

콜로이드 입자 탐침을 장착한 원자힘 현미경(AFM)에 의한 물리화학적 먼거리 상호작용 힘의 나노 스케일에서의 측정

전 명 석[†] · 송 인 규*

한국과학기술연구원 복잡유체 연구팀, *강릉대학교 환경응용화학공학과
(2003년 5월 20일 접수, 2003년 6월 13일 채택)

Nano-Scale Measurements of Physicochemical Long-Range Interaction Force by Atomic Force Microscopy with Colloidal Particle Probe

Myung-Suk Chun[†] and In Kyu Song*

Complex Fluids Research Team, Korea Institute of Science and Technology (KIST), Seoul 130-650, KOREA

*Department of Environmental and Applied Chemical Engineering, Kangnung National University, Kangnung 210-702, KOREA

(Received May 20, 2003; accepted June 13, 2003)

요약: 정전상호작용 힘은, 하전된 고체벽면으로 한정되어 있는 미세 공간에서의 정전위장의 물리화학적 현상을 이해하고, 콜로이드 및 나노입자들이 분산되어 있는 복잡유체(complex fluid)의 거동을 해석하는데 중요하다. 본 연구에서는, 질화실리콘(Si₃N₄) 표준팁과 실리카 평판 표면, 그리고 콜로이드 탐침(colloid probe) 기법에 의해 실리카 입자와 실리카 평판 표면사이의 거리에 따른 정전상호작용 힘의 원자힘 현미경(atomic force microscope) 실험결과를 얻었다. 작동조건인 접촉모드(contact mode)로, 염화칼륨 1.0 mM 농도를 갖는 전해질 용액의 pH를 변화시키면서 수십 나노미터 범위의 거리에 대해 측정하였다. 실리카 입자와 같이 잘 정의된 구형의 기하학적 구조를 가진 콜로이드 탐침 기법을 시도하여 얻어진 결과를 Derjaguin 근사에 의한 계산 결과와 비교하였다. 실리카 평판과 입자간의 거리가 근접할수록, 일정한 전위조건에서의 Derjaguin 근사 계산이 실험결과보다 큰 값을 나타냄을 확인하였다.

Abstract: The electrostatic interaction force is important to understand the physicochemical phenomena of electrostatic field in the micro-space confined to the charged solid wall and to analyze the behavior of complex fluids dispersed by either colloids or nano-particles. Atomic force microscopy results were obtained for electrostatic interaction force profiles between a silicon nitride tip and a silica surface by the standard method as well as between a silica particle and a silica surface employing a colloid probe technique. Distances ranging several tens of nanometers were successfully measured under a contact mode in 1.0 mM KCl electrolyte solution at different pH values. Experimental results obtained by the colloid probe with a well-defined sphere of silica particle were compared with calculation data from Derjaguin approximation. As the separation distance between the silica surface and the silica particle was decreased, the Derjaguin approximation under a constant potential condition gave greater interaction forces than the measured values.

Keywords: atomic force microscope, colloid probe, electrostatic interaction force, Derjaguin approximation, silica

1. 서 론

원자힘 현미경(atomic force microscope, AFM)은 1980년대 중반에 개발된 이후로 자연과학 및 공학분야에서 널리 이용되고 있다. 전도성 및 비전도성 물질 모두에 적용하게 되고, 특히 액체로 젖어 있는 시료에 대해서도 측정이 가능하여 실제 상황에서의 표면특성을 관측할 수 있다[1]. AFM의 이런 장점은 콜로이드입자, 나노입자, 혹은 생체분자 등이 수용액에 분산되어 있는 복잡유체 시스템에서 많은 역할이 기대되고 있다. 본래 AFM의 영상화 기능은 나노크기 수준의 힘을 매우 정확하게 감지할 수 있는 기능에서 비롯된다. 그러므로, AFM의 주요역할은 물체 표면에 대한 영상화보다는 물체와 물체사이에 존재하는 먼거리 상호작용 힘의 측정에 있다고 할 수 있다[2].

AFM으로 관측되는 수용액에서의 두 물체 표면간의 상호작용

힘은, 고전적으로 밝혀진 Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) 원리에 따른다[3,4]. 고체 평판과 수용액이 접촉하면, 하전된 이온전하들은 경계면에서의 거리에 따라 Boltzmann 분포를 갖게 되고 퍼텐셜이 존재한다. 고체표면이 음(-)으로 하전되면, 전해질 용액에 있는 상대이온인 양이온들은 하전된 표면에 근접하고, 표면부터의 거리에 따라 지수함수적으로 감소하면서 분포한다. 전해질 용액의 pH에 따라 표면전하의 해리도가 변하고, 표면이 음(-)이나 양(+)으로 하전되는 상태에 대한 기준을 나타내는 등전점(isoelectric point, IEP)이 결정된다[5]. 따라서, AFM을 이용한 pH에 따른 상호작용 힘의 측정은 물체의 표면전위에 대한 정보와 등전점과 같은 정전기적 특성을 이해하는데 매우 중요하다. 널리 알려져 있듯이, 반경 a 이고 Debye 전기이중층(double layer) 두께가 κ 로서 하전된 구형 입자 주위의 정전위장은 다음의 Poisson-Boltzmann (P-B) 관계식에 지배된다.

[†] 주 저자 (e-mail: mschun@kist.re.kr)

$$\nabla^2 \psi = (\kappa a)^2 \sinh \psi \quad (1)$$

하전 입자들의 분산용액에서 자유에너지는 전체 전하량이 일정한 경우와 경계면에서의 퍼텐셜이 일정한 두 경우를 각각 생각해 볼 수 있다. 따라서, 식 (1)의 해를 구하기 위한 경계조건으로서 입자표면의 퍼텐셜 ψ 가 일정한 조건(즉, $\psi = \psi_s$)과, 입자의 표면 S가 일정한 표면전하밀도 σ 를 갖는 조건(즉, $\mathbf{n} \cdot \nabla \psi = \sigma$)이 있다.

상호작용 힘에 대한 이론계산을 살펴보면, 비교적 단순한 시스템인 임의의 크기를 갖는 구형입자와 평판간의 경우라 하여도 P-B 식의 비선형적 특성으로 인해 결코 간단한 문제는 아니다. 영국의 W.R. Bowen 교수와 그의 연구자들은, AFM 관측에서 팁(tip) 위에 콜로이드 입자를 붙인 콜로이드 탐침(colloid probe) 기법을 새로이 시도하여 입자표면과 다른 물체표면사이의 거리에 따른 상호작용 힘을 측정하였다[6,7]. 이는 기존의 AFM 관측에서 한 단계 발전시킨 의미있는 성과로서, 나노수준의 연구가 화학 및 생물공학에서 기여할 수 있는 하나의 예를 창출한 것이라 하겠다.

본 연구의 목적은, AFM을 이용하여 수십에서 수 나노미터 이하의 영역으로 매우 근접한 두 물체간의 상호작용 힘에 대한 정확한 측정에 있다. 용액 속에서 질화실리콘(Si_3N_4) AFM 표준 팁과 실리카 평판 표면간의 상호작용 힘을 여러 pH에서 측정한 실험을 우선 수행하였다. 그리고, 구형 실리카 입자를 캔티레버(cantilever)에 붙인 콜로이드 탐침을 자체 제작하여, 수직 거리에 따라 하전된 실리카 평판 표면을 스캔하여 용액 속에서 입자와 표면 사이의 거리에 따른 상호작용 힘을 주어진 pH에서 측정하였다. 콜로이드 탐침 기법은 구-평면, 구-곡면, 또는 구-구와 같이 다양한 기하학적 조건에 대한 상호작용 힘을 정량화 하고자 할때 매우 유용한 기법이다. 본 연구의 실험결과가 이론연구자들에게 의미있는 데이터가 되도록, Derjaguin 근사 계산과의 비교를 제시하였고 근사해석이 갖는 한계를 명확히 언급하였다.

2. 실험

2.1. AFM 장치와 콜로이드 탐침 제작

본 실험에서는 Autoprobe CP(Park Scientific Instruments, CA) 장비에 100 μm 스캐너를 장착하여 힘의 측정에 사용하였다. 모든 실험은 AFM 팁을 용액 속에 완전히 잠길 수 있게 하는 liquid cell 안에서 이루어졌으며, 용액의 퍼짐이나 수증기 발생을 방지하기 위한 open cell cartridge를 장착하였다. 측정상의 오차를 가능한 최소화하기 위해 각각의 실험 후에는 장착된 장치들을 분리하여 세척한 후 사용하였다.

Si_3N_4 AFM 팁과 실리카 평판사이의 상호작용 힘은 산화 실리콘(Si) 웨이퍼 표면에 Si_3N_4 층이 장착된 V형의 표준 AFM 탐침(Park Scientific Instruments, CA)을 사용하여 측정하였다. Si_3N_4 팁은 높이 3 μm , 한변의 길이 4 μm 인 피라미드 형태이다. 한편, 콜로이드 팁은 40 μm 직경의 구형 실리카 입자(Duke Scientific Corp., CA)를 에폭시 본드(Devcon Corporation, MA)로 AFM 캔티레버에 붙여서 제작하였다. 접착과정은 광학현미경(SV11, Carl Zeiss, Göttingen)으로 직접 관측하면서 매우 정밀하게 수행되었다. 입자의 직경이 팁의 높이 보다 현저히 큰 경우 팁이 장착된 탐침도 사용할 수 있으므로, Figure 1과 같이 표준 V형 마이크로레버가 사용되었다.

2.2. 상호작용 힘 측정

일반적으로 힘 측정은 시료표면에 대해 수직방향으로의 압전(piezoelectric) 소자의 이동거리에 대한 캔티레버의 휘는 정도로부터 구해진다[8]. 캔티레버의 휘어지는 정도는 레이저 광 다이오드와 위치변화에 광 검출기(position sensitive photo detector, PSPD)를 이용해 측정한다. 캔티레버가 휘어지면 레이저의 위치가 달라지

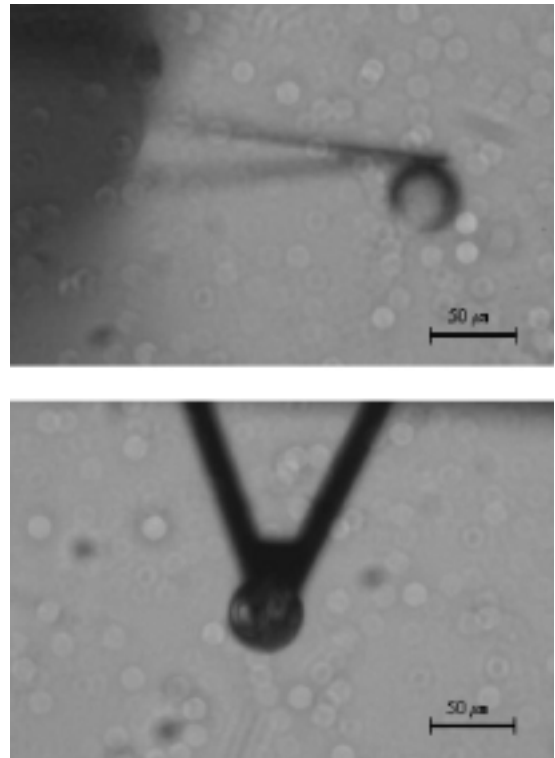


Figure 1. Optical microscopy image of colloid probe with a spherical silica of 20 μm radius, which was glued with epoxy resin to the end of V-shaped AFM cantilever (upper: side view, lower: top view).

게 되고, 이때 그 차이를 광 검출기(PSPD)에 의해 감지하게 된다. 힘 측정은 압전소자가 부착된 스캐너가 시편을 탐침 쪽으로 이동시키는 동안, 캔티레버의 휘어짐을 기록한다.

Figure 2에서와 같이, 측정하고자 하는 시편과 탐침의 거리가 충분히 멀 때는 캔티레버는 위쪽으로도 아래쪽으로도 휘어지지 않는다. 이것은 상호작용이 없는 영역(즉, 힘의 영점)을 나타낸다. 스캐너가 탐침에 가까이 가면 캔티레버가 휘어지기 시작하다가 어느 지점에 이르면 그 이후로부터 시편의 이동거리와 광 검출기에 감지된 캔티레버의 휘어짐이 선형인 함수(즉, 거리의 영점)가 된다. 이 영역은 압전소자에 주어지는 전기적 힘이 선형적으로 시편의 이동거리로 전환되어 캔티레버를 변형시키는 구간이므로 이후에 스프링 계수로 사용하여 Hook's 법칙에 의해 힘의 계산에 사용된다. 스프링 계수의 결정에는 그밖에 Young's modulus와 캔티레버의 부피에 의한 계산[5]이나, 질량침가에 의한 공진 주파수 변화 측정 방법[9] 등이 종종 이용된다. 본 연구에서는, 스캔 속도를 256 \times 256 resolution으로 1 Hz, 평균 스프링 계수는 0.5 N/m인 조건으로 하였다. 상호작용 힘은 1.0 mM 염화칼륨(KCl) 수용액에 잠겨있는 상태에서 측정하였는데, 용액의 pH는 NaOH와 HCl 용액을 이용하여 pH meter(MP225, Mettler Toledo)로 조절하였다.

2.3. 표면 제타전위

실리카 입자의 제타전위는 입자가 분산된 서스펜션 용액에 전기장을 걸어서 나타나는 전기영동(electrophoresis)에 의한 입자 이동도(mobility)를 감지하여 산출하는 Zeta Sizer(Model 3000HS, Malvern Instruments Ltd.)로 측정하였다. 광산란의 레이저를 통하여 감지된 입자 이동도는 Doppler 원리에 의해 구해지고, 입자 이동도와 가해진 전기장과의 관계에서 Smoluchowski의 정의를 통해 입자

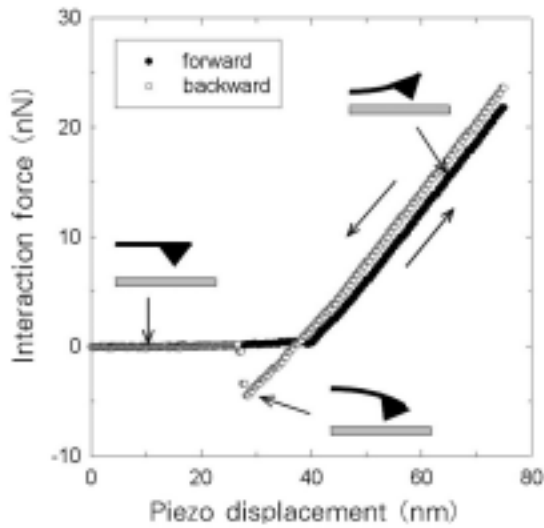


Figure 2. Long-range interaction force versus piezo displacement curve measured between silica (oxidized Si wafer) surface and Si_3N_4 standard AFM tip in 1.0 mM KCl electrolyte solution at pH 4.9. Cantilever is bent downward at snap-in point in forward processing, whereas it is bent upward with snap-out in backward processing.

이동속도를 구하여 입자의 제타전위를 결정한다. 실리콘 웨이퍼는 공기 중에 방치했을 경우 상당한 두께의 산화막이 자연적으로 형성되므로 산화 실리콘 웨이퍼를 실리카 평판 표면으로 준비하였다. 여기서 실리콘 웨이퍼는 표면에 붕소가 첨가된 p-type의 고순도 Si(100)으로, 이의 제타 전위는 흐름채널에 대한 전기영동 광산란 방식인 ELS-8000 (Otsuka Electronics, Osaka)을 이용하여 Figure 3과 같이 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실리카 평판 표면과 질화실리콘 팁 사이의 상호작용

우선 Si_3N_4 AFM 표준 팁으로 실리카 평판(즉, 산화 실리콘 웨이퍼)에 대한 먼거리 상호작용 힘을 Figure 4와 같이 pH 3.1, 4.9 그리고 8.9에서 거리에 따라 측정하였다. 여기서 접촉점(jump to contact point, snap-in point)으로부터 수십 나노미터 수준 거리의 힘을 살펴보았다. 기존의 연구결과와 마찬가지로 본 연구 결과도 상호작용 힘이 pH에 강하게 의존하는 것을 보여준다. Figure 3으로부터 pH 3.1 이상에서 실리카 평판 표면은 음(-)으로 하전됨을 알 수 있고, Si_3N_4 는 pH 3.1에서는 양(+)으로 하전되지만, pH 4.9와 8.9에서는 음(-)으로 하전됨으로 보고되어 있다[2]. 즉, pH 4.9와 8.9에서는 정전 반발력(repulsive force)이 지배적이고, pH 3.1에서는 정전 인력(attractive force)이 지배적이다. 앞에서 언급한 바와 같이, 표면의 하전성은 용액의 pH가 등전점보다 높고 낮음에 따라 결정된다.

화학 처리를 하지 않은 Si_3N_4 가 공기 중에서 표면이 산화되어 일정 두께의 산화막이 형성되는 사실에서 Si_3N_4 팁은 실리콘 산화막으로 덮여 있다고 볼 수 있다[8]. 이상적인 경우로서, AFM의 탐침 끝에는 하나의 원자가 있고 작용하는 힘의 대부분이 그 원자에 집중된다고 가정하면 Figure 4는 실리카 평판 표면과 실리카 입자의 점 전하(point charge) 사이의 상호작용 힘을 정성적으로 보여준다고 하겠다. 하지만, AFM 팁은 실제로는 피라미드 형태이므로 이런 가정의 결과와는 큰 차이가 있게 된다.

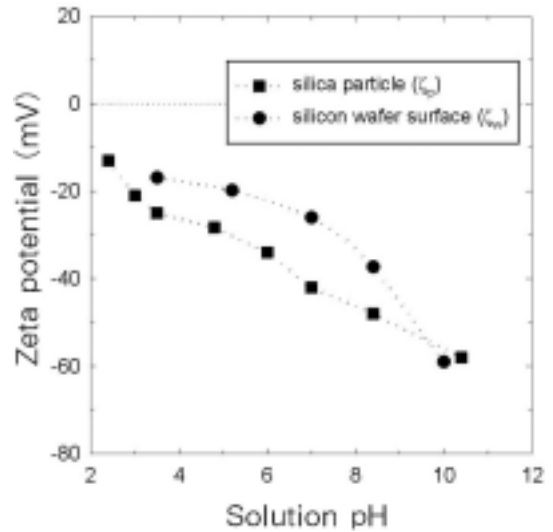


Figure 3. The plots of zeta potential versus solution pH for oxidized Si wafer and silica particle at 1.0 mM KCl concentration.

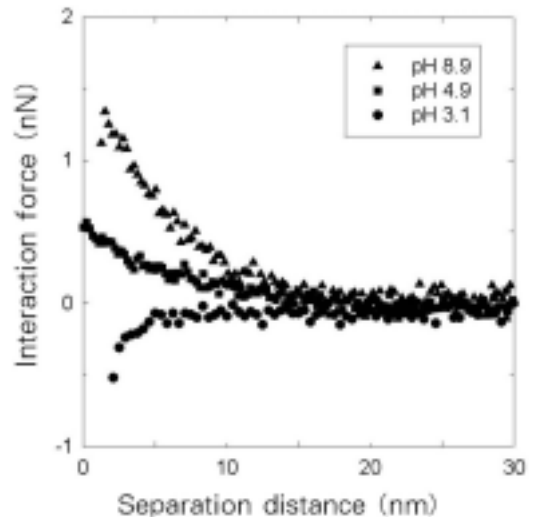


Figure 4. Experimental force-distance curves between silica (oxidized Si wafer) surface and Si_3N_4 standard AFM tip, measured in 1.0 mM KCl electrolyte solution at different pH.

3.2. 실리카 평판 표면과 구형 실리카 입자 콜로이드 팁 사이의 상호작용

위에서 밝힌 대로, AFM 표준 팁을 이용한 상호작용 힘의 직접적인 측정은 일반적으로는 널리 이용되고 있으나, 팁의 기하학적 형태로 인해 실험 결과를 이론적으로 검증하는데 분명히 제한이 있다. 따라서, 콜로이드 탐침 기법으로서 잘 정의된 기하구조를 가진 구형 실리카 입자에 의한 콜로이드 팁을 장착하여 실리카 평판에 적용하면 구형입자-평판간의 문제가 된다. 두 물체간의 거리 h 에서의 상호작용 힘에 대해 무차원으로 표현되는 Derjaguin 근사식은 다음과 같다[10,11].

$$F^* = 2\pi\beta(xa) \left(\frac{\exp(-xh)}{1 + \alpha\exp(-xh)} \right) \tag{2}$$

여기서, 식 (2)의 계수인 α , β 는 각각 다음과 같다.

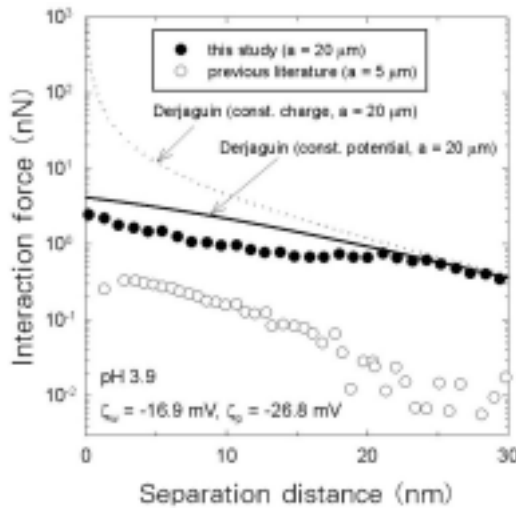


Figure 5. Interaction force versus distance curve between silica (oxidized Si wafer) surface and silica colloid tip in 1.0 mM KCl electrolyte solution at pH 3.9. Both approximate calculations for comparison and literature data[13] for reference are also provided.

$$\alpha = \begin{cases} 1 & \text{for constant potential} \\ -1 & \text{for constant charge} \end{cases} \quad (3)$$

$$\beta = \begin{cases} 1 & \text{for spheres with equal radii} \\ \sqrt{2} & \text{for a sphere and a cylinder with equal radii} \\ 2 & \text{for a sphere and a flat plate} \end{cases} \quad (4)$$

한편, Debye 전기이중층 두께의 역수인 $\kappa = \sqrt{\frac{2n_{i,b}Z_i^2e^2}{\epsilon kT}}$ 으로, $n_{i,b}$ 는 벌크용액에서 i 이온의 농도, Z_i 는 i 이온의 원자가(valence), e 는 기본전하, 그리고 ϵ 는 유전상수이다. 25 °C에서 이온들이 1-1로 해리되는 대칭형 전해질 수용액의 경우에 대한 물리적 상수들 (i.e., $e = 1.6 \times 10^{-19}$ Coul, $\epsilon = 80 \times 8.854 \times 10^{-12}$ Coul²/J · m)을 도입하면 κ (nm⁻¹) = 3.278 $\sqrt{\text{ionic strength (Mol)}}$ 으로 표현된다[12]. 식 (2)에 실리카 평판 표면과 입자의 제타전위 ζ_w 와 ζ_p 를 각각 도입하면, 차원화된 먼거리 상호작용 힘 F 는 다음과 같다.

$$F = F^*(\epsilon \zeta_w \zeta_p) \quad (5)$$

실험결과는 각각의 pH에 대한 250개의 데이터에서 선정한 29~36개의 값을 힘과 거리의 그래프로 도시하였다. Figures 5와 6은 상호작용 힘과 거리에 대한 결과로서, Figure 3에서와 같이 주어진 pH 조건에서 실리카 평판과 입자 모두 음(-)으로 하전되므로 정전 반발력이 주된 상호작용 힘으로 작용함을 알 수 있다. 또한, 수십 나노미터인 측정 거리에 비해 텡으로 사용된 콜로이드 입자 반경이 상당히 크므로, 충분히 가까운 거리에서는 곡률이 무시되어 두 평판 사이의 상호작용 힘으로 볼 수 있다. 반경이 5 μm인 실리카 입자(Supelco, Inc.)로 제작된 텡과 실리카 평판 표면간에 동일한 pH 조건에서 측정된 기존의 문헌결과도 함께 제시하였다[13]. 본 연구의 AFM 결과와 문헌결과의 차이는 콜로이드 텡의 입자직경 차이와 사용된 실리카 입자와 실리카 평판 표면의 물성 차이에 있다. Figure 5에서 가상적으로 거리가 0인 지점에서의 힘은, pH 3.9에서는 약 2.5 nN이고 pH 9.2에서는 약 13.5 nN으로 나타난다.

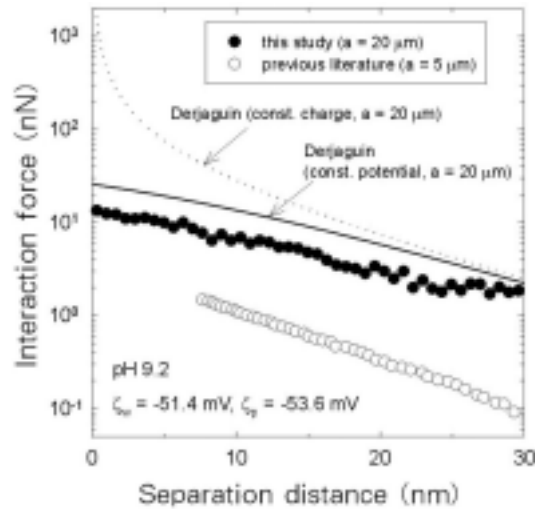


Figure 6. Interaction force versus distance curve between silica (oxidized Si wafer) surface and silica colloid tip in 1.0 mM KCl electrolyte solution at pH 9.2. Both approximate calculations for comparison and literature data[13] for reference are also provided.

여기서, charge regulation model을 이용하여 좀더 복잡한 계산과정을 적용하면 이 값들에 대한 해석도 가능함을 지적한다[13,14].

두 물체간의 거리가 어느 정도 떨어져 있는 경우에, Derjaguin 근사는 일정한 전위 조건에서는 잘 맞지만, 일정한 전하 조건에서는 거리가 가까울수록 크게 발산하는 결과를 가져오기 이미 알려져 있다[4,10,11]. 또한, 두 물체간의 거리가 근접해지면 일정한 전위 조건에서도 정확도는 급격히 떨어진다. Figures 5와 6에서도 평판과 입자간의 거리가 가까워질수록 Derjaguin 근사값이 AFM 측정에 의한 상호작용 힘보다 크게 나타나는 경향이 심해짐을 볼 수 있다.

4. 결 론

AFM은 나노미터 수준의 가까운 거리에 대한 상호작용 힘의 직접 측정이 가능하므로 하전된 두 물체간의 표면 특성에 대한 유용한 정보를 제공한다. 본 연구에서는, Si₃N₄ AFM 표준 텡과 실리카 평판 사이, 그리고 실리카 입자에 의한 콜로이드 텡과 실리카 평판 사이의 거리에 대한 정전상호작용 힘을 주어진 전해질 용액의 조건에 대해 AFM 접촉모드로 측정하였다. 용액의 pH가 증가할수록 실리카 평판 표면과 입자 모두 제타전위 크기가 증가하기 때문에 정전상호작용 힘은 증가하였다. 비교적 신뢰할 수 있는 일정한 전위 조건에서도 평판과 입자간의 거리가 근접하게 되면 Derjaguin 근사값이 AFM의 측정값보다 크게 나타나는 비교결과로부터, Derjaguin 근사 계산의 한계성을 분명히 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는, 한국과학재단 특장기초연구사업(R01-2001-000-00411-0)의 지원으로 수행되었고 이에 감사합니다.

사 용 기 호

- a : particle radius [m]
- e : elementary charge [Coul]

F	: interaction force [N]
F^*	: dimensionless interaction force [-]
h	: separation distance [m]
kT	: Boltzmann thermal energy [J]
\mathbf{n}	: unit normal vector [-]
$n_{i,b}$: concentration of charged i ions in the bulk solution [1/m ³]
S	: surface [m ²]
Z_i	: valence of type i ions [-]

그리스 문자

α, β	: coefficients of Derjaguin approximation [-]
ϵ	: dielectric constant [Coul ² /J · m]
ζ	: zeta potential [V]
κ	: inverse Debye length [1/m]
σ	: dimensionless surface charge density [-]
ψ	: dimensionless electrostatic potential [-]

참고 문헌

1. S. N. Magonov and M.-H. Whangbo, Surface Analysis with STM and AFM: Experimental and Theoretical Aspects of Image Analysis, VCH, New York (1996).
2. I. Larson, C. J. Drummond, D. Y. C. Chan, and F. Grieser, Direct Force Measurements between Silica and Alumina, *Langmuir*, **13**, 2109 (1997).
3. C. J. van Oss, Interfacial Forces in Aqueous Media, Marcel Dekker, New York (1994).
4. R. J. Hunter, Foundations of Colloidal Science, 2nd Ed., Oxford Univ. Press, Tokyo (2001).
5. S. Veeramasuneni, M. R. Yalamanchili, and R. J. D. Miller, Measurement of Interaction Forces between Silica and α -Alumina by Atomic Force Microscopy, *J. Colloid Interface Sci.*, **184**, 594 (1996).
6. W. R. Bowen, N. Hilal, R. W. Lovitt, and C. J. Wright, Direct Measurement of Interactions between Adsorbed Protein Layers Using an Atomic Force Microscope, *J. Colloid Interface Sci.*, **197**, 348 (1998).
7. W. R. Bowen, N. Hilal, M. Jain, R. W. Lovitt, A. O. Sharif, and C. J. Wright, The effects of electrostatic interactions on the rejection of colloids by membrane pores - visualisation and quantification, *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 369 (1999).
8. W. A. Ducker, T. J. Senden, and R. M. Pashley, Measurement of Forces in Liquids Using a Force Microscope, *Langmuir*, **8**, 1831 (1992).
9. J. P. Cleveland, S. Manne, D. Bocek, and P. K. Hansma, A nondestructive method for determining the spring constant of cantilevers for scanning force microscopy, *Rev. Sci. Instrum.*, **64**, 403 (1993).
10. S. L. Carnie and D. Y. C. Chan, Interaction Free Energy between Identical Spherical Colloidal Particles: The Linearized Poisson-Boltzmann Theory, *J. Colloid Interface Sci.*, **155**, 297 (1993).
11. S. L. Carnie, D. Y. C. Chan, and J. Stankovich, Computation of Forces between Spherical Colloidal Particles: Nonlinear Poisson-Boltzmann Theory, *J. Colloid Interface Sci.*, **165**, 116 (1994).
12. M.-S. Chun, Electrokinetic Flow Velocity in Charged Slit-like Microfluidic Channels with Linearized Poisson-Boltzmann Field, *Korean J. Chem. Eng.*, **19**, 729 (2002).
13. B. V. Zhmud, A. Meurk, and L. Bergström, Evaluation of Surface Ionization Parameters from AFM Data, *J. Colloid Interface Sci.*, **207**, 332 (1998).
14. B. V. Zhmud, A. Meurk, and L. Bergström, Application of charge regulation model for evaluation of surface ionization parameters from atomic force microscopy(AFM) data, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **164**, 3 (2000).