

ラマン散乱分光法による液滴界面の観察

Observation of liquid drop interface using Raman scattering spectroscopy

早大 (正) *柳沢 雅広 (非) 國本 雅宏 (非) 本間 敬之

Masahiro Yanagisawa*, Masahiro Kunimoto*, Takayuki Homma*

*Waseda University

1. はじめに

固体表面に形成した液滴の接触角は、固液界面エネルギー、固体表面エネルギー、および液体表面エネルギーの平衡状態から導かれるとした Young の式¹⁾で説明されそのさまざまな改良式も提案されている。しかしその平衡点は特異点となるため原子・分子レベルで考えると構造的に不明瞭であった。本報告ではラマン散乱分光法および表面増強ラマン分光法を用いて液滴全体や界面近傍の分子構造を計測し、平衡点近傍の化学構造を明らかにした。

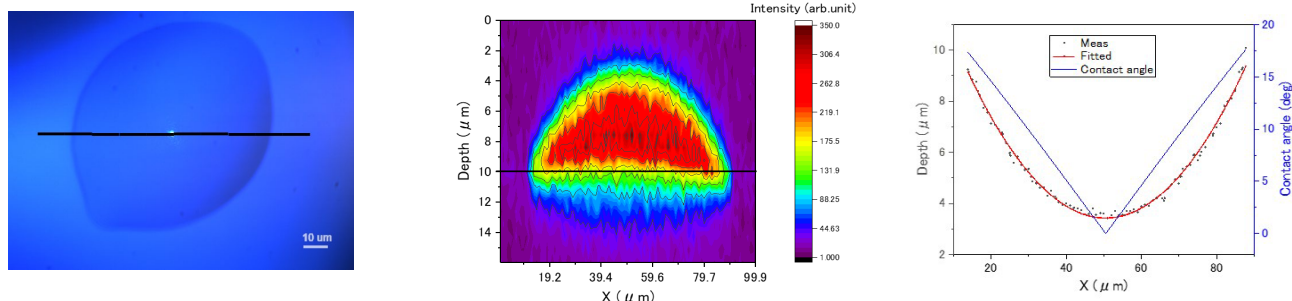
2. 計測・解析法

基板に垂らした液滴に 532nm 波長の励起レーザー光(0.1mW)を照射し、ラマンスペクトルの断面プロファイルを室温において測定した。また液滴界面は、ガラス基板に Ag ナノ粒子とアルミナ保護膜(3nm)をコートしたプラズモンセンサ²⁾による表面増強ラマン分光法を用いて、分子レベルの化学構造を測定した。基板材料は DLC 膜コートのハードディスク基板やフッ素化剤(2-(perfluorohexyl)ethyl-trimethoxy silane)で表面処理したプラズモンセンサ基板を用い、液体材料は水酸基変性パーフロロポリエーテル(D4OH)(b.p.>170℃)またはグリセリン(b.p.290℃)を用いた。接触角は液滴成分の外周側主鎖強度分布の微分値から計算した。

3. 結果・考察

3.1 通常ラマンによる液滴の観察

Fig.1 に(a)DLC 膜上に形成した D4OH(約 74 μm 径)液滴の光学像、(b)主鎖(-O-)断面プロファイルおよび(c)接触角を示す。液滴と DLC 表面との接触部は明瞭に判別でき、そこでの接触角は 17.3 度であった。



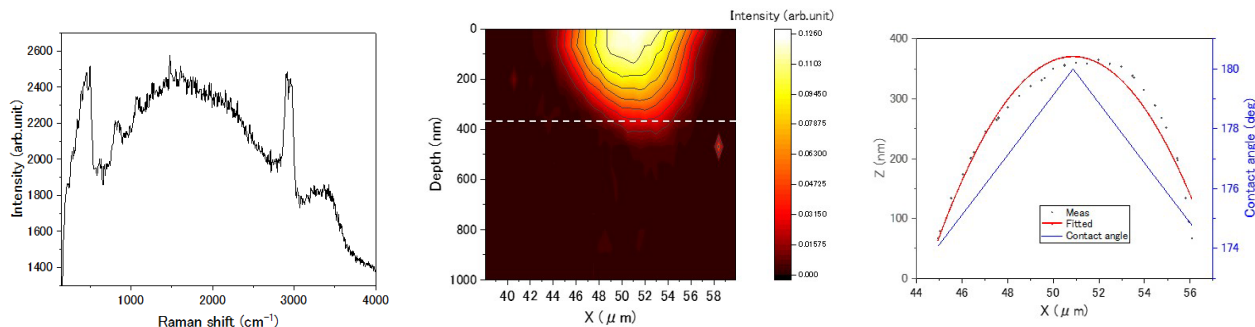
(a) Optical image of droplet

(b) Cross sectional Raman image of ether group (-O-)

(c) Contact angle

Fig.1 (a) optical image, (b) cross-sectional image of backbone (-O-), and (c) contact angle of D4OH droplet

Fig.2 にフッ素化処理プラズモンセンサ上に形成したグリセリン (約 11 μm 径) 液滴の(a)ラマンスペクトル、(b)CH₂(2952cm⁻¹)ラマンピーク強度断面プロファイル、および(c)接触角を示す。撥水性表面では液滴の接触角は液滴中心付近で 174 度であったが接触点はほぼ 1 点となるので接触角は 180 度になる。



(a) Raman spectrum of glycerin on substrate (b) Cross-sectional Raman mapping of CH₂ (c) Contact angle around contact position

Fig.2 (a) Raman spectrum of glycerin drop on fluorinated glass substrate, (b) cross-sectional Raman mapping of glycerin (CH₂ peak), and (c) contact angle around contact position of liquid drop.

上記親水性表面 (Figure1) 上の液滴の接触角については、液滴の境界が明瞭なので気固液界面における接触角の測定は容易である。一方、疎水性表面(Figure2)上の液滴の場合は光学像では接触部の測定は困難であり、特に本法で測定した液滴断面プロファイルの接触部は、ほぼ点であるため接触角の測定は困難である。すなわち分子レベルで見た場合、Young/Dupre の式(1)の根幹をなす下記のモデル(Figure3)を再考する必要があると思われる。

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos\theta + \gamma_{SL} \quad (1)$$

γ : interface tension, SV: Solid/vapor, LV: Liquid/vapor. SL: Solid/liquid
 θ : contact angle

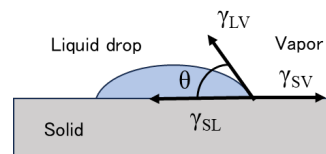


Fig.3 Contact angle model

3.2 表面増強ラマン (SERS) による液滴界面近傍の観察

Fig. 4 に (a) 液滴境界を横断する断面プロファイルの中で、グリセリンの (b) CH₂ ピーク強度および (c) -C-O- ピーク強度の基板近傍のマッピングを示す。表面増強ラマンで観察したマッピングは、Figure2 や Figure3 と異なり界面近傍の分解能が飛躍的にあがることから、Figure4(a) の光学像の液滴境界付近で境界の数 μm にわたって外側に広がっていることがわかる。これは Precursor (PC) layer³⁾ として提唱されていたが、今回 Figure4(b) のグリセリンの CH₂ 分布から PC 層は主にグリセリンからなっていることがわかる。しかし Figure4(b) および (c) に示すように -C-O- は CH₂ の上に分布しており疎水成分と親水成分の 2 層に分離していることがわかる。

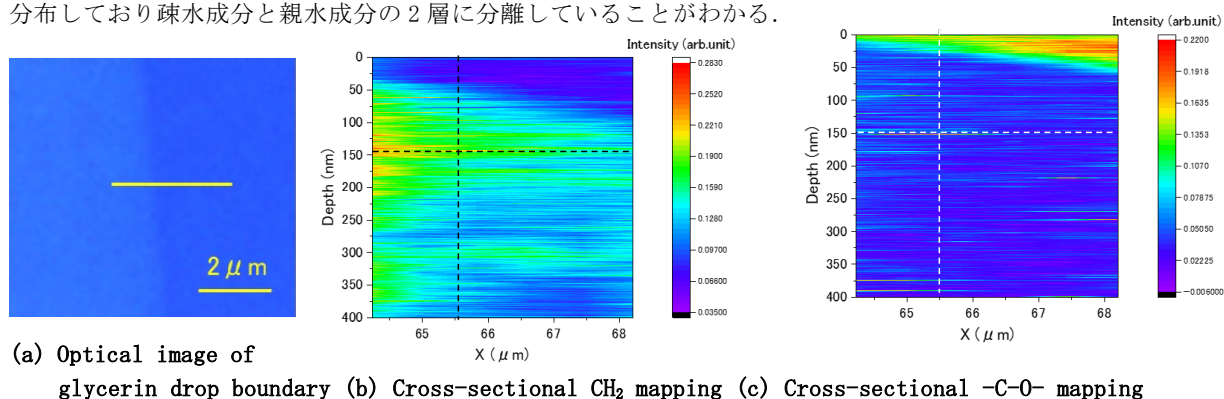


Fig.4(a)optical image of glycerin liquid boundary on fluorinated plasmonic sensor, and cross-sectional Raman mappings of glycerin, (b) CH₂ peak and (c) -C-O- around substrate.

上記のように PC 層の存在を考えると、接触角の定義はより複雑になり界面エネルギーの平衡から導かれる従来の接触角の定義を再考する必要があると考えられる。また PC 層は動的接触角の現象として議論されている³⁾が、今回は静的な測定を室温で行っており分子の熱運動による拡散により形成された可能性もあるが、通常の接触角測定条件である水を室温で静的に測定する場合も拡散は生じていると思われる。

4. おわりに

ラマン分光法による液滴の観察を行い、下記の結論を得た。

1. 親水性基板上の液滴の化学構造断面プロファイル形状から接触角の計算が可能なことを確認した。
2. フッ素化疎水性基板上の液滴は接触点が 1 点となり接触角は 180 度になってしまうことがわかった。
3. 表面増強ラマン分光により液滴境界の外側に Precursor 層が存在することがわかり、グリセリンの疎水基がフッ素化表面に存在しさらに親水基がその上に存在していることがわかった。
4. 接触角は液滴の基板から離れた部分で測定可能であるが、分子レベルの基板界面近傍では、表面・界面エネルギーの平衡の式はそのままでは成立せず再考が必要ながわかった。

謝辞

本研究の一部は科研費基盤 C の補助により行われた。またフッ素化処理基板を提供していただいた AGC 株式会社に感謝いたします。

文献

- 1) T.Young: III. An essay on the cohesion of fluids, Philos. Trans. Royal Soc.London 95 (1805) 65.
- 2) M.Yanagisawa, M.Saito, M.Kunimoto, and T.Homma: Transmission-type plasmonic sensor for surface-enhanced Raman spectroscopy, Appl.Phys.Express. 9 (2016) 122002.
- 3) Y.P.Zhao: Moving contact line problem: Advances and perspectives, Theor. Appl. Mech. Lett. 4(3) (2014) 034002.