

Elektrochemischer Nachweis von Phasenübergängen in selbstaggregierten Monoschichten**

Antonella Badia, Roberta Back und R. Bruce Lennox*

Selbstaggregierte Monoschichten (SAMs) aus *n*-Alkanthiolen (RSH) auf Metallen wurden als Modelle für organische Oberflächen und zur gezielten Beeinflussung der Eigenschaften von Metalloberflächen genutzt^[1]. SAMs können unter einfachen Bedingungen hergestellt werden. Die starke Wechselwirkung zwischen der Metalloberfläche (Au, Pt, Ag, Cu, Hg usw.) und den Schwefelatomen führt zu einem Monoschichtfilm, der gegenüber Desorption ausreichend stabil ist, so daß spektroskopische, Streu- und elektrochemische Experimente mit einem Minimum an Vorkehrungen durchgeführt werden können^[1]. FT-IR-Studien und Beugungsexperimente unter streifendem Einfall der Strahlung an einer typischen *n*-C₁₈H₃₇S-Monoschicht auf einer Au(111)-Fläche ergaben, daß die Beschichtung molekular geordnet vorliegt^[2, 3].

Die Thermodynamik des SAM-Films und besonders die Beschaffenheit der Filmphasen konnten bisher nicht detailliert beschrieben werden. Durch Röntgenbeugung konnten allerdings Phasenübergänge zwischen zweidimensionalen Strukturen der SAMs festgestellt werden^[4]. SAM-Filme weisen demnach tatsächlich wie Langmuir- und Langmuir-Blodgett-Filme ein komplexes Phasenverhalten auf^[5]. Die Ergebnisse von Kontaktwinkel-Benetzungsbefragungen deuten auf Umordnungen in RS-Monoschichten auf Au-Oberflächen hin^[6]; allerdings wurden durch FT-IR-Studien bei unterschiedlichen Temperaturen nur graduelle Änderungen ohne Diskontinuitäten, wie man sie für Prozesse erster Ordnung erwarten muß, festgestellt^[7]. Wir haben die Phaseigenschaften von SAMs anhand des Elektronentransfers zwischen einer wasserlöslichen Redoxspezies und einer RSH-modifizierten Au-Elektrode (Kathode) als Sonde zur Untersuchung der Monoschicht-Filmstruktur bestimmt und dabei festgestellt, daß Phasenübergänge in der Tat stattfinden und daß die Art der Filmpräparation hierauf einen wesentlichen Einfluß hat.

Die elektrochemischen Thermogramme der RS-Au-Elektroden (R = *n*-C₁₆H₃₃ bis *n*-C₂₀H₄₁) wurden für Temperaturen zwischen 10 und 65 °C erhalten. Sie weisen auffallende Unstetigkeiten auf, wenn die Elektroden nach gegenüber herkömmlichen Verfahren geänderten Vorschriften beschichtet wurden^[1, 8]. So wurden polykristalline Au-Elektroden längere Zeit (Tage bis Wochen) bei (23 ± 2) °C in Thiollösungen getaucht. In herkömmlichen Vorschriften sind in der Regel kürzere Beschichtungszeiten (Minuten bis Stunden), mehrere Heiz- und Tempervorgänge, das Eintauchen in Thiollösung nach jedem Experiment oder Detergentienzusätze zur Thiollösung angegeben^[9].

Besonders interessant ist, daß durch RS-Monoschichten die Geschwindigkeit des Elektronentransfers zwischen einem wasserlöslichen Redoxpaar und der Metallelektrode gesenkt werden kann^[2c, 9a–c, 10]. Der Mechanismus des Elektronentransfers durch die Monoschicht wurde an mehreren löslichen oder monoschichtgebundenen Redoxpaaren mit unterschiedlichen

elektrochemischen Methoden untersucht^[2c, 9–11]. Unsere Elektroden wurden durch die Beschichtung völlig blockiert, so daß die Kapazität verringert und die [Fe(CN)₆]^{3–}-Reduktionsströme im Vergleich zu denen an nackten Au-Elektroden stark erniedrigt sind sowie charakteristische Signale, die auf Löcher oder freie Flächen in den Filmen hinweisen, in den Cyclovoltammogrammen fehlen.

Die bei konstanter Überspannung gemessene Temperaturabhängigkeit des Cyanoferrat-Reduktionsstroms ist für eine repräsentative C₁₈H₃₇S-Au-Elektrode in Abbildung 1 dargestellt.

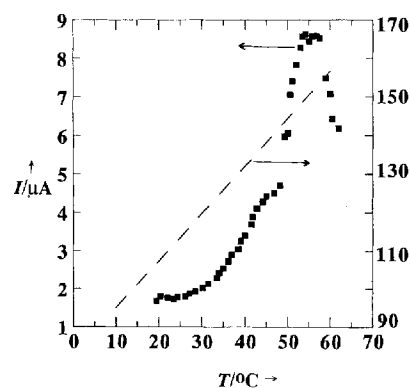


Abb. 1. Elektrochemische Thermogramme (Auftragung Strom *I* gegen Temperatur *T*) für die [Fe(CN)₆]^{3–}-Reduktion an unbeschichteten Au- (gestrichelte Linie) und C₁₈H₃₇S-Au-Elektroden (■), erhalten durch Cyclovoltammetrie (0.020 M K₄[Fe(CN)₆], 0.1 M KBr, Vorschubgeschwindigkeit *v* = 20 mVs^{–1}), temperaturkorrigierte Überspannung *η* = –250 mV.

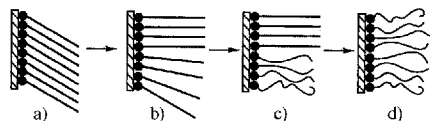
Die Reduktion von [Fe(CN)₆]^{3–} an einer sauberen, nackten Elektrode nimmt mit steigender Temperatur stetig zu (Abb. 1, gestrichelte Linie), wie es für einen aktivierten Prozeß erwartet wird^[12]. Mit modifizierten Au-Elektroden wurden für jede untersuchte Kettenlänge ausgeprägte Strommaxima erhalten. Außer bei der C₁₉H₃₉SH-modifizierten Elektrode weisen die Kurven eine Schulter auf der Tieftemperaturseite des Maximums auf. Offensichtlich spiegeln diese deutlichen Stromänderungen eine temperaturinduzierte Modifizierung der SAM als Elektronentransfer-Barriere wider. Nach früheren Studien ist ein Elektronen-Tunnelmechanismus bei vollständig blockierenden RS-Monoschichten auf Au-Oberflächen geschwindigkeitsbestimmend^[1d, 9a, b, 10d, c, 11f]; einige Befunde lassen sich allerdings auch mit einem Permeationsmechanismus erklären^[9a, 10a, b, e, g, 13]. Beispielsweise sollte der Strom, der ausschließlich auf einen Tunnelmechanismus über die Bindungen zurückzuführen ist, entweder temperaturunabhängig sein oder mit steigender Temperatur zunehmen, wenn für den Elektronentransfer eine Aktivierungsenergie erforderlich ist^[12a]. Der Strom, der nur von der Permeation des Redoxpaars in die Monoschicht herrührt, sollte dagegen auf komplizierte Weise von der Temperatur abhängen, da er von der Filmstruktur, der Verteilung des Redoxpaares zwischen Solvens und Monoschicht, der Diffusion des Redoxpaares in der Monoschicht und Grenzschichtwiderständen beeinflusst wird. Der Kurvenverlauf in Abbildung 1 stimmt eindeutig nicht mit einem Tunnelvorgang überein, sondern qualitativ mit einem komplexen Permeationsprozeß.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen an mit längeren Beschichtungszeiten präparierten SAMs ergaben verblüffende Parallelen zur temperaturabhängigen Permeabilität von Phosphatidylcholin-Vesikeln für Na⁺, K⁺ und H₂O^[14]. Derartige Lipid-Vesikel wurden ausführlich mit kalorimetrischen und spektroskopischen Methoden charakterisiert, und man kennt

[*] Prof. R. B. Lennox, A. Badia
Department of Chemistry, McGill University
801 Sherbrooke Street West, Montreal, Quebec H3A 2K6 (Kanada)
Telefax: Int. + 514/398-3797
Dr. R. Back
Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz

[**] Diese Arbeit wurde vom kanadischen Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) gefördert.

hier eine Reihe von Phasenumwandlungen. Die beiden wichtigsten sind ein Gel→Flüssigkristall-Übergang (bei $T = T_m$) und ein Übergang zwischen einer Struktur mit gekippt angeordneten und einer mit aufgerichteten Alkylketten (untilting; bei $T = T_p$), der zu einer Wellung der Vesikeloberfläche führt^[15]. Abhängig von der Alkylkettenlänge findet dieser untilting-Übergang 3–6 °C unterhalb von T_m statt. Bei $T_m \pm 5$ °C ist die Permeabilität der Membran stark erhöht^[14]. Die hohen Ströme sind auf vorübergehende Fehlorderungen oder Korngrenzen zwischen Gelbereichen und Flüssigkristallphasen zurückzuführen. Diese Grenzen sind niederenergetische Barrieren für die Diffusion von Ionen und Lösungsmittelmolekülen durch die Membran. Diese experimentell abgeleitete Beschreibung wird durch theoretische Untersuchungen gestützt^[16]. Die Strommaxima sind danach die Folge einer erleichterten Diffusion in Bereichen der Monoschicht, in denen Phasengrenzen zwischen Domänen mit geordneten und solchen mit ungeordneten Alkylketten auftreten (Schema 1). Bemerkenswerterweise gibt es keine Hinweise auf einen Elektronentunnel in den gut untersuchten Lipid-Vesikeln; Permeationsvorgänge sind also in der Tat die Ursache für die Ströme^[17].



Schema 1. Schematische Darstellung der Phasenübergänge bei SAMs. a) Dicht gepackte, gekippte, b) gekippte neben aufgerichteten, c) aufgerichtete neben verknäulten sowie d) verknäulte Alkylketten.

Die Temperaturen, bei denen Strommaxima und -schultern, T_m^e bzw. T_p^e , in den elektrochemischen Thermogrammen auftreten, korrelieren mit kalorimetrisch gemessenen T_m -Werten von Di-*n*-acylphosphatidylcholin entsprechend Kettenlänge (Abb. 2A)^[15], da durch die Au-Oberfläche die Packungskonfigurationen und -dichten der Alkylketten in beiden Fällen sehr ähnlich sind. Durch Abscheidung von Pb^{100} bei Unterspannung wurde festgestellt, daß die Oberflächen unserer Au-Elektroden zu 70 % aus Au(110)- und zu 30 % aus Au(111)-Flächen bestehen, so daß zwei Acylketten 46.9 bzw. 43.5 Å² beanspruchen^[3c]. Di-*n*-acylphosphatidylcholin-Moleküle besetzen in kondensierter Phase 43–48 Å²^[15]. Sowohl die Phosphatidylcholin-Kopfgruppen als auch das Au-Gitter haben den Zweck, eine definierte Packungsdichte der Alkylketten zu erzwingen. Die Ketten einer RS-Monoschicht auf einer Au(100)-Fläche haben eine 18 % größere Oberflächen-Packungsdichte^[3c]. Da Phosphatidylethanolamin-Lipide dichter gepackt sind und größere Werte für T_m als Phosphatidylcholine aufweisen, erwarten wir von einer RS-Monoschicht auf einer Au(100)-Fläche größere T_m -Werte als die in Abbildung 2 gezeigten.

T_p^e korreliert ebenfalls mit T_p für Phosphatidylcholine, beträgt aber nur ca. 70 % dieser Werte (Abb. 2B), da die Kopfgruppen in den SAMs möglicherweise in Positionen fixiert sind, in denen durch die Au-S-Bindung eine vertikale Bewegung der Alkylketten verhindert wird, wie sie für einen Aufrichtvorgang stabilisierende Wellung der Membranoberfläche erforderlich ist. Das Strommaximum bei T_p^e ist die Folge einer erhöhten Permeabilität entlang der Grenzen zwischen gekippten (tilt) und nichtgekippten (untilt) Alkylketten in der Monoschicht.

Eine thermisch induzierte Veränderung in RS-Monoschichten auf Au-Flächen hängt von zwei Bedingungen ab. Erstens können nur nach längerer Beschichtungszeit (Tage bis Wochen) in monoschichtbildenden Lösungen die in Abbildung 1 gezeigten Eigenschaften auftreten: Die Ketten werden offenbar nur

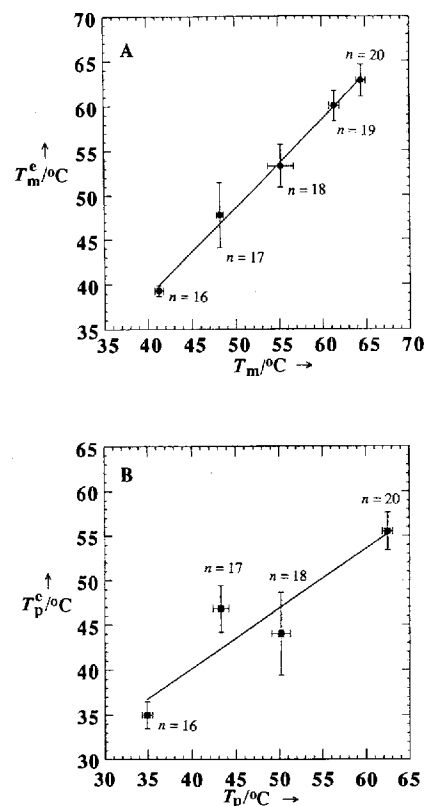


Abb. 2. A) Beziehung zwischen den Temperaturen T_m^e elektrochemisch bestimmter Übergänge für $C_nH_{2n+1}S/Au$ ($n = 16$ – 20) und denen (T_m) mit DSC gemessener Gel→Flüssigkristall-Phasenübergänge von Di-*n*-acylphosphatidylcholinen. Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichungen [15]. Steigung 1.0, Korrelationskoeffizient $r = 0.998$. B) Temperatur des vorgelagerten Übergangs in den elektrochemischen Thermogrammen der modifizierten Elektroden (T_p^e), aufgetragen gegen die des vorgelagerten Übergangs bei Phosphatidylcholinen (T_p). Für die $C_{19}H_{39}S$ -Au-Elektrode wurde wie für das $C_{19}H_{39}$ -Phospholipid kein vorgelagerter Übergang festgestellt [15]. Steigung 0.67, Korrelationskoeffizient $r = 0.920$.

sehr langsam geordnet^[14, 18], was von der RSH-unterstützten Bildung geordneter Au-Flächen begleitet sein kann. Die Zerstörung von Au-Oberflächenstrukturen und die Umorganisation von Schwefel-Bindungsstellen auf der Au-Oberfläche sind auch möglich^[19, 20]. Zweitens ist die thermische Vergangenheit der Elektrode wichtig. Die hier beschriebene komplizierte Temperaturabhängigkeit tritt bei vielen ebenso hergestellten und auch bei allen getemperten Elektroden nicht auf. Die Temperaturabhängigkeit der elektrochemischen Eigenschaften dieser Elektroden werden wir an anderer Stelle beschreiben^[21]. Nach den vorläufigen Untersuchungen ist klar, daß in diesen Fällen tatsächlich die Kinetik wichtig ist. Abbildung 3 zeigt das Verhalten einer $C_{16}H_{33}S$ -Au-Elektrode während einer Heiz-Kühl-Heiz-Abfolge. Getemperte Elektroden weisen demnach kein Maximum auf (wie in Abb. 1), es sei denn sie wurden längere Zeit auf ca. 5 °C gekühlt.

SAMs, die unter konventionellen Bedingungen hergestellt und/oder getempert wurden, können also als Ansammlungen ungeordneter Ketten mit Nahordnung betrachtet werden (wie FT-IR-Messungen ergaben); Phasenübergänge können hier wegen unzureichender Fernordnung nicht auftreten. Ordnungs-/Unordnungs-Übergänge wurden interessanterweise durch Moleküldynamik-Simulationen vorhergesagt^[22], und eine Analyse ergab, daß eine Phasendomäne eine Mindestgröße haben muß, damit ein Phasen-Koexistenz-Bereich auftritt^[23, 24].

Die Filmunregelmäßigkeiten, die zu den Ergebnissen der elektrochemischen Thermogramme (Abb. 1) führen, sind eine wesentliche Eigenschaft der SAMs, die unter den hier beschrie-

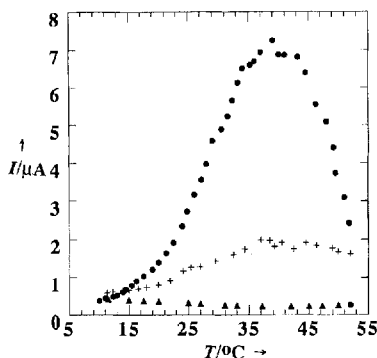


Abb. 3. Elektrochemisches Thermogramm (siehe Legende zu Abb. 1 für die experimentellen Details) einer Heiz-Kühl-Heiz-Abfolge für eine $C_{16}H_{33}S$ -Au-Elektrode. Die Elektrode (bei $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ beschichtet) wurde aufgeheizt (\bullet), dann auf 15°C abgekühlt (\blacktriangle), außerhalb der Elektrolysezelle an der Luft bei ca. 5°C 18 h gelagert und anschließend nochmals aufgeheizt ($+$).

benen experimentellen Bedingungen hergestellt wurden. Sie sind keine schlechtdefinierten pathologischen Defekte, die häufig als Ausreden für eine schlechte Filmqualität herangezogen werden, wie dünne Stellen, Defektregionen infolge von Au-Oberflächen-Defektstrukturen oder Regionen, in denen ein Coadsorbat gehäuft auftritt. Die Stellen erhöhter passiver Diffusion, die zu Maxima wie in den Abbildungen 1 und 2 führen, sind eindeutig thermodynamisch kontrolliert, da sie bei definierten Temperaturen auftreten und nur von der Kettenlänge der adsorbatbildenden Alkanthiole abhängen. Die Korrelation mit dem thermotropen Verhalten von Lipiden läßt vermuten, daß durch die Au-Oberfläche die Gitterparameter und damit auch die Packungsdichte der Beschichtung festgelegt werden. Nach unseren Untersuchungen sind Ordnungs/Unordnungs-Phasenübergänge in SAMs möglich. Es ist daher korrekter, RS-Monoschichten auf einer Au-Oberfläche als Strukturen mit vielfältigen Phaseneigenschaften und mit einer komplexen Reorganisations-Kinetik zu betrachten als diese als defektfreie Kohlenwasserstoff-Beschichtungen anzusehen.

Experimentelles

n-Octadecanethiol ($C_{18}H_{37}SH$; Aldrich, 98%) wurde dreimal aus Ethanol umkristallisiert. *n*-Hexadecanethiol ($C_{16}H_{33}SH$), *n*-Heptadecanethiol ($C_{17}H_{35}SH$), *n*-Nonadecanethiol ($C_{19}H_{39}SH$) und *n*-Eicosandecanethiol ($C_{20}H_{41}SH$) wurden nach Standardvorschriften synthetisiert. Die Reinheit der Verbindungen wurde ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopisch, dünnschichtchromatographisch, massenspektrometrisch (NH_3 , CI) und durch Schmelzpunktbestimmung durch Kalorimetrie mit Differentialabtastung (Differential Scanning Calorimetry, DSC) nachgewiesen. Besonders durch die Schmelzpunktmessungen mit DSC konnten Spuren an homologen Alkylverbindungen entdeckt werden.

Polykristalline Au-Elektroden (0.020 cm^2 geometrische Oberfläche; BAS, West Lafayette, IN) wurden mechanisch (Buchler-Ecomet-II-Polierer) an Mikrofaserstoffpolstern mit Suspensionen von Aluminiumoxid mit abnehmender Teilchengröße (1.0 , 0.3 und $0.05\text{ }\mu\text{m}$) poliert. Die polierten Elektroden wurden im Ultraschallbad (H_2O) behandelt, um Reste von Aluminiumoxid von der Au-Oberfläche zu entfernen, ausgiebig mit H_2O sowie dann mit absolutem Ethanol gespült und anschließend sofort in RSH-Lösungen getaucht. Die Au-Elektroden wurden in 5 mL argon-gesättigten Lösungen des Thiols ($2\text{--}5\text{ mm RSH}$) in Ethanol (Verdünnung, um die Bildung von Thiol-Multischichten zu verhindern) Tage bis Wochen in abgeschmolzenen Glasampullen bei $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ gelagert [25]. Die so RSH-modifizierten Elektroden wurden unmittelbar vor den elektrochemischen Experimenten sorgfältig mit Ethanol und anschließend H_2O gespült.

Die RS-Au-Arbeits-Elektrode wurde in eine entgaste, thermostatisierte (Haake-G-Umlaufbad) 150 mL -Elektrolysezelle gebracht, die 0.1 M KBr-Elektrolyt (Anachemia) und 0.020 M $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (BDH) enthält. Deionisiertes H_2O ($18\text{ m}\Omega\text{ cm}^{-1}$) wurde mit einem Milli-Q-Wassersystem (Millipore) gewonnen. Als Gegenelektrode wurde ein Pt-Draht (Aldrich) verwendet, und alle Potentiale wurden auf das Potential einer Ag/AgCl -Referenzelektrode bezogen (BAS; 3 M NaCl). Die Ströme wurden aus Cyclovoltammogrammen (BAS-100B, elektrochemischer Analysator) bei 20 mVs^{-1} zwischen $+500\text{ mV}$ und -150 mV erhalten. Typische Heizgeschwindigkeiten lagen bei allen Experimenten im Bereich von 0.2 bis $0.3^\circ\text{Cmin}^{-1}$. Der für jede Temperatur erhaltene $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/-4-}$ -Reduktionsstrom wurde aus einem kathodischen Ausschnitt des Cyclovoltammogramms bei einer Überspannung $\eta = -250\text{ mV}$ für $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/-4-}$ bei dieser Temperatur gemessen.

Eingegangen am 1. März,
veränderte Fassung am 20. Juni 1994 [Z 6719]

- [1] a) A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, San Diego, CA, 1991, S. 237–304; b) C. D. Bain, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1989**, *101*, 522–528; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* **1989**, *28*, 506–512; c) G. M. Whitesides, P. E. Laibinis, *Langmuir* **1990**, *6*, 87–96; d) L. H. Dubois, R. G. Nuzzo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1992**, *43*, 437–463, zit. Lit.
- [2] a) R. G. Nuzzo, L. H. Dubois, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 558–569; b) P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, D. L. Allara, Y.-T. Tao, A. N. Parikh, R. G. Nuzzo, *ibid.* **1991**, *113*, 7167–7177; c) M. D. Porter, T. B. Bright, D. L. Allara, C. E. D. Chidsey, *ibid.* **1987**, *109*, 3559–3568.
- [3] a) L. Strong, G. M. Whitesides, *Langmuir* **1988**, *4*, 546–558; b) N. Camillone, C. E. D. Chidsey, G. Liu, T. M. Putvinski, G. Scoles, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 8493–8502; c) N. Camillone, C. E. D. Chidsey, G. Liu, G. Scoles, *ibid.* **1993**, *98*, 3503–3511, 4234–4245; d) C. E. D. Chidsey, G. Liu, P. Rowntree, G. Scoles, *ibid.* **1989**, *91*, 4421–4423.
- [4] P. Fenter, P. Eisenberger, K. S. Liang, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 2447–2450.
- [5] a) S. W. Barton, B. N. Thomas, E. B. Flom, S. A. Rice, B. Lin, J. B. Peng, J. B. Ketterson, P. Dutta, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2257; b) K. Kjaer, J. Als-Nielsen, C. A. Helm, P. Tippmann-Krayer, H. Mohwald, *Thin Solid Films* **1988**, *159*, 17.
- [6] a) A. Ulman, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 298–303; b) S. E. Evans, R. Sharma, A. Ulman, *Langmuir* **1991**, *7*, 156–161.
- [7] a) R. G. Nuzzo, E. M. Korenic, L. H. Dubois, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 767–773; b) L. H. Dubois, B. R. Zegarski, R. G. Nuzzo, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1990**, *54/55*, 1143.
- [8] a) C. D. Bain, E. B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321–335; b) R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *ibid.* **1983**, *105*, 4481–4483.
- [9] a) C. Miller, P. Cuendet, M. Gratzel, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 877–886; b) C. Miller, M. Gratzel, *ibid.* **1991**, *95*, 5225–5233; c) M. A. Fox, D. M. Collard, S. E. Creager, *Langmuir* **1990**, *6*, 1617–1620; d) H. O. Finklea, D. D. Hanshew, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1993**, *347*, 327–340; e) H. O. Finklea, M. S. Ravenscroft, D. A. Snider, *Langmuir* **1993**, *9*, 223–227.
- [10] a) H. O. Finklea, S. Avery, M. Lynch, T. Furtch, *Langmuir* **1987**, *3*, 409–413; b) C. E. D. Chidsey, D. N. Loiacono, *ibid.* **1990**, *6*, 682–691; c) S. E. Creager, L. A. Hockett, G. K. Rowe, *ibid.* **1992**, *8*, 854–861; d) A. M. Becka, C. J. Miller, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2657–2668; e) *ibid.* **1993**, *97*, 6233–6239; f) H. O. Finklea, D. A. Snider, J. Fedyk, E. Sabatini, Y. Gafni, I. Rubinstein, *Langmuir* **1993**, *9*, 3660–3667; g) K. Doblhofer, J. Figura, J.-H. Fuhrhop, *ibid.* **1992**, *8*, 1811–1816.
- [11] a) C. E. D. Chidsey, *Science* **1991**, *251*, 919–922; b) C. E. D. Chidsey, C. R. Bertozzi, T. M. Putvinski, A. M. Mujsee, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4301–4306; c) D. M. Collard, M. A. Fox, *Langmuir* **1991**, *7*, 1192–1197; d) G. K. Rowe, S. E. Creager, *ibid.* **1991**, *7*, 2307–2312; e) J. J. Hickman, D. Ofer, C. Zou, M. S. Wrighton, P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1128–1132; f) H. O. Finklea, D. D. Hanshew, *ibid.* **1992**, *114*, 3173–3181; g) E. Katz, N. Itzhak, I. Willner, *Langmuir* **1993**, *9*, 1392–1396; h) A. J. Black, T. T. Wooster, W. E. Geiger, M. N. Paddon-Row, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7924–7925.
- [12] a) R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, *811*, 265; b) F. Molers, R. Memming, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 475; c) V. Marecek, Z. Samec, J. Weber, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1978**, *94*, 169.
- [13] A. Swietlow, M. Skoog, G. Johansson, *Electroanalysis* **1992**, *4*, 921–928.
- [14] a) D. Papahadjopoulos, K. Jacobson, S. Nir, T. Isac, *Biochim. Biophys. Acta* **1973**, *311*, 33; b) E. Corvera, O. G. Mouritsen, M. A. Singer, M. J. Zuckerman, *ibid.* **1992**, *1107*, 261.
- [15] D. Marsh, *Handbook of Lipid Bilayer Membranes*, CRC, Boca Raton, FL, **1991**, S. 135–150.
- [16] L. Cruzeiro-Hansson, O. G. Mouritsen, *Biochim. Biophys. Acta* **1988**, *944*, 63.
- [17] a) J. N. Robinson, P. J. Cole-Hamilton, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 49–94; b) S. V. Lyman, J. K. Hurst, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 989; c) L. Hammarström, H. Berglund, M. Almgren, *ibid.* **1994**, *98*, 9588–9593.
- [18] a) G. Hahner, C. Woll, M. Buck, M. Grunze, *Langmuir* **1993**, *9*, 1955–1958; b) C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321.
- [19] K. Edinger, A. Golzhauser, K. Demota, C. Woll, M. Grunze, *Langmuir* **1993**, *9*, 4–8.
- [20] H. Sellers, A. Ulman, Y. Shnidman, J. E. Eilers, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9389–9401.
- [21] A. Badia, R. Back, R. B. Lennox, unveröffentlicht.
- [22] a) J. Hautman, M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 7483–7492; b) W. Mar, M. L. Klein, *Langmuir* **1994**, *10*, 188–196.
- [23] J. I. Siepmann, I. R. McDonald, *Langmuir* **1993**, *9*, 2351–2355.
- [24] Unter Hochvakuumbedingungen wurde durch Tempern ein geordneter Zustand erreicht [4]. Die Gründe dafür verstehen wir derzeit noch nicht, doch dürfte eine Rolle spielen, daß sich diese Versuchsbedingungen und unsere deutlich unterscheiden (Vakuum bzw. wäßriger Elektrolyt).
- [25] Y.-T. Kim, R. L. McCarley, A. J. Bard, *Langmuir* **1993**, *9*, 1941–1944.