

## Physik der Öl-Wasser-Emulsionen

# Eingeseift vom falschen Modell

RÜDIGER SCHEU | SYLVIE ROKE

*Über hundert Jahre lang schien geklärt zu sein, wie Seife und andere Detergenzien in Öl-Wasser-Emulsionen wirken: Ihre Moleküle ordnen sich an den Tröpfchenoberflächen schön nebeneinander an, stecken ihren öllöslichen „Schwanz“ in die Öltröpfchen, ihren wasserlöslichen „Kopf“ ins Wasser und setzen so die Oberflächenspannung herab. Doch zumindest bei gekrümmten Nanooberflächen sieht die Realität völlig anders aus, wie moderne laserspektroskopische Methoden zeigen. Die Lehrbücher müssen wohl umgeschrieben werden.*

In unserem Leben spielen Emulsionen aus Fett oder Öl in Wasser eine wichtige Rolle: In der Küche finden wir zum Beispiel Milch oder Mayonnaise, im Badezimmer Salben, Cremes und andere Kosmetika, auch viele Impfstoffe und medizinische Sprays zählen dazu. Emulsionen sind Gemische aus zwei eigentlich nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten, etwa Öl und Wasser. Solche heterogenen Gemische nennt man auch Dispersionen. Das Fluid, das in kleinerer Menge in der Emulsion enthalten ist, bildet feine Tröpfchen und damit eine riesige Grenzfläche. Deren Struktur bestimmt wiederum die Stabilität der verteilten Tröpfchen.

Bestimmte Substanzen können Emulsionen langfristig stabilisieren. Dazu zählen etwa das Lecithin im Ei oder Tenside, wie sie in Seife vorkommen. Tenside wirken stabilisierend, indem sie eine kinetische Barriere erzeugen. Da eine Emulsion nie im thermodynamischen Gleichgewicht ist, entmischt sie sich letztendlich in makroskopische Öl- und Wasserphasen. Die Anlagerung oberflächenaktiver Tenside behindert jedoch diesen Prozess mit einer Energiebarriere, was die Emulsion lange Zeit erhält. Sie befindet sich dabei in einem metastabilen Zustand [1].

Tenside sind amphiphile Substanzen. Das heißt, dass ihre Moleküle hydrophobe Bausteine besitzen, die fettlöslich



© Purestock

(lipophil) sind, aber auch hydrophile Bausteine, die wasserlöslich sind. Daher finden sie als Detergenzien – also Schmutzlöser – in Wasch- und Spülmitteln und auch als Emulgatoren in Hautpflegeprodukten Anwendung. In der Milch sind amphiphile Proteine für die Stabilisierung der Fetttropfchen verantwortlich. In diesem Artikel beschreiben wir unsere Erforschung ionischer Tenside in Öl-Wasser-Emulsionen mit nanoskopischen Öltröpfchen. Dabei geht es uns um die Frage, wie sich die Eigenschaften der winzigen Tröpfchen von denjenigen makroskopischer Grenzflächen unterscheiden.

An einer ebenen Öl-Wasser-Grenzfläche bedecken Tensidmoleküle die Grenzfläche annähernd komplett und kön-

nen somit die Oberflächenspannung des Systems erniedrigen. Das Verhältnis von Grenzfläche zu Volumen skaliert jedoch antiproportional mit dem Radius der dispergierten Tröpfchen. Daher besitzen Submikrometer-Tröpfchen mit einem Durchmesser von 200 nm im Vergleich zu einer makroskopisch ebenen Grenzfläche im Metermaßstab eine um circa sieben Größenordnungen größere spezifische Oberfläche! Dennoch basiert die konventionelle Beschreibung der Oberfläche solcher Tröpfchen – also das allgemeine Lehrbuchwissen – auf der Annahme, dass das physikalische Verhalten dieser kleinen Tröpfchen mit einer planaren, makroskopischen Grenzfläche vergleichbar sei. Neue Ansätze wie unsere hier vorgestellte Forschung zeigen nun jedoch, dass das nicht zutrifft.

Historisch gesehen gründet diese Annahme auf Experimenten, die nahe legen, dass die Mechanismen zur Stabilisierung ölgiger Emulsionen ähnlich oder identisch zu denen sind, welche die Oberflächenspannung in planaren Geometrien verringern. Anfang des 20. Jahrhunderts erforschten Wissenschaftler intensiv solche Adsorptionsphänomene. Mit der Entwicklung und Anwendung des sogenannten Oberflächentensiometers festigte sich die Vorstellung, dass eine geordnete Adsorption an einer Grenzfläche die Oberflächenspannung verringert. Über den molekularen Mechanismus entstand das Bild, dass die Tensidmoleküle sich auf den Tröpfchenoberflächen regelmäßig nebeneinander anordnen. Dabei stecken sie ihren hydrophilen „Kopf“ in die wässrige Phase, den lipophilen „Schwanz“ dagegen in das Öl.

Dieses Konzept wurde direkt zur Erklärung der Stabilisierungsmechanismen von Emulsionen bei Zugabe von Tensiden herangezogen. Die Erklärung musste auch für immer kleinere Tröpfchengometrien erhalten. Dabei ist bekannt, dass Submikrometer-Emulsionen (Tröpfchenradius  $R \approx 100$  nm) gegenüber Makroemulsionen ( $R > 10$   $\mu$ m) eine deutlich geringere Dichte oberflächenaktiver Tenside zur Stabilisierung – also zum Aufbau einer kinetischen Barriere – benötigen.

Die Öl-Wasser-Grenzflächen in Emulsionen verändern sich wegen der Brownschen Bewegung fortwährend. Daher sind sie für viele konventionell mechanische, oberflächenspezifische Methoden äußerst schwer zugänglich. Deshalb sind Fragen, die die molekulare Struktur dieser Oberfläche betreffen – und für viele Festkörpergrenzflächen längst geklärt sind – immer noch weitgehend unbeantwortet.

In letzter Zeit erweist sich jedoch die sogenannte nichtlineare Lichtstreuung als Methode, mit der man neue Erkenntnisse über die molekulare Struktur der Grenzfläche solcher Submikrometersysteme gewinnen kann. Man benötigt dazu hochmoderne Lasersysteme wie sie in unserem Labor am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart stehen. Deren intensive Lichtimpulse sorgen in der Probe für nichtlineare Prozesse, durch die Lichtwellen mit veränderter Wellenlänge entstehen. Diese werden anschließend wegen der Inhomogenität der Proben ge-

stret. Mit der Summenfrequenz-Streuspektroskopie, die wir hier vorstellen, konnten wir so beispielsweise zeigen, dass die Verhältnisse in Submikrometer-Emulsionen sich gravierend von denjenigen an ebenen Grenzflächen unterscheiden. Zunächst erklären wir nun unsere experimentelle Methode, danach stellen wir die Ergebnisse neuester Experimente vor.

## Nichtlineare Lichtstreuung

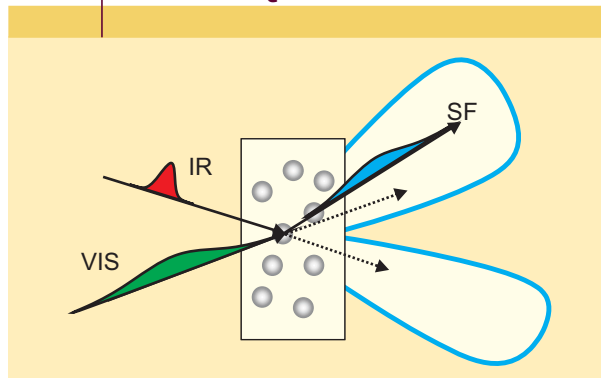
Seit Mitte der 1990er Jahre haben wegbereitende Experimente gezeigt, dass man mit der zweiten harmonischen Streuung von Laserlicht viele versteckte Eigenschaften von Festkörperteilchen und Tröpfchen in Lösung aufdecken kann. Ein Jahrzehnt später wurde auf dieser Basis die Summenfrequenzstreuung entwickelt [2, 3]. Sie nutzt einerseits die Effekte nichtlinearer Lichtstreuung, andererseits aber auch die resonante Kopplung des eingestrahnten Lichts an Schwingungsfreiheitsgrade der Oberflächenmoleküle, um chemisch- und grenzflächenspezifisch Aussagen treffen zu können.

Beginnen wir mit Ersterem. Jeder kennt das Phänomen aus dem Alltag: inhomogene Gemische wie Milch oder auch Nebel streuen Licht. Verantwortlich dafür sind die unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten des Lichts in den verschiedenen Anteilen des Gemischs. Gewöhnlich handelt es sich dabei um lineare Lichtstreuung, das heißt, dass der Streuvorgang die Wellenlänge des Lichts nicht verändert – die induzierte Polarisation ist dann proportional zum einfallenden Lichtfeld,  $\mathbf{P}_{\text{linear}}^{(1)} = \chi^{(1)} \mathbf{E}_{\text{ein}}$ , wobei  $\chi^{(1)}$  für die lineare Suszeptibilität steht. Die gewaltigen Feldstärken dagegen, die moderne gepulste Ultrakurzzeitlaser erreichen, induzieren nichtlineare Wechselwirkungen des elektromagnetischen Feldes mit der Probe. Überlagert man intensive polarisierte Laserimpulse aus dem sichtbaren und dem infraroten Spektralbereich in einer Emulsion, so induziert man daher zusätzlich auch höherfrequente Ladungsschwingungen. Sie schwingen mit der Summe der Frequenzen von infraroter und sichtbarer Welle.

Die Stärke einer solchen Polarisation zweiter Ordnung ist proportional zum Produkt der Feldstärke  $E_{\text{IR}}$  der einfallenden IR-Lichtwelle und  $E_{\text{VIS}}$  der einfallenden sichtbaren Lichtwelle:

$$\begin{aligned} P_{\text{SF}}^{(2)} &= \chi^{(2)} E_{\text{IR}} E_{\text{VIS}} \\ v_{\text{SF}} &= v_{\text{IR}} + v_{\text{VIS}} \end{aligned} \quad (1)$$

Diese Proportionalität ist durch die nichtlineare Suszeptibilität  $\chi^{(2)}$  gegeben. Im Allgemeinen ist sie ein frequenzabhängiger Tensor dritter Stufe. Die hier vorgestellte Summenfrequenzspektroskopie nutzt verschiedene Kombinationen der Polarisation des eingestrahnten Laserlichts und des Polarisators vor dem Detektor, um das gestreute Licht zu untersuchen. Somit lassen sich die verschiedenen Tensorelemente der Suszeptibilität bestimmen. Diese hängen von der Symmetrie der untersuchten Molekülschwingung, der Orientierung der Moleküle an der Tröpfchenoberfläche

**ABB. 1 SUMMENFREQUENZSTREUUNG**


**Nichtlineare Summenfrequenzstreuung: Infraroter (IR) und sichtbarer (VIS) Impuls führen auf der Oberfläche eines Tröpfchens zu einer mit der Summenfrequenz schwingenden Polarisation, die ihrerseits Streustrahlung (SF) emittiert.**

und anderen Faktoren ab. Der Index (2) in Formel (1) steht hierbei und im Folgenden immer für die zweite Ordnung der Wechselwirkung, im Unterschied zu (1) für die einfache, lineare Streuung. Prinzipiell sind auch höhere Ordnungen möglich, diese fallen jedoch sehr gering aus.

$\nu_{\text{IR}}$  und  $\nu_{\text{VIS}}$  stehen für die Frequenzen des infraroten und sichtbaren Lichts. Die in den Molekülen schwingenden Ladungen emittieren ihrerseits Strahlung mit der Summenfrequenz  $\nu_{\text{SF}}$ . Die kohärente Überlagerung der an verschiedenen Orten induzierten Polarisation führt dann zu einer für die Geometrie der Probe charakteristischen Streuverteilung (Abbildung 1). Zweite harmonische Streuung und Summenfrequenzstreuung kann man daher als zwei aufeinander folgende Prozesse beschreiben: 1. die nichtlineare Erzeugung der Photonen und 2. die Streuung dieser Lichtteilchen aufgrund der Geometrie der Probe.

Weil die Anzahl der im Volumen vorkommenden Moleküle die der Oberflächenmoleküle bei Weitem übertrifft, stellt sich also die Frage, wie es dennoch möglich ist, Informationen von der Grenzfläche zu erhalten. Dabei hilft das sogenannte Curiesche Prinzip, nach dem mikroskopische Symmetrieeigenschaften sich immer in den makroskopischen Eigenschaften der Stoffe widerspiegeln. So können in Medien mit Inversionssymmetrie – also der Symmetrie unter einer Punktspiegelung an einem Inversionszentrum – keine nichtlinearen Effekte zweiter Ordnung auftreten. Dies gilt auch für das von uns gewählte Summenfrequenzsignal, denn gerade isotrope Medien wie Flüssigkeiten sind inversionssymmetrisch. Deshalb kann kein mit der Summenfrequenz schwingendes Licht aus der fluiden Phase, also sowohl der Wasser- als auch der Ölphase, emittiert werden.

Betrachtet man die Achse senkrecht zu einer Grenzfläche oder einer Oberfläche, so ist diese Isotropie offensichtlich aufgehoben, man spricht von Symmetriebrechung. Als Konsequenz stammen nichtlinear gestreute Lichtteilchen allein von der Grenzfläche der untersuchten Flüssigkeitssysteme, weil dort die Symmetrie gestört ist. Nichtlineare Lichtstreuung liefert daher sonst schwer zugängliche Informa-

tionen über die Grenzfläche kleinster Teilchen und Tröpfchen, während diese Informationen bei linearen Streuexperimenten im dominanten Signal des Volumenkörpers untergehen. Im Folgenden wollen wir die nichtlineare Lichtstreuung an einem einfachen System beispielhaft behandeln.

Einzelne, isolierte und nicht zentralsymmetrische Moleküle – wie die von uns untersuchten Tenside – können optische Harmonische erzeugen. Die kohärente Überlagerung dieser abgestrahlten Elementarwellen führt in isotropen Medien jedoch zu einem Auslöschen des Signals, da zu jedem emittierenden Molekül mit Sicherheit in der Nähe ein „Partner“ mit gerade entgegengesetzter Orientierung existiert. Dessen abgestrahltes Licht ist wegen der nichtlinearen Wechselwirkung zweiter Ordnung gerade um  $180^\circ$  phasenverschoben. Folglich löschen sich die Wellen beider Partner aus. Diese destruktive Interferenz wird aber unterbunden, wenn die molekularen Gruppen räumlich getrennt auf der Oberfläche eines Tröpfchens liegen und zu ihr immer gleich orientiert sind.

Im einfachen Fall von nur zwei Molekülen (Abbildung 2a), die durch eine Strecke  $L$  voneinander getrennt sind und entgegengesetzte Orientierung besitzen, lässt sich dies wie folgt verstehen. Die Moleküle selbst, etwa Tenside, können wir in guter Näherung als Dipole betrachten – angedeutet jeweils durch die rote und grüne „Kugel“. In diesen Molekülen induzieren zwei einfallende Lichtwellen mit Frequenzen  $\nu_{\text{VIS}}$  und  $\nu_{\text{IR}}$  eine mit der Summenfrequenz oszillierende Schwingung der Elektronen. Die Phase der Schwingung ist die Summe der Phasenlagen der einfallenden Wellen. Durch die räumliche Trennung der beiden streuenden Moleküle sind die beiden generierten Schwingungen gegeneinander um  $L(k_{\text{VIS}} + k_{\text{IR}})$  phasenverzögert. Hierbei ist  $k_x = 2\pi/\lambda_x$  der Wellenvektor der einfallenden Lichtteilchen der Frequenz  $\nu_x$  ( $x$ : VIS oder IR). Die induzierte Polarisation strahlt ihrerseits elektromagnetische Wellen mit der Summenfrequenz aus. Die von den beiden Streuzentren der zwei Moleküle ausgehenden Elementarwellen erhalten auf dem Weg zum Detektor eine weitere Phasendifferenz. Diese hängt vom Wellenvektor des generierten Lichts und dem Winkel ab, in dem der Detektor zu den Streuzentren orientiert ist. Außerdem ist die Emission durch die entgegengesetzte Orientierung der Moleküle wie schon erwähnt um  $180^\circ$  phasenverschoben. Zusammenfassend lässt sich für das detektierte elektrische Feld  $E_{\text{SF}}$  mit dem Streuvektor

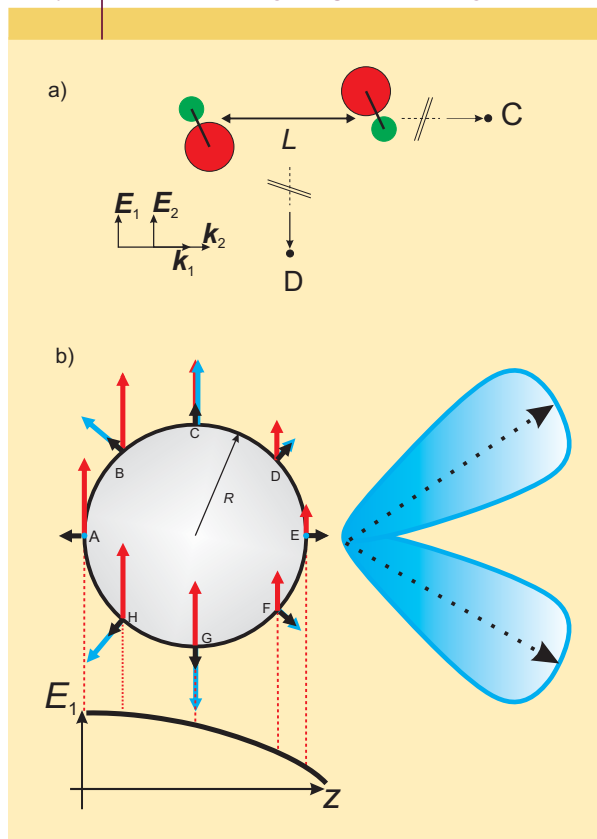
$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_{\text{aus}} - \mathbf{k}_{\text{ein}} = \mathbf{k}_{\text{SF}} - \mathbf{k}_{\text{IR}} - \mathbf{k}_{\text{VIS}}$$

schreiben:

$$E_{\text{SF}} \propto \beta^{(2)} E_{\text{IR}} E_{\text{VIS}} [1 - \exp(i \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{L})]. \quad (2)$$

$\beta^{(2)}$  ist hierbei die molekulare Hyperpolarisierbarkeit des Moleküls, die beschreibt, wie stark es nichtlinear auf die eintreffende Lichtwelle antworten kann.  $E_{\text{IR}}$  und  $E_{\text{VIS}}$  sind die elektrischen Felder des eingestrahnten Laserlichts. Die

**ABB. 2 | FERNFELD MOLEKULARER DIPOLE**



**Die Überlagerung der Streufelder verschiedener elementarer Dipole führt zu folgenden Streuverteilungen im Fernfeld.  $E_{1,2}$  und  $k_{1,2}$  beschreiben das elektrische Feld und den Wellenvektor des anregenden Laserlichts am Ort der Moleküle 1, 2 – das Licht fällt immer von links ein. a) Fall zweier entgegengesetzt angeordneter Moleküle mit Abstand  $L$ : In Richtung  $C$  wird keine nichtlineare Lichtstreuung beobachtet, in Richtung  $D$  jedoch schon. b) Acht radial orientierte Moleküle auf der Oberfläche eines Tröpfchens mit Radius  $R$ . Die schwarzen Pfeile zeigen die Richtung, in der die Schwingungen der Moleküle angeregt werden können. Die roten Pfeile beschreiben das elektrische Feld des anregenden Lichts an den Dipolorten, die blauen Pfeile die resultierende Polarisation des Materials. Die Keulen deuten die Abstrahlung im Fernfeld an.**

oben beschriebene nichtlineare Suszeptibilität erhält man durch räumliche Mittelung der Beiträge der molekularen Hyperpolarisierbarkeit.

Empfängt man das von den Molekülen ausgestrahlte Licht in Richtung der Achse der Moleküle ( $C$ , Abbildung 2a), so ist der Wellenvektorunterschied verschwindend, solange die chromatische Dispersion – also die Abhängigkeit der Brechzahl des Mediums von der Wellenlänge – vernachlässigt werden kann. Deshalb löschen sich die Teilwellen gerade aus ( $q \approx 0$ ). In die dazu senkrechte Beobachtungsrichtung ( $D$ ) werden dagegen Photonen wegen der unterschiedlichen Phasenlage gestreut, obwohl die Moleküle zueinander punktgespiegelt angeordnet sind:

$$1 - \exp(i \cdot q \cdot L) \neq 0.$$

Die Oberflächenspannung bewirkt, dass mikro- und nanoskopische Öltröpfchen eine nahezu perfekte Kugelgestalt besitzen. Als nächstes betrachten wir daher die nichtlineare schwingende Polarisation auf einem kugelförmigen Öltröpfchen. Der Anschaulichkeit halber denken wir uns alle molekularen Dipole radial orientiert (obwohl wir später bei unseren Messergebnissen zu einem etwas anderen Ergebnis kommen werden, was aber am Prinzip nichts ändert). Um radial orientierte molekulare Dipole auf der Oberfläche eines solchen Tröpfchens anregen zu können, muss die Polarisation des einfallenden Lichts eine Projektion auf die Schwingungsachse des Moleküls besitzen. Diese angeregten Dipole emittieren dann jeweils mit einer leicht unterschiedlichen Phase gegenüber ihren Nachbarn, was im Fernfeld zu einer charakteristischen Streuverteilung führt. Wiederum ergibt sich trotz der Punktsymmetrie der Kugel wegen der räumlichen Trennung der Dipole keine Auslöschung der Elementarwellen.

Abbildung 2b zeigt als Beispiel die Überlagerung von acht Dipolen, die wegen der Orientierung der Moleküle nur in radialer Richtung angeregt werden können (schwarze Pfeile). Wegen der Orientierung können die Dipole an den Punkten A und E keine Energie aus dem Licht aufnehmen (die roten Pfeile symbolisieren dessen elektrisches Feld). Überlagert man die elementaren Dipole (Polarisation), so resultiert in der Summe eine Ladungssoszillation, die keine Strahlung in Vorwärtsrichtung emittiert – eine charakteristische Eigenschaft für nichtlineare Streuprozesse. Im richtigen Winkel zur Einfallrichtung lassen sich jedoch nichtlinear gestreute Lichtteilchen detektieren, was die blauen Keulen rechts in Abbildung 2b andeuten. Die genaue Streuverteilung enthält bei detaillierter Behandlung auch eine Quadrupolcharakteristik. Aus der Interferenz von Dipol- und Quadrupolanteilen ergibt sich dann typischerweise eine Streuverteilung wie sie in den Abbildungen 2 und 3 dargestellt ist.

### Reziprozität und Streuverteilung

Als nächsten Schritt müssen wir die Streuverteilung als Funktion der Frequenzen der einfallenden Wellen sowie der Streugeometrie detailliert berechnen. Zur analytischen Behandlung der nichtlinearen Lichtstreuung müssen wir jedoch die Maxwell-Gleichungen als nichtlineares Randwertproblem lösen. Allerdings gibt es einige Kontroversen darüber, welche Randbedingungen hierfür korrekt sind.

Einen alternativen, sehr eleganten Lösungsweg, der ohne die nichtlinearen Randbedingungen auskommt, bietet das Prinzip der Reziprozität. Es besagt, dass man die Rolle von Sender und Empfänger elektromagnetischer Strahlung vertauschen – und den zeitlichen Verlauf umdrehen – kann, ohne dass sich charakteristische Eigenschaften des physikalischen Prozesses verändern. Genauer gesagt bleibt die verrichtete Arbeit beim Vertauschen von Sender und Empfänger, also gewissermaßen von Ursache und Wirkung, unverändert. Dank dieses Prinzips könnte man also augenzwinkernd feststellen, dass Sprechen und Zuhören am Telefon gleichermaßen ermüdend ist.



Die Umkehrbarkeit können wir zur Berechnung der auf der Kugeloberfläche induzierten Polarisation und auch der Streuverteilung im Fernfeld ausnutzen. Dazu vertauschen wir die Rollen von Detektor und Quelle (Kugeloberfläche). Das elektrische Feld verrichtet an den Ladungen im Detektor die Arbeit

$$W_D \propto \mathbf{j} \cdot \mathbf{E},$$

wobei  $\mathbf{j}$  die Stromdichte ist. Die oszillierende Stromdichte kann auch als sich ändernde Polarisation des Mediums beschrieben werden:

$$\mathbf{j} = \partial \mathbf{P}^{(2)} / \partial t.$$

$W_D$  ist nun exakt gleich der Arbeit, die eine vom Detektor einfallende Kugelwelle an den elektrischen Strömen im Streumedium leistet:

$$\int \frac{\partial \mathbf{P}_D^{(2)}}{\partial t} \cdot \mathbf{E}_{SF} dV = \int \mathbf{E}_D \cdot \frac{\partial \mathbf{P}_{SF}^{(2)}}{\partial t} dV. \quad (3)$$

Dabei sind  $\mathbf{P}_{D,SF}^{(2)}$  die Gesamtpolarisationen in Detektor und Probe,  $\mathbf{E}_{D,SF}$  die dortigen elektrischen Felder und  $dV$  jeweils ein Volumenelement aus Probe oder Detektor. Hieraus lässt sich in der Fernfeldnäherung, in der der Detektor nun als punktförmige Quelle erscheint, ein Ausdruck für das elektrische Feld  $\mathbf{E}_{SF}$  am Detektor ableiten:

$$\mathbf{E}_{SF} \propto k_{SF}^2 \frac{e^{ik_{SF}r}}{r} \Gamma^{(2)} \mathbf{E}_{IR} \mathbf{E}_{VIS}. \quad (4)$$

Die neu eingeführte effektive Suszeptibilität  $\Gamma^{(2)}$  enthält dann die Eigenschaften der nichtlinearen Wechselwirkung und auch der Streugeometrie.

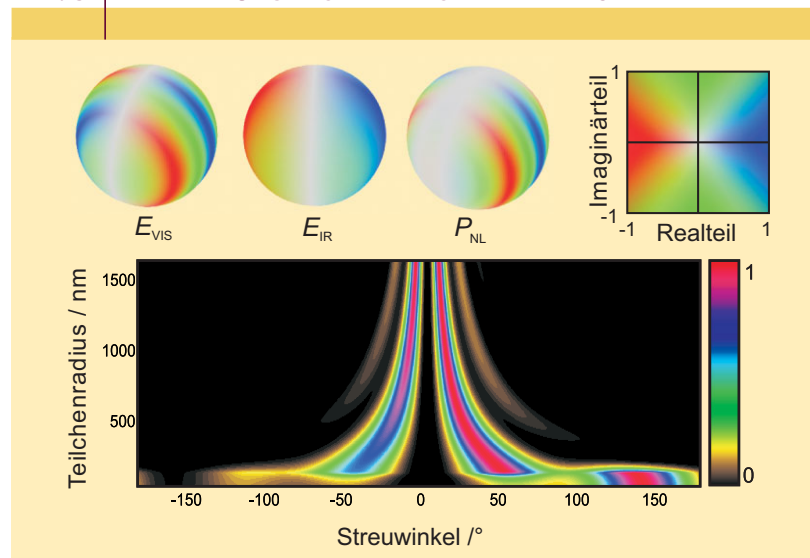
Abbildung 3 zeigt die induzierte nichtlineare Polarisation. Diese ist proportional zum Produkt der auf der Oberfläche vorliegenden Felder – also des infraroten und des sichtbaren Anteils. Aus der induzierten Polarisation lässt sich dann mit Hilfe der Reziprozität auf Basis der nichtlinearen Mie-Theorie die Streuverteilung im Fernfeld berechnen. Das untere Bild zeigt diese Streuverteilung farbkodiert für Tröpfchenradien und Streuwinkel, wie sie typisch für ein Experiment sind [4].

## Das Spektrum der Streustrahlung

Wie die klassische lineare Infrarotspektroskopie ermöglicht es die Summenfrequenzgeneration, bestimmte Resonanzen in Molekülen spezifisch zu untersuchen. Der einfallende Infrarotimpuls regt dabei Schwingungen der an der Tröpfchengrenzfläche liegenden Moleküle an, die im Infrarotspektrum für schmalbandige Resonanzen sorgen. Zusätzlich führt der zeitliche Überlapp von infrarotem und sichtbarem Impuls aber auch zu einer „nichtresonanten“ Summenfrequenzgeneration. Diese erscheint im Spektrum als breitbandiger Hintergrund.

Das Detektorsignal  $I_{SFS}$  mit der Frequenz  $\nu$  ist proportional zum Quadrat der Summe dieser beiden Beiträge. Da-

ABB. 3 ANWENDUNG DES PRINZIPTS DER REZIPROZITÄT



**Anwendung des Prinzips bei der Berechnung der Streuverteilung im Fernfeld (nichtlineare Mie-Theorie).** Links bis Mitte oben: lineare elektrische Felder der infraroten und sichtbaren Welle auf den Tröpfchenoberflächen. Die Farben zeigen die Phase des Feldes, die Sättigung der Farben die Amplitude (rechts oben: Kodierung dieser Farben in Real- und Imaginärteil des Feldes). Die rechte „Kugel“ zeigt die nichtlineare Oberflächenpolarisation  $P_{NL}^{(2)}$ , die durch die Kopplung der beiden einfallenden Felder erzeugt wird. Unten: Mit dem Prinzip der Reziprozität berechnete Streuverteilung als Funktion des Detektionswinkels und der Teilchengröße. Bei diesem Beispiel sind Infrarot- und sichtbare Welle in einem Winkel überlagert (wie das in unserem Experiment geschieht), was zu einer asymmetrischen Streuverteilung führt.

bei handelt es sich um eine kohärente Summe, was bedeutet, dass die Lichtfelder in Amplitude und Phase addiert werden. Das kann zu Interferenzen zwischen resonantem und nichtresonantem Anteil führen. Für das Detektorsignal gilt:

$$I_{SFS} \propto \left| \sum_n \frac{N_s \cdot A_n}{(\nu - \nu_{0n}) + i\gamma_n} + A_{NR} e^{i\Delta\phi} \right|^2 \quad (5)$$

Dabei sind  $N_s$  die Anzahl der Oberflächenmoleküle,  $A_n$  die Amplituden der Schwingungen,  $\nu_{0n}$  deren Frequenzen und  $\gamma_n$  deren spektrale Breiten.  $A_{NR}$  bezeichnet die Amplitude des nichtresonanten Anteils und  $\Delta\phi$  die Phasenverschiebung gegenüber dem anregenden Licht.

In der Auswertung der Experimente muss man das Spektrometersignal in diese beiden Anteile zerlegen. Nur so kann man Aussagen über die Stärke der unterschiedlichen Resonanzen und deren Interferenz mit dem nichtresonanten Anteil des Spektrums machen.

## Wie funktioniert Seife wirklich?

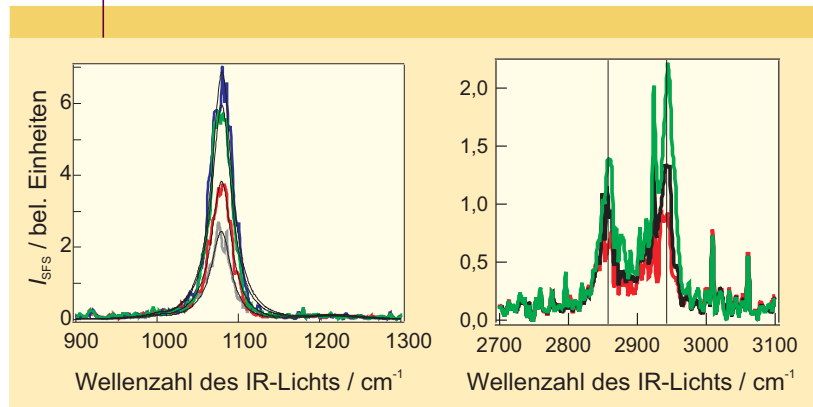
Mit der Summenfrequenzstreuung untersuchten wir die Grenzfläche nanoskopischer Tröpfchen mit einem Radius von 83 nm aus Hexadecan in Wasser [5]. Hexadecan zählt zu den höheren Alkanen, die wichtige Bestandteile beispielsweise von Heizöl sind. Als Tensid setzten wir Natriumdodecylsulfat (SDS) ein, das zum Beispiel die reinigende Komponente in Duschgelen und Shampoos ist. Bei unseren

Messungen verwendeten wir wässrige Lösungen mit einem Volumenprozent an Hexadecan, während wir die Konzentration von SDS variierten. So konnten wir indirekt beobachten, wie die Dichte der Tensidmoleküle auf den Hexadecan-Tröpfchen von der Konzentration des Tensids in der Lösung abhängt. Aus den Spektren konnten wir zudem auf die Gestalt (Konformation) und Ordnung der SDS-Moleküle an der Grenzfläche schließen.

Wie schon diskutiert heben sich wegen der Isotropie die Signale der Moleküle aus dem makroskopischen Wasser- und Ölvolumen in der Summenfrequenzstrahlung gegenseitig auf. Wir erhalten also spektrale Signaturen lediglich von der Grenzfläche zwischen Öl und Wasser. Wichtige Informationen liefern uns dabei die Schwingungen der Kohlenwasserstoff-Bindungen (C-H-Schwingungen). Um jedoch in diesem Spektralbereich messen zu können, mussten wir uns eines spektroskopischen Tricks bedienen. Die dort sehr starke Wasserabsorption verhindert das Eindringen der IR-Laserstrahlung. Diese Absorption „schalteten“ wir jedoch durch Ersetzen des Wasserstoffs mit Deuterium (Deuterierung) aus, denn der massereichere Wasserstoff schiebt die Wellenlänge der O-H-Schwingungen des Wassers aus dem spektralen Fenster unserer Messungen heraus. Dieser Effekt der Verschiebung der Schwingungsresonanzen lässt sich auch für die Öl- und die Tensidmoleküle anwenden. Deuteriert man diese zusätzlich, kann man entweder ausschließlich die an der Grenzfläche liegenden SDS-Moleküle (bei Deuterierung des Öls) oder nur die Hexadecanketten (bei Deuterierung des Tensids) untersuchen. So erhielten wir experimentelle Daten, die Aussagen über die einzelnen an der Oberfläche liegenden molekularen Gruppen zulassen.

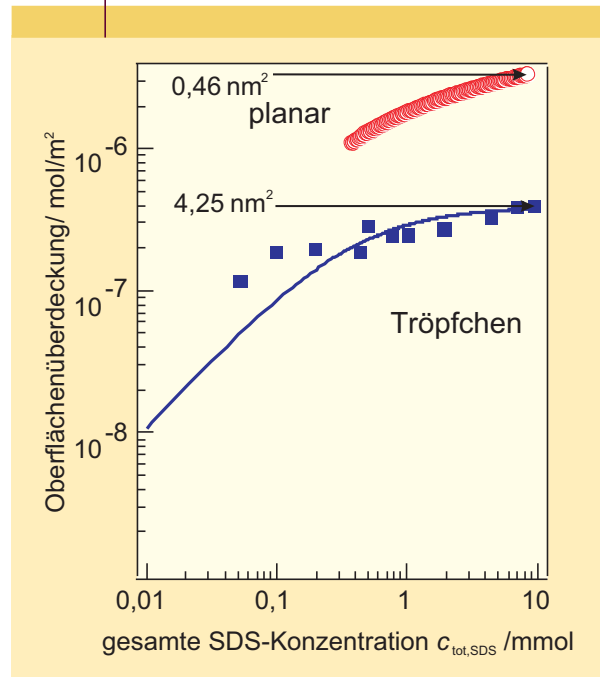
Abbildung 4 zeigt die gemessenen Spektren an Lösungen mit einem Volumenprozent an Hexadecan und SDS in variierender Konzentration. Die Spektren stammen von Schwingungen der Sulfatgruppe im SDS (etwa  $1070\text{ cm}^{-1}$ ) und von dessen C-H-Schwingungen ( $2850\text{ cm}^{-1}$  bis  $3050\text{ cm}^{-1}$ ). Die Daten zeigen, dass das Signal der SDS-Moleküle von der Tröpfchenoberfläche zwar wie erwartet mit

ABB. 4 | SPEKTREN



**Spektrum der symmetrischen Sulfatschwingung (links) und der unterschiedlichen C-H-Schwingungen (rechts) von SDS bei verschiedenen Konzentrationen dieses Tensids.**

ABB. 5 | OBERFLÄCHENBEDECKUNG



**Aufgrund der Messdaten abgeschätzte obere Grenze der Oberflächenbedeckung in Abhängigkeit von der Konzentration der SDS-Moleküle.**

ihrer Konzentration in der Lösung steigt. Allerdings fällt dieser Anstieg überraschend gering aus. Beispielsweise führt eine 200-fache Erhöhung der Konzentration lediglich zu einer Verdreifachung der Oberflächendichte der SDS-Moleküle.

Unsere Experimente ermöglichen es uns abzuschätzen, wo die obere Grenze der Oberflächenbedeckung der Öl-Tröpfchen durch SDS-Moleküle liegt. Grundsätzlich kann ihre Zahl nicht die verfügbare Anzahl an SDS-Molekülen in der Lösung  $c_{\text{tot}}V$  überschreiten ( $c_{\text{tot}}$  ist die SDS-Konzentration im Gesamtvolumen  $V$  der Lösung). Die Anzahl der Tensidmoleküle pro Flächeneinheit liegt immer unterhalb von  $c_{\text{tot}}V/A_{\text{tot}}$ , wobei  $A_{\text{tot}}$  die gesamte verfügbare Öloberfläche in der Emulsion ist. Letztere erhält man aus Messungen der Tröpfchengrößenverteilung mit der sogenannten dynamischen Lichtstreuung. Unter bestimmten Modellannahmen liefert uns dies eine obere Grenze für die Bedeckung mit Tensiden, die einer Fläche von  $4,25\text{ nm}^2$  pro Tensidmolekül entspricht (Abbildung 5). In planaren Geometrien wurde dagegen eine Fläche von weniger als  $0,5\text{ nm}^2$  pro Tensidmolekül gemessen. In unserer nanoskopischen Emulsion sind also die Tröpfchenoberflächen von erstaunlich wenig Tensidmolekülen bedeckt!

Aus unseren spektroskopischen Daten können wir uns zudem ein Bild darüber machen, wie die Tensidmoleküle an den Tröpfchenoberflächen ihre molekulare Gestalt (Konformation) ändern. Diese Information liefert uns der Vergleich der Amplituden der  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Schwingungen (die detaillierte Darstellung dieser Methode liegt zum

Download auf [www.phiu.de](http://www.phiu.de) unter Special Features/Zusatzmaterial zu den Heften bereit). Damit machten wir die überraschende Beobachtung, dass sowohl Öl- als auch Tensidmoleküle eine sehr geringe Ordnung verglichen mit deren Konformation auf einer ebenen Grenzfläche besitzen. Sie sitzen also nicht „dicht gepackt“ an der Grenzfläche, was im Einklang zur beobachteten Oberflächendichte der Tenside steht.

Unsere Untersuchung der Konformation der Kohlenwasserstoffketten zeigt auch, dass die Ölmoleküle gegenüber SDS eine deutlich größere Ordnung besitzen. Dies legt ein physikalisches Bild nahe, in dem die SDS-Kohlenwasserstoffketten nicht tief in die Ölphase eindringen, also mit den Ölmolekülen nicht „verzahnt“ sind. Auch die Änderung der Kettenlänge der verwendeten Ölmoleküle hat keinen Einfluss auf das gemessene Streusignal. Das heißt, dass die Wechselwirkung zwischen der fettlöslichen Kohlenstoffkette von SDS und der Ölphase erstaunlich gering ist.

Über Emulsionen ist wie eingangs gesagt die Anschauung weit verbreitet, dass die Eigenschaften ihrer Öl-Wasser-Grenzfläche vergleichbar mit einer ebenen Oberfläche sind, denn selbst bei nanoskopischen Tröpfchen ist die Krümmung der Oberfläche auf der molekularen Größenskala rein geometrisch vernachlässigbar. Dennoch zeigen unsere Experimente, dass die Physik in solchen Systemen, die für biologische Prozesse immens wichtig sind, eine andere zu sein scheint. Offenbar ist die Dichte der Tensidmoleküle weit aus geringer als nach einer planaren Grenzfläche zu erwarten. Zudem scheinen die Tensidmoleküle nicht wie nach klassischem Lehrbuchbild ihre wasserlöslichen Köpfe in die wässrige Phase und ihre fettlöslichen Schwänze in die Ölphase zu stecken. Stattdessen scheinen sie eher ungeordnet auf den Oberflächen der Nanotröpfchen zu liegen.

Während die ebene Grenzfläche ein System in thermodynamischem Gleichgewicht mit einer großen Anzahl an Tensiden ist, sind Emulsionen dagegen wie eingangs schon erklärt im Nichtgleichgewichtszustand. Dies spiegelt sich in der Beobachtung wider, dass die Zahl der Tensidmoleküle dort um Größenordnungen kleiner ist als die Zahl der Tenside auf einer planaren Öl-Wasser-Grenzfläche.

Ein weiterer Grund für die gravierenden Unterschiede kann in der komplexen Natur des dreidimensionalen Wassernetzwerks liegen. Oberflächenladungen spielen hierbei eine große Rolle für die Orientierung von oberflächennahen Wassermolekülen. Ein detailliertes Bild der Oberfläche der Nanotröpfchen haben wir noch nicht. Um es zu gewinnen, müssen wir in Zukunft verschiedene Ölmoleküle und Tenside untersuchen, um Einflüsse elektrostatischer Effekte und der Wasserstoffbrückenbindung in der Nähe der Öltröpfchen zu verstehen.

Jedenfalls zeichnet sich schon heute ab, dass die Modellvorstellungen über – zumindest nanoskopische – Emulsionen in den Lehrbüchern wohl korrigiert werden müssen.

Welche Prozesse diese tatsächlich auf der molekularen Skala stabilisieren, ist offen. Vielleicht ist es hier gar nicht mehr die Seife in der Seife, die wirkt.

### Zusammenfassung

*Emulsionen bestehen aus zwei nicht mischbaren Phasen, zum Beispiel feinen Öltröpfchen in wässriger Umgebung. Detergenzien wirken auf die Tröpfchenoberflächen stabilisierend, etwa Tenside in Seifen. Nach der gängigen Modellvorstellung, die von planaren Grenzflächen abgeleitet ist, ordnen sich die Tenside relativ eng nebeneinander an. Sie stecken ihren fettlöslichen „Schwanz“ in die ölige, ihren wasserlöslichen „Kopf“ in die wässrige Phase und setzen so Oberflächenspannung herab. Nichtlineare Lichtstreuung macht nun die Grenzflächen nanoskopischer Öltröpfchen in Emulsionen erstmals der Spektroskopie zugänglich. Sie zeigt, dass die Tenside viel weniger dicht auf den Oberflächen vorliegen als nach dem Lehrbuchwissen zu erwarten. Zudem sind die Tensidketten viel weniger geordnet und scheinen eher auf den Tröpfchenoberflächen zu liegen.*

### Stichworte

Emulsion, Detergenz, Tensid, Seife, nichtlineare Lichtstreuung, zweite harmonische Streuung, Summenfrequenzstreuung.

### Literatur

- [1] I. D. Morrison, S. Ross, Colloidal Dispersions: Suspensions, Emulsions, and Foams. John Wiley & Sons, New York 2002.
- [2] S. Roke et al., Phys. Rev. Lett. **2003**, 91, 258302.
- [3] S. Roke, ChemPhysChem. **2009**, 10, 1380.
- [4] A. G. F. de Beer und S. Roke, Phys. Rev. B **2009**, 79, 155420.
- [5] H. B. de Aguiar et al., J. Am. Chem. Soc. (Comm.) **2010**, 132(7), 2122.

### Die Autoren



Rüdiger Scheu hat an der Universität Konstanz Physik studiert. Seit 2010 ist er Doktorand in der Gruppe von Sylvie Roke am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart.



Sylvie Roke studierte Chemie und Physik an der Universität in Utrecht. 2004 promovierte sie an der Universität Leiden. Seit 2005 leitet sie eine Max-Planck-Forschungsgruppe und seit 2009 eine European Research Council (ERC)-Gruppe am MPI für Metallforschung. Sie erhielt 2006 den niederländischen Minerva-Preis und 2008 den Hertha Sponer Preis der DPG.

Dr. Sylvie Roke, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Heisenbergstraße 3, D-70569 Stuttgart.  
roke@mf.mpg.de