



Doctoral Thesis

A near-field Raman method to study the liquid-liquid interface

Author(s):

Serio, Martina de

Publication Date:

2004

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004843208> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 15767

A near-field Raman method to study the liquid-liquid interface

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY (ETH) ZURICH
for the degree of
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES
presented by

MARTINA DE SERIO

Dipl. Physics, University of Bari
Born 30.10.1970 in Bari, Italy

Accepted on the recommendation of
Prof. Dr. R. Zenobi, examiner
Prof. PD V. Deckert, co-examiner

October, 2004

Abstract

Many processes of everyday life are controlled by the interactions occurring at the interface between two immiscible liquids: the stability of emulsions mainly depends on the interaction of proteins or surfactants at oil-water interface, solvent extraction and phase transfer catalysis rely on optimizing reactions at the boundary between two liquids. Moreover the liquid/liquid interface represents a simple model to describe biological systems: the hydrocarbon/water interface, for example, is a simple model of a biological membrane. Although important information can be gained from the characterization of the liquid/liquid interface, the experimental results currently available are very limited due to the technical difficulties that have always put a limitation on these types of studies. The main difficulty is in accessing the small interfacial volume and distinguish its properties from those of the adjacent bulk phases.

The main goal of this work was to develop a high spatial resolution method for the investigation of the liquid-liquid interface at molecular level. This was achieved by the combination of near-field microscopy and Raman spectroscopy. Illuminating the sample with a near-field tip gives high spatial resolution, the detection of the scattered Raman light allows to directly probe its molecular structure. By approaching the interface in nanometer-scale steps, structural changes at variable distances from the interface can be analyzed.

The application of the method required the development of an experimental apparatus with high optical efficiency due to the low cross section of the Raman process and the small throughput of near-field tips. Besides, the mechanical stability was carefully studied since the interface between two immiscible liquids can be easily disturbed.

The first experiments were performed on the p-xylene/glycol interface. The fundamental role of the near-field tip was assessed through measurements employing coated and uncoated tips. Different detection angles were used. The results were compared and the differences explained in terms of the refractive indices of the liquids composing the system.

The structure of the interfacial water when in contact with a hydrophobic fluid was investigated with a second version of the setup. Phase boundary Raman profiles at the water/carbon tetrachloride interface were measured with a resolution one order better than in the first set of experiments. The measured spectral shift of the OH water

band indicates a weakening of the hydrogen bond while approaching the interface, in agreement with recently proposed models.

The near-field measurements of the liquid/liquid interface are characterized by several spectra, therefore such experiments are suitable for a statistical analysis. Principal component analysis was used as a supplementary method to identify patterns in the data and highlight similarities and differences.

Sommario

Numerosi processi che avvengono nella vita quotidiana sono controllati dalle interazioni che si verificano in corrispondenza dell'interfaccia tra due liquidi non miscibili: la stabilità delle emulsioni, per esempio, dipende principalmente dall'interazione di proteine o surfattanti all'interfaccia olio-acqua; i processi di estrazione chimica e catalisi sono basati sull'ottimizzazione delle reazioni che hanno luogo alla superficie di separazione tra due liquidi. Inoltre, l'interfaccia liquido-liquido rappresenta un semplice modello per sistemi di interesse biologico: una membrana cellulare, per esempio, può essere schematizzata mediante un'interfaccia acqua-idrocarburi.

Sebbene lo studio dell'interfaccia sia rilevante nella comprensione dei meccanismi alla base di diversi sistemi, i risultati sperimentali a tutt'oggi disponibili sono ancora molto limitati a causa di difficoltà tecniche che hanno sempre costituito un ostacolo per questo tipo di misure. Il problema principale risiede nell'accedere direttamente al piccolo volume dell'interfaccia e nel distinguere il segnale da quello, molto più intenso, proveniente dal *bulk*.

L'obiettivo principale del presente lavoro di tesi è stato lo sviluppo di un metodo ad alta risoluzione spaziale per lo studio a livello molecolare dell'interfaccia liquido-liquido. Combinando la microscopia ottica a campo vicino con la spettroscopia Raman, è stato messo a punto un metodo di misura che, utilizzando un apparato sperimentale dedicato, permette di avvicinarsi all'interfaccia con spostamenti dell'ordine del nanometro e, conseguentemente, rende possibile studiarne i cambiamenti strutturali. L'illuminazione del campione mediante una punta conferisce alla tecnica alta risoluzione spaziale, la rivelazione della luce Raman diffusa dal campione permette di analizzarne direttamente la struttura molecolare.

Una grossa parte del lavoro è stata dedicata alla progettazione e alla costruzione di un apparato sperimentale con una efficienza ottica adeguata per questo tipo di misure. Infatti, la piccola sezione d'urto del processo di diffusione Raman e la bassa trasmissività della punta usata per l'illuminazione del campione generano segnali di bassa intensità, critici da rivelare. L'apparato deve inoltre essere caratterizzato da una eccellente stabilità meccanica essendo l'interfaccia liquido-liquido un sistema facilmente perturbabile.

I primi esperimenti sono stati condotti sull'interfaccia paraxilene-glicolo. Il ruolo fondamentale del campo vicino è stato provato con esperimenti che utilizzavano punte

con e senza il rivestimento di alluminio. La rivelazione del segnale è stata effettuata con obiettivi posti a diversi angoli. Le differenze nei risultati di tali esperimenti sono state spiegate con riferimento agli indici di rifrazione dei liquidi componenti il sistema.

Successivamente, con una seconda versione dell'apparato sperimentale, è stata investigata la struttura dell'acqua a contatto con un fluido idrofobico. Il profilo Raman dell'interfaccia tra acqua e tetracloruro di carbonio è stato misurato con una risoluzione un'ordine di grandezza migliore di quella ottenuta precedentemente. Lo spostamento spettrale della banda di stretching dell'acqua è indicativa di un indebolimento del legame a idrogeno nella regione dell'interfaccia in accordo con i modelli teorici recentemente proposti.

Le misure di campo vicino dell'interfaccia liquido-liquido sono caratterizzate da molti spettri e quindi adatte ad un'analisi statistica. L'analisi a componente principale è stata utilizzata come metodo supplementare per l'identificazione di *pattern* e per sottolineare similarità e differenze nei dati.