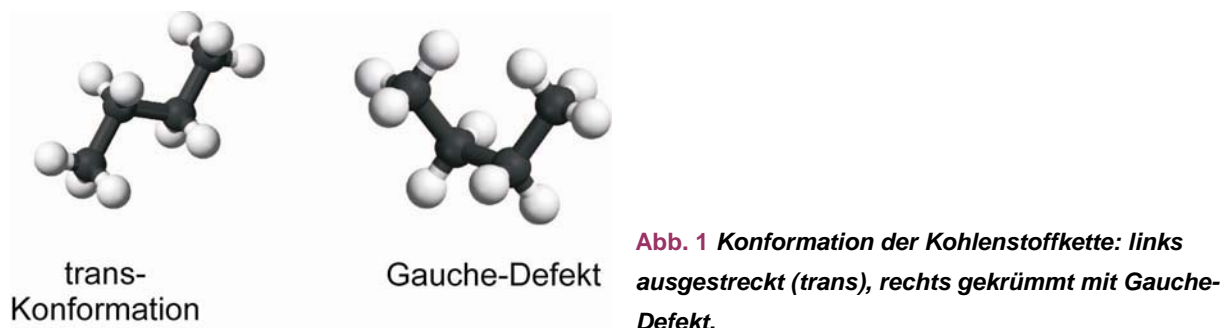


Von den spektroskopischen Daten zur Konformation der Kohlenwasserstoffketten

RÜDIGER SCHEU | SYLVIE ROKE

Dieses Dokument ist eine Ergänzung zum Artikel „Eingeseift vom falschen Modell“ über die Physik von Nanoemulsionen in **Physik in unserer Zeit**, 42. Jahrgang 2011, Nr. 3, S. 137.

Resonante Summenfrequenzspektroskopie enthält Informationen über die lokale Symmetrie der an der Tröpfchenoberfläche liegenden Tensid-Moleküle. In unserem Fall ist das Tensid Natriumdodecylsulfat (SDS), die Ölphase besteht aus N-Hexadecan (C_{16}). Beide Moleküle bestehen aus Kohlenwasserstoffketten und enthalten Methylengruppen. Für uns war nun die Frage interessant, in welchem Zustand die SDS-Moleküle an den Tröpfchenoberflächen vorliegen.



Schaut man sich die Kohlenstoffketten der SDS- und der C_{16} -Moleküle mit ihren Methylengruppen an, so liegt bei völliger Ausstreckung eine sogenannte Trans-Konformation vor (Abbildung 1 links). Dies minimiert bei einem isolierten Molekül die Energie. In der Trans-Konformation liegen zwei benachbarte Methylengruppen daher immer punktsymmetrisch zueinander, wobei die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung das Zentrum der Inversionssymmetrie ist. Bei nichtlinearer Wechselwirkung mit dem eingestrahnten Laserlicht führt dies wie im Artikel im Heft diskutiert zu einer Phasenverschiebung der induzierten nichtlinearen Polarisation um 180° . Es wird daher also bei gerader Anzahl von Methylengruppen keine Summenfrequenzstrahlung mit deren Signatur ins Fernfeld abgestrahlt.

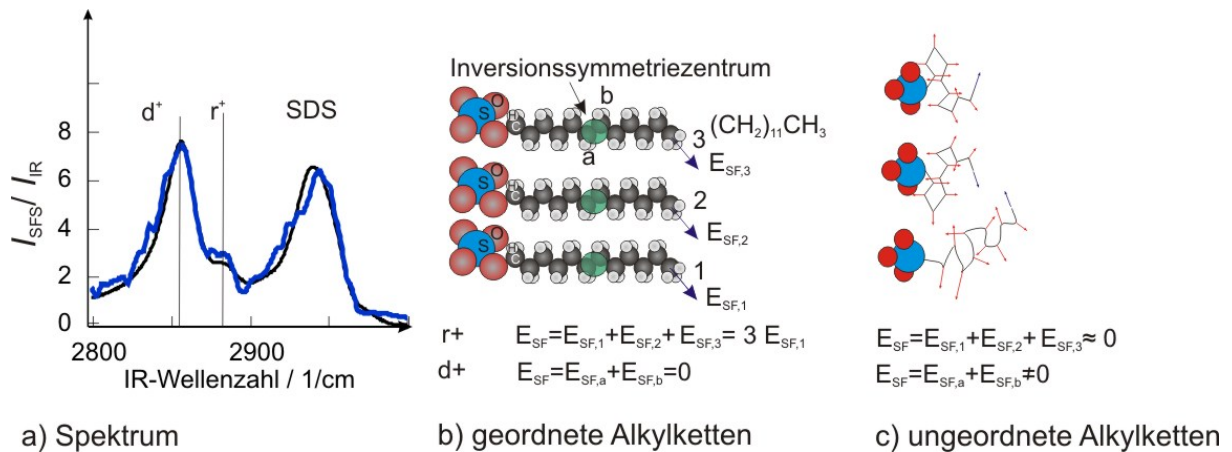


Abb. 2 a) Spektrale Signatur der symmetrischen Methylen- (d^+) und Methylschwingung (r^+) bei vielen ungeordneten Alkylketten; I_{SFS} ist das Detektorsignal. b) Bei geordneten, ausgestreckten Alkylketten addieren sich die Beiträge E_{SF} der Methylschwingung, während sich die Beiträge der Methylenvibration aufgrund der Inversionssymmetrie auslöschen. c) Bei ungeordneten Alkylketten wird diese Auslöschung aufgehoben (rote Pfeile). Dagegen heben sich die Beiträge der Methylgruppen nahezu komplett auf (schwarze Pfeile).

Die Methylgruppen (CH_3 -), welche an den Enden der Ketten sitzen (Abbildung 2b), addieren sich bei geordneter Oberfläche jedoch. Dieses Szenario (Abbildung 2b) führt daher zu einer ausgeprägten Methyl- (r^+) und einer kaum sichtbaren Methylen-signatur (d^+).

Diese Situation ändert sich jedoch, wenn Kettendefekte wie beispielsweise der sogenannte Gauche-Defekt auftreten. Bei diesem verdrehen sich die Kohlenstoffketten um die 120° um die Achse einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung (Abbildung 1 links). Diese Verdrehung bringt die Methylen-gruppen nahe in Kontakt, wobei sie sich abstoßen. Normalerweise stellt sich diese Konformation deshalb nicht ein, denn sie ist energetisch ungünstiger. Beim Vorliegen solcher Kettendefekte ist die die Inversionssymmetrie nun aufgehoben.

Hat man also sehr ungeordnete Kohlenstoffketten vorliegen, so lässt sich sehr wohl eine Methylen-signatur detektieren (Abbildungen 2a und 2c). Außerdem heben sich die Methylen-schwingungen zu einem großen Teil auf. In der spektralen Signatur dominiert dann die Methylen-schwingung (d^+). Quantitativ lässt sich daher aus dem Verhältnis d^+/r^+ eine Aussage über die Ordnung der Alkylketten treffen. In einfachen Worten gesagt, gilt: Je größer dieses Verhältnis ist, desto ungeordneter liegen die Kohlenwasserstoffe an der Grenzfläche.