

土 粒 子

うもれた界面 (buried interface) の性質を測る

羽 藤 正 勝*

相異なる物質が接触するとその境界面では、お互いが影響しあって、もとの物質とは構造も性質も違った部分(これが、いわゆる界面とか表面と言われているもの)ができます。その厚さは数Å～数百Åと大変薄いのですが、技術的にも重要であると同時に、新しい現象の発見が期待できる等、基礎的な視点からも、今や大変魅力的な研究課題となっています。

土の粒子についても、その表面電位、親水性-疎水性のバランス、イオンや、有機物の吸着、あるいは、粒子表面付近でのこれらの濃度分布等が土の物性やその近くに住む微生物の生態と密接に関係していることが予想されます。

ここでは、界面の性質をいかにして、分子や原子のレベルで測るかということについて考えてみたいと思います。さて、界面の性質を測るに当たっていくつかの問題があります。

第一の問題は、例えば粒子が水と接しているということです。真空中での性質を知りたいのなら ESCA とか SIMS とかの界面分析機器を利用すればよい。しかしこれらの高価な機器も、水があるとその性能の大半を失ってしまいます。水と接した界面のようないわゆる“うもれた界面”の性質を、原子・分子のレベルで測る方法は余り多くありません。

第二の問題は、界面が始めに述べたように大変薄いことです。界面の性質を直接測定するためには測定用のプローブを界面の中にもぐりこませる必要がありますが、Åオーダーの厚さを考えると、容易なことではありません。

ここでは、粒子の表面電位 ψ_0 の測定を例にとりましょう。表面電位の測定方法として従来から粒子の電場中での移動度(u)からゼータ電位(ξ)を測定することが良く行われています。ゼータ電位は、Helmholtz-Smoluchowski の式

$$\xi = (4\pi\eta/D)u$$

を用いて求められます。ここで η 、Dは粒子の分散して

いる水溶液の粘度と誘電率を示します。この時、問題となるのはこのゼータ電位が、表面付近の電位を反映していることは間違いのないとしても、表面からどの位はなれた位置の電位を表しているか正確にわからないことです。また、 η 、やDの値として、水溶液の値をそのまま用いることが多いのですが、表面付近ではバルクの値と大きく違っている可能性もあるわけで、そうするとゼータ電位の値すらどの位信用できるかといった問題が生じてくるのです。

このようなあいまいさのない、表面の電位を直接測ることが最近可能になりました。スペースの関係で詳細は省きますが、原子レベルで平坦な2枚のマイカ(雲母)のへき開面間の距離をピエゾ素子やモーターを用いてÅレベルで制御し、その表面間に作用する表面分子間力を測定し、それから表面の電気的性質を求めようというものです。これらの測定は水中で行うことができます。図1に0.0001 M KBr 水溶液中、図2に0.0012 M および0.01 M KNO₃ 水溶液中で測定した表面分子間力(F)の表面間距離依存性の例を示します。正のF値は力が反発力であることを示します。マイカの表面は負の荷電をもっています。従って図にみられる斥力は表面の負電荷間の静電斥力を示しています。実線や点線は表面間に作用する静電斥力とファンデルワールス力の理論(DLVO理論)のコンピュータシミュレーションの結果です。電解質濃度が増すと斥力の到達する距離が小さくなるのは、溶液中にあるイオンによって静電斥力がしゃへいされるため、理論的には、Debye Length κ^{-1}

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0KT}{\sum_i e^2\rho_i z_i^2}} \approx \frac{0.305}{\sqrt{C}} \text{ (nm 単位)}$$

で表されますが、実験から求められた κ^{-1} と理論値は各々30.9 nm, 30.5 nm (10⁻⁴MKBr) 8.9 nm, 8.8 nm (1.2×10⁻³M KNO₃) 4.0 nm 2.9 nm (1.1×10⁻²M KNO₃)と良い一致を示しています。実験結果をコンピュータシミュレーションすることによってマイカ表面の表面電位や表面荷電密度を求めることができます。

多くの実際的な問題にはこの方法は直接利用できないかもしれません。

*繊維高分子材料研究所 〒305 つくば市東1-1-4
土壌の物理性 第62号 p.79~80 (1991)

しかし、このような表面に直接アクセスする方法で得られた正確な界面近傍の知識は、先の Helmholtz-Smoluchowski の式の解釈に反映され、より正しい現象

の把握につながるでしょう。このような新しい測定手段の進歩によって“うもれた界面”研究の新しい夜明けが近づいています。

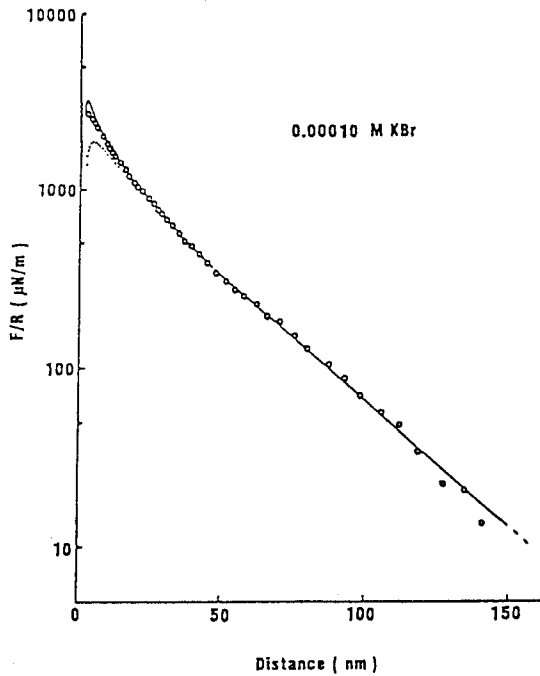


図1 0.0001 M KBr 水溶液中のマイカ間に作用する表面分子間力

○: 実測値
 - : σ 一定条件下の DLVO 力
 --- : ϕ_0 一定条件下の DLVO 力
 $\phi_0 = -110$ mV, $\kappa^{-1} = 30.9$ nm
 $A = 2.2 \times 10^{-20}$ J を用いて計算した。

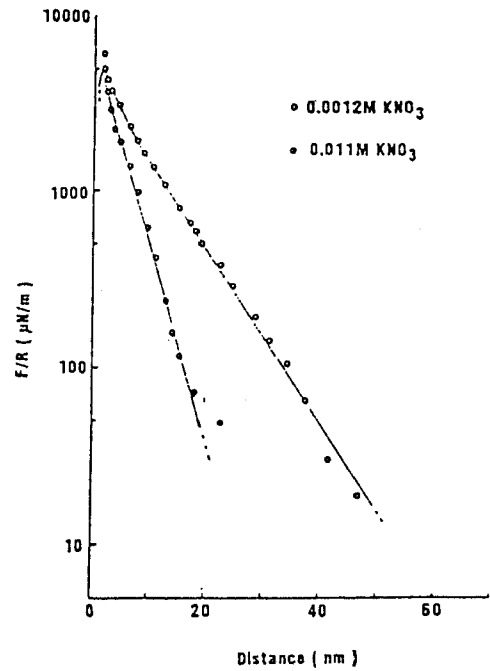


図2 KNO_3 水溶液中のマイカ間に作用する表面分子間力

○: 実測値
 - : σ 一定条件下の DLVO 力
 --- : ϕ_0 一定条件下の DLVO 力
 $\phi_0 = -85$ mV, $\kappa^{-1} = 8.8$ nm
 $A = 2.2 \times 10^{-20}$ J
 0.0011 M KNO_3 水溶液
 $\phi_0 = -65$ mV, $\kappa^{-1} = 4.0$ nm
 $A = 2.2 \times 10^{-20}$ J を用いて計算した。