Scoles, F. Schreiber, A. Ulman, „Structure and growth of 4-methyl-4'-mercaptobiphenyl monolayers on Au(111): a surface diffraction study“, *Surf. Sci.* **2000**, *458*, 34–52.
- [158] L. Duan, S. J. Garrett, „An Investigation of Rigid *p*-Methylterphenyl Thiol Self-Assembled Monolayers on Au(111) Using Reflection-Absorption Infrared Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy“, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9812–9816.

- [159] F. P. Cometto, P. Paredes-Olivera, V. A. Macagno, E. M. Patrio, „Density Functional Theory Study of the Adsorption of Alkanethiols on Cu(111), Ag(111), and Au(111) in the Low and High Coverage Regimes“, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 21737–21748.
- [160] P. Maksymovych, D. C. Sorescu, J. T. Yates Jr., „Methanethiolate Adsorption Site on Au(111): A Combined STM/DFT Study at the Single-Molecule Level“, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, PMID: 17048940, 21161–21167.
- [161] J. M. Tour, L. Jones, D. L. Pearson, J. J. S. Lamba, T. P. Burgin, G. M. Whitesides, D. L. Allara, A. N. Parikh, S. V. Atre, „Self-Assembled Monolayers and Multilayers of Conjugated Thiols, alpha,omega-Dithiols, and Thioacetyl-Containing Adsorbates - Understanding Attachments between Potential Molecular Wires and Gold Surfaces“, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9529–9534.
- [162] D. G. Matei, H. Muzik, A. Götzhäuser, A. Turchanin, „Structural Investigation of 1,1'-Biphenyl-4-thiol Self-Assembled Monolayers on Au(111) by Scanning Tunneling Microscopy and Low-Energy Electron Diffraction“, *Langmuir* **2012**, *28*, 13905–13911.
- [163] J. F. Kang, A. Ulman, S. Liao, R. Jordan, G. H. Yang, G. Y. Liu, „Self-Assembled Rigid Monolayers of 4'-Substituted-4-mercaptobiphenyls on Gold and Silver Surfaces“, *Langmuir* **2001**, *17*, 95–106.
- [164] C. Fuxen, W. Azzam, R. Arnold, G. Witte, A. Terfort, C. Wöll, „Structural Characterization of Organothiolate Adlayers on Gold: The Case of Rigid, Aromatic Backbones“, *Langmuir* **2001**, *17*, 3689–3695.
- [165] W. Azzam, C. Fuxen, A. Birkner, H. T. Rong, M. Buck, C. Wöll, „Coexistence of different structural phases in thioaromatic monolayers on Au(111)“, *Langmuir* **2003**, *19*, 4958–4968.
- [166] K. Heister, M. Zharnikov, M. Grunze, L. S. O. Johansson, „Adsorption of Alkanethiols and Biphenylthiols on Au and Ag Substrates: A High-Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy Study“, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4058–4061.
- [167] T. Ishida, W. Mizutani, N. Choi, U. Akiba, M. Fujihira, H. Tokumoto, „Structural Effects on Electrical Conduction of Conjugated Molecules Studied by Scanning Tunneling Microscopy“, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11680–11688.

- 
- [168] W. Mizutani, T. Ishida, H. Tokumoto, „Lateral Conduction Model for Intermolecular Interaction of Self-Assembled Monolayers“, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, *38*, 3892–3896.
- [169] T. Ishida, W. M. and. Azehara, F. Sato, N. Choi, U. Akiba, M. Fujihira, H. Tokumoto, „Adsorption Processes of Self-Assembled Monolayers Made from Terphenyl Thiols“, *Langmuir* **2001**, *17*, 7459–7463.
- [170] Q. Jin, J. A. Rodriguez, C. Z. Li, Y. Darici, N. J. Tao, „Self-assembly of aromatic thiols on Au(111)“, *Surf. Sci.* **1999**, *425*, 101–111.
- [171] G. Heimel, L. Romaner, J.-L. Brédas, E. Zojer, „Odd-Even Effects in Self-Assembled Monolayers of  $\omega$ -(Biphenyl-4-yl)alkanethiols: A First-Principles Study“, *Langmuir* **2008**, *24*, 474–482.
- [172] P. Cyganik, M. Buck, T. Strunskus, A. Shaporenko, J. D. E. T. Wilton-Ely, M. Zharnikov, C. Wöll, „Competition as a Design Concept: Polymorphism in Self-Assembled Monolayers of Biphenyl-Based Thiols“, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13868–13878.
- [173] P. Cyganik, M. Buck, J. D. E. T. Wilton-Ely, C. Wöll, „Stress in Self-Assembled Monolayers:  $\omega$ -Biphenyl Alkane Thiols on Au(111)“, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10902–10908.
- [174] A. Shaporenko, M. Brunnbauer, A. Terfort, M. Grunze, M. Zharnikov, „Structural Forces in Self-Assembled Monolayers: Terphenyl-Substituted Alkanethiols on Noble Metal Substrates“, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14462–14469.
- [175] W. Azzam, A. Bashir, A. Terfort, T. Strunskus, C. Wöll, „Combined STM and FTIR characterization of terphenylalkanethiol monolayers on Au(111): Effect of alkyl chain length and deposition temperature“, *Langmuir* **2006**, *22*, 3647–3655.
- [176] W. Azzam, P. Cyganik, G. Witte, M. Buck, C. Wöll, „Pronounced odd-even changes in the molecular arrangement and packing density of biphenyl-based thiol SAMs: A combined STM and LEED study“, *Langmuir* **2003**, *19*, 8262–8270.
- [177] P. Cyganik, M. Buck, „Polymorphism in Biphenyl-Based Self-Assembled Monolayers of Thiols“, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5960–5961.

- [178] L. Kong, F. Chesneau, Z. Zhang, F. Staier, A. Terfort, P. A. Dowben, M. Zharnikov, „Electronic Structure of Aromatic Monomolecular Films: The Effect of Molecular Spacers and Interfacial Dipoles“, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 22422–22428.
- [179] J. Dauselt, J. Zhao, M. Kind, R. Binder, A. Bashir, A. Terfort, M. Zharnikov, „Compensation of the Odd-Even Effects in Aromatic Self-Assembled Monolayers by Nonsymmetric Attachment of the Aromatic Part“, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 2841–2854.
- [180] D. Käfer, G. Witte, P. Cyganik, A. Terfort, C. Wöll, „A Comprehensive Study of Self-Assembled Monolayers of Anthracenethiol on Gold: Solvent Effects, Structure, and Stability“, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1723–1732.
- [181] P. Jiang, A. Nion, A. Marchenko, L. Piot, D. Fichou, „Rotational Polymorphism in 2-Naphthalenethiol SAMs on Au(111)“, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12390–12391.
- [182] L. K. Ista, G. P. Lopez, „Interfacial Tension Analysis of Oligo(ethylene glycol)-Terminated Self-Assembled Monolayers and Their Resistance to Bacterial Attachment“, *Langmuir* **2012**, *28*, 12844–12850.
- [183] Y. Takahashi, H. Tadokoro, „Structural Studies of Polyethers,  $(-(\text{CH}_2)_m\text{-O-})_n$ . X. Crystal Structure of Poly(ethylene oxide)“, *Macromolecules* **1973**, *23*, 672–675.
- [184] C. Pale-Grosdemange, E. S. Simon, K. L. Prime, G. M. Whitesides, „Formation of Self-assembled Monolayers by Chemisorption of Derivatives of Oligo(ethylene glycol) of Structure  $\text{HS}(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{-OH}$  on Gold“, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 12–20.
- [185] D. J. Vanderah, C. W. Meuse, V. Silin, A. L. Plant, „Synthesis and Characterization of Self-Assembled Monolayers of Alkylated 1-Thiahexa(ethylene oxide) Compounds on Gold“, *Langmuir* **1998**, *14*, 6916–6923.
- [186] M. Zwahlen, S. Herrwerth, W. Eck, M. Grunze, G. Hähner, „Conformational Order in Oligo(ethylene glycol)-Terminated Self-Assembled Monolayers on Gold Determined by Soft X-ray Absorption“, *Langmuir* **2003**, *19*, 9305–9310.

- 
- [187] M. Zolk, F. Eisert, J. Pipper, S. Herrwerth, W. Eck, M. Buck, M. Grunze, „Solvation of Oligo(ethylene glycol)-Terminated Self-Assembled Monolayers Studied by Vibrational Sum Frequency Spectroscopy“, *Langmuir* **2000**, *16*, 5849–5852.
- [188] R. Y. Wang, M. Himmelhaus, J. Fick, S. Herrwerth, W. Eck, M. Grunze, „Interaction of self-assembled monolayers of oligo(ethylene glycol)-terminated alkanethiols with water studied by vibrational sum-frequency generation“, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 164702- 1 –164702- 5.
- [189] A. J. Pertsin, M. Grunze, „Computer Simulation of Water near the Surface of Oligo(ethylene glycol)-Terminated Alkanethiol Self-Assembled Monolayers“, *Langmuir* **2000**, *16*, 8829–8841.
- [190] R. L. C. Wang, H. J. Kreuzer, M. Grunze, „Molecular Conformation and Solvation of Oligo(ethylene glycol)-Terminated Self-Assembled Monolayers and Their Resistance to Protein Adsorption“, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9767–9773.
- [191] R. L. C. Wang, H. J. Kreuzer, M. Grunze, „The interaction of oligo(ethylene oxide) with water : a quantum mechanical study“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 3613–3622.
- [192] R. Valiokas, M. Östblom, S. Svedhem, S. C. T. Svensson, B. Liedberg, „Temperature-Driven Phase Transitions in Oligo(ethylene glycol)-terminated Self-Assembled Monolayers“, *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 7565–7569.
- [193] W. Nowacki, „Die Krystallstruktur von Adamantan (symm. Tri-cyclo-decan)“, *Helv. Chim. Acta* **1945**, *28*, 1233–1242.
- [194] S. Fujii, U. Akiba, M. Fujihira, „Geometry for Self-Assembling of Spherical Hydrocarbon Cages with Methane Thiulates on Au(111)“, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13629–13635.
- [195] J. N. Hohman, M. Kim, B. Schüpbach, M. Kind, J. C. Thomas, A. Terfort, P. S. Weiss, „Dynamic Double Lattice of 1-Adamantaneselenolate Self-Assembled Monolayers on Au(111)“, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19422–19431.
- [196] A. A. Dameron, L. F. Charles, P. S. Weiss, „Structures and Displacement of 1-Adamantanethiol Self-Assembled Monolayers on Au(111)“, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8697–8704.

- [197] T. J. Mullen, A. A. Dameron, P. S. Weiss, „Directed Assembly and Separation of Self-Assembled Monolayers via Electrochemical Processing“, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 14410–14417.
- [198] A. A. Dameron, T. J. Mullen, R. W. Hengstebeck, H. M. Saavedra, P. S. Weiss, „Origins of Displacement in 1-Adamantanethiolate Self-Assembled Monolayers“, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6747–6752.
- [199] V. V. Korolkov, S. Allen, C. J. Roberts, S. J. B. Tendler, „Subsecond Self-Assembled Monolayer Formation“, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 19373–19377.
- [200] M. Kim, J. N. Hohman, E. I. Morin, T. A. Daniel, P. S. Weiss, „Self-Assembled Monolayers of 2-Adamantanethiol on Au(111): Control of Structure and Displacement“, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 3895–3903.
- [201] J. N. Hohman, S. A. Claridge, M. Kim, P. S. Weiss, „Cage molecules for self-assembly“, *Mater. Sci. Eng. R* **2010**, *70*, 188–208.
- [202] T. M. Willey et al., „Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy of Diamondoid Thiol Monolayers on Gold“, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10536–10544.
- [203] T. M. Willey et al., „Determining Orientational Structure of Diamondoid Thiols Attached to Silver Using Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy“, *J. Electron Spec. Relat. Phenom.* **2009**, *172*, 69–77.
- [204] J.-H. Zhou, R.-X. Zhu, L.-W. Shi, T. Zhang, M.-B. Chen, „Molecular Dynamics Simulation of the Self-assembled Monolayers of 1-Adamantanethiolate and Its Derivatives on Au(111) Surfaces“, *Chinese J. Chem.* **2007**, *25*, 1474–1479.
- [205] M. M. Jobbins, A. F. Raigoza, S. A. Kandel, „Adatoms at the Sulfur-Gold Interface in 1-Adamantanethiolate Monolayers, Studied Using Reaction with Hydrogen Atoms and Scanning Tunneling Microscopy“, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 25437–25441.
- [206] H. M. Saavedra, C. M. Barbu, A. A. Dameron, T. J. Mullen, V. H. Crespi, P. S. Weiss, „1-Adamantanethiolate Monolayer Displacement Kinetics Follow a Universal Form“, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10741–10746.
- [207] J. Liu, „Self-assembled Monolayers of Functional Group-terminated Molecules on Gold“, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **2010**.

- [208] J. Liu, O. Shekhah, X. Stammer, H. K. Arslan, B. Liu, B. Schüpbach, A. Terfort, C. Wöll, „Deposition of Metal-Organic Frameworks by Liquid-Phase Epitaxy: The Influence of Substrate Functional Group Density on Film Orientation“, *Materials* **2012**, *5*, 1581–1592.
- [209] I. Langmuir, „The Seventeenth Faraday Lecture - Monolayers on Solids“, *J. Chem. Soc.* **1940**, 511–543.
- [210] J. E. Lennard-Jones, „Processes of Adsorption and Diffusion on Solid Surfaces“, *Faraday Trans.* **1932**, *28*, 333–359.
- [211] G. Ehrlich, „On the Kinetics of Chemisorption“, *The Journal of Physical Chemistry* **1955**, *59*, 473–477.
- [212] S. M. Wetterer, D. J. Lavrich, T. Cummings, S. L. Bernasek, G. Scoles, „Energetics and Kinetics of the Physisorption of Hydrocarbons on Au(111)“, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 9266–9275.
- [213] T. W. Stephens, N. E. De La Rosa, M. Saifullah, S. Yea, V. Choua, A. N. Quaya, W. E. Acree Jr., M. H. Abraham, „Enthalpy of solvation correlations for organic solutes and gases dissolved in 2-propanol, 2-butanol, 2-methyl-1-propanol and ethanol“, *Thermochimica Acta* **2011**, *532*, 214–220.
- [214] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [215] C. D. Bain, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, „Comparison of Self-Assembled Monolayers on Gold: Coadsorption of Thiols and Disulfides“, *Langmuir* **1989**, *5*, 723–727.
- [216] P. Kisiuk, „The Sticking Probabilities of Gases Chemisorbed on the Surfaces of Solids“, *J. Phys. Chem. Sol.* **1957**, *3*, 95–101.
- [217] W. Rudzinski, T. Panczyk, „The Langmuirian Adsorption Kinetics Revised: A Farewell to the XXth Century Theories?“, *Adsorption* **2002**, *8*, 23–34.
- [218] W. Rudzinski, T. Panczyk, „Phenomenological Kinetics of Real Gas-Adsorption-Systems: Isothermal Adsorption“, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **2002**, *27*, 149–204.
- [219] H. Freundlich, „Of the Adsorption of Gases. Section II. Kinetics and Energetics of Gas Adsorption.“, *Faraday Trans.* **1932**, *28*, 195–201.
- [220] G. Halsey, H. S. Taylor, „The Adsorption of Hydrogen on Tungsten Powders“, *J. Chem. Phys.* **1947**, *15*, 624–630.

- [221] R. Sips, „On the Structure of a Catalyst Surface“, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 490–495.
- [222] J. Tóth, „Uniform Interpretation of Gas/Solid Adsorption“, *Adv. Coll. Interface Sci.* **1995**, *55*, 1–239.
- [223] C.-h. Yang, „Statistical Mechanical Study on the Freundlich Isotherm Equation“, *J. Coll. Interface Sci.* **1998**, *208*, 379–387.
- [224] X. Geng, D. M. Zebolsky, „The Stoichiometric Displacement Model and Langmuir and Freundlich Adsorption“, *J. Chem. Ed.* **2002**, *79*, 385–388.
- [225] M. I. Temkin, „Adsorption equilibria and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules“, *Zh. Fiz. Khim. (Russ. J. Phys. Chem.)* **1941**, *15*, 296.
- [226] F. Bensebaa, R. Voicu, L. Huron, T. H. Ellis, E. Kruus, „Kinetics of Formation of Long-Chain *n*-Alkanethiolate Monolayers on Polycrystalline Gold“, *Langmuir* **1997**, *13*, 5335–5340.
- [227] T. Ishida, N. Nishida, S. Tsuneda, M. Hara, H. Sasabe, W. Knoll, „Alkyl Chain Length Effect on Growth Kinetics of *n*-Alkanethiol Self-Assembled Monolayers on Gold Studied by X-Ray Photoelectron Spectroscopy“, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2** **1996**, *35*, L1710–L1713.
- [228] K. A. Peterlinz, R. Georgiadis, „In Situ Kinetics of Self-Assembly by Surface Plasmon Resonance Spectroscopy“, *Langmuir* **1996**, *12*, 4731–4740.
- [229] I. I. Rzeźnicka, J. Lee, P. Maksymovych, J. T. Yates, „Nondissociative Chemisorption of Short Chain Alkanethiols on Au(111)“, *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, PMID: 16853029, 15992–15996.
- [230] C. Kartusch, J. A. van Bokhoven, „Hydrogenation over gold catalysts: The interaction of gold with hydrogen“, *Gold Bulletin* **2009**, *42*, 343–348.
- [231] L. T. Cai, Y. X. Yao, J. P. Yang, D. W. Price, J. M. Tour, „Chemical and Potential-Assisted Assembly of Thiolacetyl-Terminated Oligo(phenylene ethynylene)s on Gold Surfaces“, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2905–2909.
- [232] J. J. Stapleton, P. Harder, T. A. Daniel, M. D. Reinard, Y. X. Yao, D. W. Price, J. M. Tour, D. L. Allara, „Self-assembled oligo(phenylene-ethynylene) molecular electronic switch monolayers on gold: Structures and chemical stability“, *Langmuir* **2003**, *19*, 8245–8255.

- [233] A. Singh, D. H. Dahanayaka, A. Biswas, L. A. Bumm, R. L. Halterman, „Molecularly Ordered Decanethiolate Self-Assembled Monolayers on Au(111) from in Situ Cleaved Decanethioacetate: An NMR and STM Study of the Efficacy of Reagents for Thioacetate Cleavage“, *Langmuir* **2010**, *26*, 13221–13226.
- [234] C. A. Hacker, J. D. Batteas, J. C. Garno, M. Marquez, C. A. Richter, L. J. Richter, R. D. van Zee, C. D. Zangmeister, „Structural and Chemical Characterization of Monofluoro-Substituted Oligo(phenylene-ethynylene) Thiolate Self-Assembled Monolayers on Gold“, *Langmuir* **2004**, *20*, 6195–6205.
- [235] L. Cheng, J. P. Yang, Y. X. Yao, D. W. Price, S. M. Dirk, J. M. Tour, „Comparative Study of Electrochemically Directed Assembly versus Conventional Self-Assembly of Thioacetyl-Terminated Oligo(phenylene ethynylene)s on Gold and Platinum Surface“, *Langmuir* **2004**, *20*, 1335–1341.
- [236] A. Shaporenko, M. Elbing, A. Baszczyk, C. von Hanisch, M. Mayor, M. Zharnikov, „Self-Assembled Monolayers from Biphenyldithiol Derivatives: Optimization of the Deprotection Procedure and Effect of the Molecular Conformation“, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 4307–4317.
- [237] Y. Kang, D.-J. Won, S. R. Kim, K. Seo, H.-S. Choi, G. Lee, Z. Noh, T. S. Lee, C. Lee, „Self-assembled monolayer of the aromatic thioacetate on the gold surface“, *Mater. Sci. Eng. C* **2004**, *24*, 43–46.
- [238] S. Zhang, G. Leem, T. R. Lee, „Monolayer-Protected Gold Nanoparticles Prepared Using Long-Chain Alkanethioacetates“, *Langmuir* **2009**, *25*, 13855–13860.
- [239] A. Bashir, D. Iqbal, S. M. Jain, K. Barbe, T. Abu-Husein, M. Rohwerder, A. Terfort, M. Zharnikov, „Promoting Effect of Protecting Group on the Structure and Morphology of Self-Assembled Monolayers: Terphenylethanoethioacetate on Au(111)“, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 25352–25363.
- [240] M. Jaccob, G. Rajaraman, F. Totti, „On the kinetics and thermodynamics of S-X (X = H, CH<sub>3</sub>, SCH<sub>3</sub>, COCH<sub>3</sub>, and CN) cleavage in the formation of self-assembled monolayers of alkylthiols on Au(111)“, *Theoret. Chem. Acc.* **2012**, *131*, 1150–1160.
- [241] J. H. Scofield, „Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Sections at 1254 and 1487 eV“, *J. Electron Spec. Relat. Phenom.* **1976**, *8*, 129–137.

- [242] T. Park, H. Kang, I. Choi, H. Chung, E. Ito, M. Hara, J. Noh, „Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers of Octylthioacetates on Au(111) in Catalytic Tetrabutylammonium Cyanide Solution“, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, *30*, 441–444.
- [243] T. Park, H. Kang, Y. Kim, S. Lee, J. Noh, „Direct Adsorption and Molecular Self-Assembly of Octylthioacetates on Au(111) in the Vapor Phase“, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2011**, *32*, 39–40.
- [244] I. Langmuir, „The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum“, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361–1403.
- [245] K. Hu, A. J. Bard, „In Situ Monitoring of Kinetics of Charged Thiol Adsorption on Gold Using an Atomic Force Microscope“, *Langmuir* **1998**, *14*, 4790–4794.
- [246] H. Brunner, T. Vallant, U. Mayer, H. Hoffmann, „Formation of Ultrathin Films at the Solid-Liquid Interface Studied by *In Situ* Ellipsometry“, *J. Colloid Interf. Sci.* **1999**, *212*, 545–552.
- [247] R. F. DeBono, G. D. Loucks, D. D. Manna, U. J. Krull, „Self-assembly of short and long-chain *n*-alkyl thiols onto gold surfaces: A real-time study using surface plasmon resonance techniques“, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 677–688.
- [248] J. Kye, S. Hwang, „*In situ* real time monitoring of kinetics of thiol adsorption on gold based on electrochemical steady-state current“, *Electrochem. Comm.* **2011**, *13*, 1209–1212.
- [249] I. Langmuir, „The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I Solids“, *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 2221–2295.
- [250] P. L. Houston, *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*, 1., Dover Publication Inc., Mineola, New York, **2006**.
- [251] R. Desikan, I. Lee, T. Thundat, „Effect of nanometer surface morphology on surface stress and adsorption kinetics of alkanethiol self-assembled monolayers“, *Ultramicroscopy* **2006**, *106*, 795–799.
- [252] G. A. Campbell, R. Mutharasan, „Monitoring of the Self-Assembled Monolayer of 1-Hexadecanethiol on a Gold Surface at Nanomolar Concentration Using a Piezo-Excited Millimeter-Sized Cantilever Sensor“, *Langmuir* **2005**, *21*, 11568–11573.

- 
- [253] H. A. Biebuyck, C. D. Bian, G. M. Whitesides, „Comparison of Organic Monolayers on Polycrystalline Gold Spontaneously Assembled from Solutions Containing Dialkyl Disulfides or Alkenethiols“, *Langmuir* **1994**, *10*, 1825–1831.
- [254] S. Xu, S. J. N. Cruchon-Dupeyrat, J. C. Garno, G.-Y. Liu, G. K. Jennings, T.-H. Yong, P. E. Laibinis, „In Situ Studies of Thiol Self-Assembly on Gold from Solution Using Atomic Force Microscopy“, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 5002–5012.
- [255] H. Z. Yu, J. W. Zhao, Y. Q. Wang, Z. F. Liu, „Self-Assembling Kinetics of an Azobenzenealkanethiol Monolayer on Gold“, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A* **1997**, *294*, 107–112.
- [256] A. Ulman et al., „Self-Assembled Monolayers of Rigid Thiols.“, *Rev. Molec. Biotechnol.* **2000**, *74*, 175–88.
- [257] R. J. Glauber, „Time-Dependent Statistics of the Ising Model“, *J. Math. Phys.* **1963**, *4*, 294–307.
- [258] L. Tonks, „The Complete Equation of State of One, Two and Three-Dimensional Gases of Hard Elastic Spheres“, *Phys. Rev.* **1936**, *50*, 955–963.
- [259] J. K. Roberts, „The Theory of Adsorption on Square Lattices“, *Nature* **1940**, *146*, 372–374.
- [260] E. Garrone, P. Ugliengo, „Ideal Adsorption on a Lattice with Exclusion of Nearest Neighbors“, *Langmuir* **1992**, *8*, 222–228.
- [261] B. G. Baker, „Configurational Entropy of Adsorption of Large Atoms“, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 2694–2697.
- [262] W. N. Bond, H. O. Puls, „The change of surface tension with time“, *Phil. Mag.* **1937**, *24*, 864–888.
- [263] I. Langmuir, V. J. Schaefer, „Improved Methods of Conditioning Surfaces for Adsorption“, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 1762–1763.
- [264] H. He, Y. Guo, S. Wang, Y. Jiang, „Comparative Study on the Adsorption Processes of Alkanethiol and Alkanedithiol on Gold“, *Surf. Rev. Lett.* **2010**, *17*, 397–403.
- [265] L. L. Rouhana, M. D. Moussallem, J. B. Schlenoff, „Adsorption of Short-Chain Thiols and Disulfides onto Gold under Defined Mass Transport Conditions: Coverage, Kinetics, and Mechanism“, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16080–16091.

- [266] A. Fick, „Über Diffusion“, *Ann. Phys.* **1855**, *170*, 59–86.
- [267] K. Ebert, H. Ederer, *Computeranwendungen in der Chemie*, 2. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1985**, 281 ff.
- [268] P. Drude, „Über Oberflächen. I. Theil“, *Ann. Phys.* **1889**, *272*, 352–560.
- [269] H. Tompkins, *A User's Guide to Ellipsometry*, Academic Press, **1993**.
- [270] G. A. Bootsma, F. Meyer, „Ellipsometry in the Sub-Monolayer Region“, *Surf. Sci.* **1969**, *14*, 52–76.
- [271] P. Drude, „Über Oberflächen. II. Theil“, *Ann. Phys.* **1889**, *272*, 865–897.
- [272] S. D. Brewster, „On the Double Refraction and Polarisation of Light“, *Library of useful knowledge. Natural philosophy.* **1829**, *1*, 10 – 1 – 10 –64.
- [273] *Handbook of Ellipsometry*, (Hrsg.: H. G. Tompkins, E. A. Irene), William Andrew Publishing, **2005**.
- [274] R. H. Muller, „Definitions and Conventions in Ellipsometry“, *Surf. Sci.* **1969**, *16*, 14–33.
- [275] A. Otto, „Eine neue Methode der Anregung nichtstrahlender Oberflächenplasmaschwingungen“, *Phys. Stat. Sol.* **1968**, *26*, K99–K101.
- [276] H. Raether, *Surface Plasmon on Smooth Surfaces and on Gratings*, Springer-Verlag, Berlin, **1988**.
- [277] A. Otto, „Excitation of Nonradiative Surface Plasma Waves in Silver by the Method of Frustrated Total Reflection“, *Z. Physik* **1968**, *216*, 398–410.
- [278] J. Homola, S. S. Yee, G. Gauglitz, „Surface plasmon resonance sensors: review“, *Sensor. Actuat. B* **1999**, *54*, 3–15.
- [279] E. Kretschmann, „Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen“, *Z. Physik* **1971**, *241*, 313–324.
- [280] H. E. de Bruijn, B. S. F. Altenburg, K. R. P. H., J. Greve, „Determination of thickness and dielectric constant of thin transparent dielectric layers using Surface Plasmon Resonance“, *Optics Commun.* **1991**, *82*, 425–432.
- [281] P. Drude, „Zur Elektronentheorie der Metalle“, *Ann. Phys.* **1900**, *306*, 566–613.
- [282] H. A. Lorentz, „Weiterbildung der Maxwellschen Theorie. Elektronentheorie.“, *Enc. Math. Wiss.* **1904**, *5*, 145–288.

- 
- [283] W. Giese, „Grundzüge einer einheitlichen Theorie der Electricitätsleitung“, *Ann. Phys. (Berlin)* **1889**, *273*, 576–609.
- [284] J. J. Thomson, „On the Charge of Electricity Carried by the Ions Produced by Röntgen Rays“, *Phil. Mag.* **1898**, *46*, 528–545.
- [285] J. J. Thomson in *Rapports Présentés aux Congrès International de Physique*, *Bd. 3*, Paris, **1900**, S. 138–151.
- [286] J. J. Thomson, „On the Theory of Electric Conduction through Thin Metallic Films“, *P. Camb. Philos. Soc.* **1901**, *11*, 120–122.
- [287] C. Gerthsen, H. Vogel, *Physik*, 17., Springer -Verlag, Berlin, **1993**.
- [288] A. Matthiessen, C. Vogt, „Ueber den Einfluss der Tempertaur auf die elektrische Leitungsfähigkeit der Legirungen“, *Ann. Phys. Chem. (Leipzig)* **1864**, *122*, 19–78.
- [289] D. S. Campbell, „The Electrical Properties of Single-crystal Metal Films“ in *The Use of Thin Films in Physical Investigations*, (Hrsg.: J. C. Anderson), Academic Press, London, **1966**, S. 299–318.
- [290] A. Sommerfeld, „Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik“, *Z. Physik* **1928**, *47*, 1–32.
- [291] P. A. Tipler, G. Mosca, *Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*, 2., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2007**, S. 1223–1234, 1247, 1248.
- [292] N. F. Mott, H. Jones, *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Clarendon Press, Oxford, **1936**, S. 268.
- [293] A. C. B. Lovell, H. H. Wills, „The Electrical Conductivity of Thin Metallic Films - I - Rubidium on Pyrex Glass Surfaces“, *P. Roy. Soc. Lond. A* **1936**, *157*, 311–330.
- [294] K. L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill Book Co., New York, **1969**, 344 ff.
- [295] V. A. Marsocci, S. S. Shue, „Influence of the Specularity Coefficient of Surface Scattering in the Leonard-Ramey Relations for Metallic Thin Films“, *J. Appl. Phys.* **1971**, *42*, 5047–5050.
- [296] H. E. Bennett, J. M. Bennett, E. J. Ashley, R. J. Motyka, „Verification of the Anomalous-Skin-Effect Theory for Silver in the Infrared“, *Phys. Rev.* **1968**, *165*, 755–764.

- [297] J. Feder, P. Rudolf, P. Wißmann in Proceedings of the 3rd Intern. Conf. on Thin Films, **1975**.
- [298] K. L. Chopra, L. C. Bobb, M. H. Francombe, „Electrical Resistivity of Thin Single-Crystal Gold Films“, *J. Appl. Phys.* **1963**, *34*, 1699–1702.
- [299] K. L. Chopra, L. S. Bobb, „Electrical resistivity studies on polycrystalline and epitaxially grown gold films“, *Acta Metallurgica* **1964**, *12*, 807–811.
- [300] P. M. T. M. van Attekum, P. H. Woerlee, G. C. Verkade, A. A. M. Hoeben, „Influence of grain boundaries and surface Debye temperature on the electrical resistance of thin gold films“, *Phys. Rev. B* **1984**, *29*, 645–651.
- [301] C. A. Neugebauer, M. B. Webb, „Electrical Conduction Mechanism in Ultrathin, Evaporated Metal Films“, *J. Appl. Phys.* **1962**, *33*, 74–82.
- [302] G. Wedler, H. Reichenberger, H. Wenzel, „Beeinflussung des spezifischen Widerstands und der Thermokraft aufgedampfter Nickelfilme durch Kohlenmonoxid- und Wasserstoffadsorption bei 273 K“, *Z. Naturforsch.* **1971**, *26 a*, Hardcopy, 1452–1458.
- [303] M. Hein, D. Schumacher, „Changes of the DC resistivity and the broadband IR reflectivity of thin metal films due to coverage“, *J. Phys. D* **1995**, *28*, 1937–1941.
- [304] P. Shi, P. W. Bohn, „Stable Atom-Scale Junctions on Silicon Fabricated by Kinetically Controlled Electrochemical Deposition and Dissolution“, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1581–1588.
- [305] P. Shi, J. Zhang, H.-Y. Lin, P. W. Bohn, „Effect of Molecular Adsorption on the Electrical Conductance of Single Au Nanowires Fabricated by Electron-Beam Lithography and Focused Ion Beam Etching“, *Small* **2010**, *6*, 2598–2603.
- [306] O. Wiener, „Darstellung gekrümmter Lichtstrahlen und Verwerthung derselben zur Untersuchung von Diffusion und Wärmeleitung“, *Annalen der Physik* **1893**, *17*, 105–149.
- [307] W. Heller, „Remarks on Refractive Index Mixture Rules“, *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 1123–1129.
- [308] A. V. Luikov, *Analytical Heat Diffusion Theory*, 2. Aufl., (Hrsg.: J. P. Hartnett), Academic Press, **1968**.

- 
- [309] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2. Aufl., Clarendon Press, Oxford, **1975**.
- [310] P. Benjamin, C. Weaver, N. F. Mott, „The adhesion of evaporated metal films on glass“, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1961**, *261*, 516–531.
- [311] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 5. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2002**.
- [312] K. Raiber, A. Terfort, C. Benndorf, N. Krings, H. H. Strehblow, „Removal of self-assembled monolayers of alkanethiolates on gold by plasma cleaning“, *Surf. Sci.* **2005**, *595*, 56–63.
- [313] T. Simko, V. Martsovits, J. Bratagne, G. Gousset, „Computer simulations of  $H^+$  and  $H_3^+$  transport parameters in hydrogen drift tubes“, *Phys. Rev. E* **1997**, *56*, 5908–5919.
- [314] S. J. Buckman, A. V. Phelps, „Vibrational excitation of  $D_2$  by low energy electrons“, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 4999–5011.
- [315] R. K. Janev, W. D. Langer, D. E. J. P. K. Evans Jr., *Elementary Processes in Hydrogen-Helium Plasmas*, 1. Aufl., Springer-Verlag, **1987**.
- [316] V. A. Kadetov, „Diagnostics and modeling of an inductively coupled radio frequency discharge in hydrogen“, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **2004**.
- [317] A. Kumar, G. M. Whitesides, „Features of gold having micrometer to centimeter dimensions can be formed through a combination of stamping with an elastomeric stamp and an alkanethiol „ink“ followed by chemical etching“, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 2002–2004.
- [318] A. Kumar, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, „Patterning Self-Assembled Monolayers: Applications in Materials Science“, *Langmuir* **1994**, *10*, 1498–1511.
- [319] J. L. Wilbur, A. Kumar, E. Kim, G. M. Whitesides, „Microfabrication By Microcontact Printing Of Self-Assembled Monolayers“, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 600–604.
- [320] R. J. Jackman, J. L. Wilbur, G. M. Whitesides, „Fabrication of Submicrometer Features on Curved Substrates by Microcontact Printing“, *Science* **1995**, *269*, 664–666.
- [321] Y. N. Xia, G. M. Whitesides, „Soft Lithography“, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1998**, *28*, 153–184.

- [322] Y. Xia, G. M. Whitesides, „Use of controlled reactive spreading of liquid alkanethiol on the surface of gold to modify the size of features produced by micro-contact Printing“, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3274–3275.
- [323] Y. Xia, X.-M. Zhao, E. Kim, G. M. Whitesides, „A Selective Etching Solution for Use with Patterned Self-Assembled Monolayers of Alkanethiolates on Gold“, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2332–2337.
- [324] [http://www.microchem.com/Prod-SU8\\_KMPR.htm](http://www.microchem.com/Prod-SU8_KMPR.htm), **2014**.
- [325] A. del Campo, C. Greiner, „SU-8: a photoresist for high-aspect-ratio and 3D submicron lithography“, *J. Micromech. Microeng.* **2007**, *17*, R81–R95.
- [326] C. Liu, „Recent Developments in Polymer MEMS“, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3783–3790.
- [327] Y. Lin, S. Tanaka, „Ethanol fermentation from biomass resources: current state and prospects.“, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2006**, *69*, 627–642.
- [328] M. Mestres, O. Busto, J. Guasch, „Analysis of organic sulfur compounds in wine aroma“, *J. Chromatogr. A* **2000**, *881*, 569–581.
- [329] K. Barbe, M. Kind, C. Pfeiffer, A. Terfort, „Purification of ethanol for highly sensitive self-assembly experiments“, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2014**, *5*, 1254–1260.
- [330] C. D. Bain, G. M. Whitesides, „Formation of Monolayers by the Coadsorption of Thiols on Gold: Variation in the Length of the Alkyl Chain“, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7164–7175.
- [331] T. J. Mullen, A. A. Dameron, H. M. Saavedra, M. E. Williams, P. S. Weiss, „Dynamics of Solution Displacement in 1-Adamantanethiolate Self-Assembled Monolayers“, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6740–6746.
- [332] A. Corma, H. Garcia, „Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions“, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *27*, 2096–2126.
- [333] T. Winkler, „Untersuchungen zur Wechselwirkung von Biomolekülen mit selbst-anordnenden Monoschichten“, Dissertation, Universität Hamburg, **2008**.
- [334] M. Brunnbauer, „Röntgenstabilität und Struktur von Monolagen aliphatischer und araliphatischer Thiole auf Münzmetallen: eine Synchrotronstudie“, Dissertation, Universität Hamburg, **2003**.

- 
- [335] J. Dauselt, Diplomarbeit, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2010**.
- [336] T. Weber, „Untersuchung des Chemisorptionsverhaltens verschiedener Systeme an Goldoberflächen“, Bachelorarbeit, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2009**.
- [337] B. Schüpbach, „Synthese von Arylalkanthiolen zur Darstellung gezielt funktionalisierter Oberflächen“, Dissertation, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2011**.
- [338] Quarzglas für die Optik – Daten und Eigenschaften, Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG, **24.10.2014**, [http://heraeus-quarzglas.de/media/webmedia\\_local/downloads/broschren\\_mo/DatenundEigenschaften\\_QuarzglasfuereOptik.pdf](http://heraeus-quarzglas.de/media/webmedia_local/downloads/broschren_mo/DatenundEigenschaften_QuarzglasfuereOptik.pdf).
- [339] P. E. Ciddor, „Refractive index of air: new equations for the visible and near infrared“, *Appl. Opt.* **1996**, *35*, 1566–1573.
- [340] T. Tominaga, S. Matsumoto, „Diffusion of Polar and Nonpolar Molecules in Water and Ethanol“, *B. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 533–537.
- [341] J. Rheims, J. Köser, T. Wriedt, „Refractive-index measurements in the near-IR using an Abbe refractometer“, *Measurement Sci. Technol.* **1997**, *8*, 601–605.
- [342] H. El-Kashef, „The necessary requirements imposed on polar dielectric laser dye solvents“, *Physica B: Condensed Matter* **2000**, *279*, 295–301.
- [343] C. Cruickshank Miller, „The Stokes-Einstein law for diffusion in solution“, *Proc. Roy. Soc. Lon. A* **1924**, *106*, 724–749.
- [344] H. Stetter, M. Krause, W.-D. Last, „Über Verbindungen mit Urotropin-Struktur, XLIII. Neue Möglichkeiten der Direktsubstitution am Adamantan“, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 3357.
- [345] H. E. de Bruijn, R. P. H. Kooyman, J. Greve, „Determination of Dielectric Permittivity and Thickness of a Metal Layer from a Surface Plasmon Resonance Experiment“, *Appl. Opt.* **1990**, *29*, 1974–1978.
- [346] P. R. Cooper, „Refractive-Index Measurements of Liquids Used in Conjunction with Optical Fibers“, *Appl. Opt.* **1983**, *22*, 3070–3072.
- [347] S. Kedenburg, M. Vieweg, T. Gissibl, H. Giessen, „Linear refractive index and absorption measurements of nonlinear optical liquids in the visible and near-infrared spectral region“, *Opt. Mater. Express* **2012**, *2*, 1588–1611.

- [348] M. Frenzel, „Überprüfung der Gültigkeit des Fuchs-Sondheimer-Modells mit der ex situ-Methode“, Praktikumsbericht, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2012**.
- [349] R. Brilmayer, „Untersuchung des Einflusses der Struktur Adsorbierter Thiolate auf das Widerstandsverhalten dünner Goldfilme“, Bachelorarbeit, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2012**.
- [350] K. Barbe, „Kinetik der Bildung von selbst-anordnenden Monoschichten auf Goldoberflächen“, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- [351] Series 3700 System Switch/Multimeter User’s Manual, Keithley Instruments, **2008**.
- [352] M. H. Ali, M. McDermott, „Oxidation of thiols to disulfides with molecular bromine on hydrated silica gel support“, *Tetrahedron Letters* **2002**, *43*, 6271–6273.
- [353] A. Reinhardt, „Überprüfung der Gültigkeit des Fuchs-Sondheimer-Modells bei verschiedenen Adsorbaten“, Bachelorarbeit, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2011**.
- [354] G. Heimel, F. Rissner, E. Zojer, „Modeling the Electronic Properties of  $\pi$ -Conjugated Self-Assembled Monolayers“, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2494–2513.
- [355] A. Schreeb, „Untersuchung der Adsorption von oligoethylenglycol-terminierten Alkanthiolen an Goldoberflächen“, Bachelorarbeit, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2008**.
- [356] S. C. Chang, I. Chao, Y. T. Tao, „Structures of Self-assembled Monolayers of Aromatic-Derivatized Thiols on Evaporated Gold and Silver Surfaces - Implication on Packing Mechanism“, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6792–6805.
- [357] T. Sawaguchi, F. Mizutani, S. Yoshimoto, I. Taniguchi, „Voltammetric and in situ STM studies on self-assembled monolayers of 4-mercaptopyridine, 2-mercaptopyridine and thiophenol on Au(111) electrodes“, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2861–2867.
- [358] G. M. Rangger, L. Romaner, O. T. Hofmann, G. Heimel, M. G. Ramsey, E. Zojer, „Analysis of Bonding between Conjugated Organic Molecules and Noble Metal Surfaces Using Orbital Overlap Populations“, *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 3481–3489.

- [359] F. Bourdeaux, Praktikumsbericht, Goethe-Universität Frankfurt am Main, **2012**.
- [360] C. Fuxen, „Adsorption, Struktur und Desorption von Organothiolen auf Goldsubstraten“, Dissertation, Universität Bochum, **2001**.
- [361] J. Skopp, „Derivation of the Freundlich Adsorption Isotherm from Kinetics“, *J. Chem. Ed.* **2009**, *86*, 1341–1343.