

固液界面纳米气泡的研究进展

张雪花 胡 钧*

(上海交通大学生命学院纳米生物学实验室 上海 200030)

摘 要 根据经典热力学理论,在水中纳米级的气泡难以长期稳定存在。近年来却有大量的实验结果表明固液界面存在纳米气泡,原子力显微镜也直接观察到了纳米气泡。有关纳米气泡的研究具有巨大的理论和实际意义,它对表面科学、流体动力学、生物科学以及一些应用领域都有深远的影响。纳米气泡会引起流体在界面的滑移,减少流动阻力,并与表面粘附、胶体分散、矿石浮选、废渣处理等方面密切相关。目前关于纳米气泡的研究才刚刚开始,对于它的基本物化性质的了解还不多,但其重要性已经引起相关领域的极大关注。本文综述了从提出纳米气泡存在一直到实验证明的过程、纳米气泡的形成机制和形貌、分布特征等基本性质以及纳米气泡的存在对疏水长程作用和流体滑移的影响,并阐述了生物学中一些与纳米气泡存在有关的问题。

关键词 固液界面 纳米气泡 评述

中图分类号: O647.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-281X(2004)05-0673-09

Nanobubbles at the Solid/Water Interface

Zhang Xuehua Hu Jun*

(Nanobiology Laboratory, Bio-X Life Science Research Center, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

Abstract Bubbles at nanometer scale could not exist stably according to classic theories. A lot of recent experimental results, however, have proven that there are nanobubbles at solid/water interface. The images of atomic force microscopy (AFM) in liquids revealed nanobubbles adsorbed on solid surfaces and provided the direct evidence for their existence. The presence of nanobubbles at the solid/liquid interface may be related to some important interfacial phenomena, for example the hydrophobic attraction and the slippage of simple fluids near a wall. So it has profound meanings in surface science, hydrodynamics, biology and many application fields. At present the study of nanobubbles is on the initial stage and researchers have paid enough attention to its influence. In this article the indirect and direct evidence for the presence of nanobubbles and the basic properties of nanobubbles, including its formation mechanism, morphology and distribution, are reviewed. And the influence of nanobubbles on the long-rang hydrophobic interaction, fluid slippage and some biological problems is discussed.

Key words solid/water interface; nanobubble; review

一、引 言

水是我们居住的这个星球上最常见的液体,实际上它具有太多的奇特之处而人们目前远远没有完全了解它。在有关水的研究中界面水的性质是其中一个热点。已经发现固体表面的水处于纳米尺度时

会具有一系列宏观状态下没有的新特性现象,如常温下的“冰”^[1,2]。固液界面纳米级的气泡的存在使界面水的行为更加扑朔迷离。

根据经典热力学的计算结果表明,纳米级气泡的存在时间仅为 $100\mu\text{s}$ ^[3]。但是实验与经典理论的结果不符,上世纪末已经有人从实验结果出发相继

收稿:2003年12月,收修改稿:2004年3月

*通讯联系人 e-mail:jhu@mail.sjtu.edu.cn

提出固液界面纳米气泡的存在,近年来原子力显微镜(AFM)也直接观察到了纳米气泡。经过一番争论后人们逐渐开始相信固液界面存在纳米气泡的真实性,相关研究也越来越多。由于纳米气泡对表面科学、流体动力学、生物学以及一些应用领域都有深远的影响,这方面的研究无疑具有巨大的理论和实际意义。本文综述了纳米气泡存在的间接和直接证据,纳米气泡基本性质包括它的形成机制、形貌和分布特征等以及在物化领域和生物学领域中一些与纳米气泡有关的问题,希望能引起国内相关领域的研究者对固液界面纳米气泡的重视。

二、固液界面存在纳米气泡的证实

固液界面存在纳米气泡是在研究表面疏水长程作用机制的过程中提出的。大约 20 多年前人们发现浸在水中的两个疏水固体表面相互靠近时,它们之间在相距较远时就形成很强吸引作用被称作疏水长程作用。这种作用的范围在几十 nm 到几百 μm 之间,经典的 DLVO 理论无法解释它的起因。曾有不同的假说解释疏水作用的来源^[4]:第一种,在疏水物质表面水无法保持体相水的结构,水结构的变化导致两个疏水表面间的长程引力;第二种,疏水长程作用其实是疏水表面诱导的静电作用;第三种,在固液界面存在纳米气泡。前两种说法与理论和实验都明显不符,已基本被否定。由于纳米气泡很难检测,它的存在虽然有大量的间接证据的支持但一直没有得到直接的实验证实,直到 2000 年至 2001 年纳米气泡的原子力显微镜图像的发表。

1. 固液界面纳米气泡存在的间接证据

最先将疏水作用与固液界面的小气泡联系起来的是 Hugo 等人的研究结果。1988 年他们利用表面力装置(surface force apparatus, SFA)测定疏水长程作用的同时用干涉仪从 SFA 侧面对两表面间液体变化情况进行观察,发现表面间产生疏水长程作用的同时会有“空穴(cavity)”形成。他们认为“空穴”是水汽化形成的一个蒸汽泡。由于仪器限制他们,仅观察到了微米级的“空穴”,无法确定纳米级的“空穴”是否存在^[5]。若在纳米尺度得到表面力的精细特征必需要有分辨率更高的仪器。

随着 AFM 在表面科学中的应用,人们才有可能在纳米水平对表面间的各种作用力进行更精细的表征。AFM 的工作原理是使用一个一端固定而另一端装有针尖的弹性微悬臂来检测样品表面形貌或其表面性质。当针尖扫描时,同距离有关的针尖-样品

间相互作用就会引起微悬臂发生形变。一束激光照射到微悬臂的背面,微悬臂将激光束反射到光电检测器,检测器不同象限接收到的激光强度差值同微悬臂的形变量成比例关系,见图 1。反馈系统根据检测器电压的变化不断调整针尖或样品 z 轴方向的位置,可以保持针尖-样品间作用力恒定。通过测量检测器电压对应样品扫描位置的变化,就可得到样品的表面形貌。AFM 不仅能够观察样品的表面形貌,获得纳米级的高成像分辨率,还能对表面间的各种力进行精细测量。有关纳米气泡的研究中开始利用的 AFM 是胶体探针 AFM。它是将微米尺度的胶体球粘在 AFM 微悬臂针尖的位置,然后测量这个胶体球与相关样品间的作用力,可以定量计算归一化力曲线^[6]。

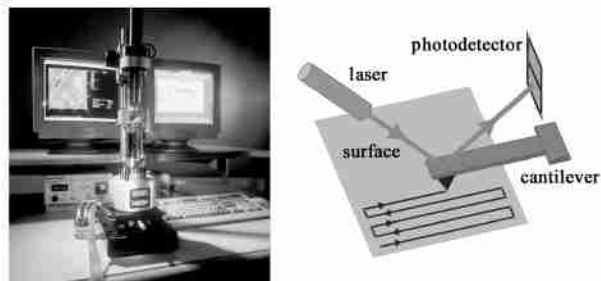


图 1 原子力显微镜及其工作原理

Fig. 1 AFM and the principle of the detection

1998 年 Carambassis 等^[7]利用胶体探针 AFM 得到了疏水作用的精细特征,见图 2。在 0.19 mM () and 9.5mM (x) 的 NaCl 溶液中疏水修饰的玻璃小球和二氧化硅表面作用随距离的变化。取对数后见小图,斥力平缓增加是软物质间的作用特征。他们从 5 个方面论述了这种作用由固液界面存在纳米气泡引起的观点:(1) 实验上测定的疏水作用是一种引力,理论上当气泡在水平方向伸展,能量较低的固气界面代替能量较高的固液界面的过程也是造成两个固体表面间相互吸引;(2) 疏水引力是在两个表面的趋近过程中突然形成的,与两作用表面间的距离没有指数关系,这表明疏水引力不是表面引起的静电作用的结果;(3) 疏水作用的力程在一定范围内变动可解释为纳米气泡大小不一致导致的结果;(4) 疏水引力开始作用之前,两个表面间存在着微弱的斥力,这表明在真正的固体表面存有突出物;同时也否定了表面趋近过程中空化现象造成的疏水作用,因为空化导致的作用应该只有引力而不会有斥力;(5) 在小球与基底表面真正接触之前还有一个作用区域,它呈现出软物质间的作用特征,应该是气泡被

压缩发生侧向扩展的结果。Carambassis 等人的这些研究结果为纳米气泡存在并导致疏水作用提供了重要的证据。

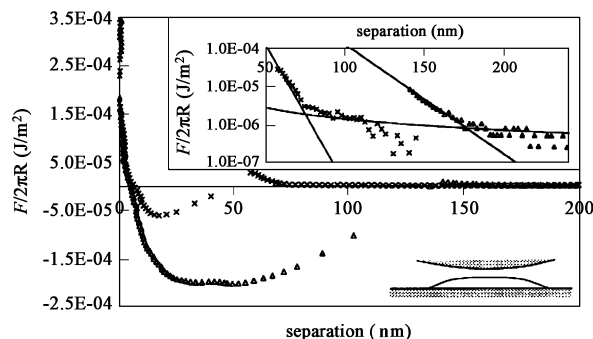


图 2 0.19mM (○) 和 9.5mM (×) NaCl 溶液中的疏水表面间作用的精细特征

Fig. 2 Forces between hydrophobic surfaces measured in NaCl at 0.19 mM (○) and 9.5mM (×)

另外,大量报道指出疏水长程作用与表面的疏水程度、水是否脱气以及水中溶解气体的类型有关,这些也为纳米气泡是疏水作用的本质提供了依据^[8,9]。Mahnke 等人测定两种方法修饰的硅球和硅板表面的相互作用:一种是脱羟基后经等离子体处理的硅,特点是表面化学性质均匀、疏水程度不高(接触角 38°);另一种经甲基修饰的硅,特点是表面化学性质不均匀、疏水程度高(接触角 73°)。在硝酸钾溶液中脱羟基修饰的硅表面间的作用符合德拜长度(Debye length);而甲基修饰的硅表面具有长程引力。当脱气后,甲基修饰表面间的长程引力显著减小。在二氧化碳饱和的盐溶液中,两脱羟基修饰的硅表面间的作用增强,在其它两种气体中并没有变化^[8]。Craig 等^[9]的研究也表明溶解气体会使疏水作用增加。这些都进一步证实疏水作用与溶解气体的密切关系。

溶液中粒子间的作用特征也为纳米气泡的存在提供大量佐证。在 1996 年 Zhou 等^[10]宏观上比较了脱气与不脱气水中疏水粒子的聚集情况,发现在脱气水中聚集物明显变小。Considine 等^[11]用 AFM 测定微米级的乳胶球之间的作用,结果水脱气后作用范围从 150nm 降低到 30nm,当水置于空气中 1h 后,乳胶球间的作用基本又恢复到原先的水平,充分表明水中溶解的气体量决定小球表面间的作用范围。Harvey 等^[12]研究无机盐溶液对碳粒飘浮的影响,发现盐浓度较高的情况下飘浮随盐浓度的升高而增加。他们提出这可能是纳米气泡(在这里被称为 bubston)吸附在疏水的碳粒表面导致的结果。还有

研究报道液体中溶解气体的类型影响粒子聚集速度^[13],但只影响表面经疏水修饰的粒子,对表面亲水的粒子却不起作用,这也被解释为粒子表面存在小气泡并主导表面间的相互作用。David 等^[14]研究表面疏水和亲水的硅粒子在溶解气体浓度不同的 KCl 电解质中的稳定性,溶液中 CO₂ 只对表面甲基化修饰的疏水硅粒子聚集有强烈影响,对于表面亲水的和经过脱羟基处理的硅粒子的聚集没有影响。在二氧化碳饱和溶液中的硅球稳定曲线与表面被 40nm 的气层覆盖的计算结果相符得很好。这些结果表明表面上存在的小气泡会改变颗粒表面间的 VDW 作用和静电作用。颗粒的稳定性明显依赖液体中溶解气体的量,小气泡的存在对表面间相互作用有重要影响。

谱学的方法也为纳米气泡的存在提供了证据。Miller 等^[15]利用 FTIR/IRS 测定疏水硅表面的丁烷,发现丁烷代替了界面水,而这种现象并没有在亲水硅表面出现。在此基础上他们设想气体以纳米气泡的形式在疏水固体表面富集,并从表面向溶液体相中伸展。由于空间分辨率不够,他们无法确定气体富集的真正方式是怎样的,而且他们研究体系中的气体是丁烷,这与通常情况下液体中溶解的是空气的情况是否相同还是个未知数。

从上面的叙述可以看出,大量的研究结果表明固液界面的许多现象与气体有密切的关系,都能用固液界面存在纳米气泡进行合理的解释。但这些研究无法为证明纳米气泡提供直接证据,也无法确定纳米气泡具有什么样的形貌特征和具有什么样的基本性质。由于纳米气泡尺寸小,很难用光学的方法直接检测。因此非常需要一种具有纳米级分辨率的、非破坏性的方法直接观察固液界面纳米气泡。

2. 固液界面纳米气泡存在的直接证据

在 AFM 应用于表面力的精细测量的同时,AFM 的成像方法有了巨大的改进。它能够实现在溶液状态下成像并获得纳米级的分辨率,尤其是轻敲模式非常适合于柔软样品的研究,有可能利用 AFM 对固液界面的纳米气泡进行直接成像。2000—2001 年一批固液界面纳米气泡的 AFM 图像率先发表,用 AFM 的轻敲模式在水中观察到了的云母、疏水修饰硅片和疏水修饰玻璃基底上的纳米气泡(见图 3),这引起了相关领域的普遍关注^[16-20]。Chemical & Engineering News 和 Physics News Update 等都对此进行了评论,认为“纳米气泡的 AFM 直接成像对长久以来的一个科学之谜进行了探索 and 解释”^[21,22]。

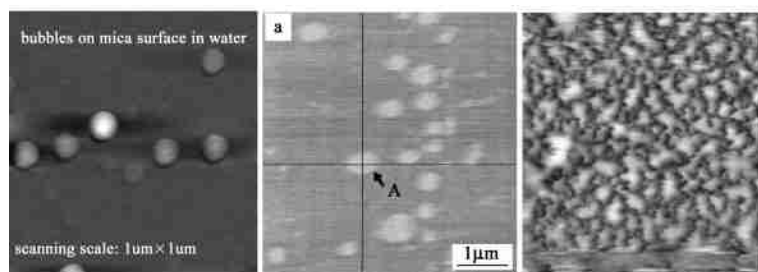


图 3 固液界面纳米气泡的原子力显微镜图像: (A) 在云母上; (B) 在疏水修饰硅片; (C) 在疏水修饰玻璃上

Fig. 3 Nanobubbles at solid/liquid interface observed by tapping mode AFM in water. The substrate is mica (A), hydrophobic silicon (B) and hydrophobic glass (C) respectively

之后,Steitz 等^[23]利用中子反射(neutron reflectivity)测定到疏水表面几个纳米的范围内水的浓度比体相中减少了 10%—20%,这种现象在几种不同的疏水表面上都存在。他们解释这种现象是由于界面间存在纳米气层引起的。Schwendel 等^[24]测定了几种 SAM 修饰表面的水密度,也发现疏水表面 4nm 的范围内水的密度比体相降低,而在亲水表面水的密度却比体相中高。他们认为是疏水界面夹杂空气或是纳米气泡造成水密度降低。Ishida 等^[25]在测量力曲线的同时用显微镜观察到有气泡形成,这些气泡是从更小气泡长大而成的。这不仅为纳米气泡的存在提供了证据,同时也更进一步验证了疏水长程作用是由固液界面存在纳米气泡引起。

三、纳米气泡的基本性质

1. 纳米气泡的形貌和分布

形貌和分布是气泡的基本特征,是阐明其稳定机制的基础。目前 AFM 直接观察到的纳米气泡形貌各异,有圆形或近圆形也有无规则状。Ishida 等^[16]将 OTS (octadecyltrichlorosilane) 修饰的硅片直接浸入水中,观察其表面形成稀疏的圆形气泡^[16]。Tyrrell 等^[19,20]观察到疏水修饰玻璃上的纳米气泡则是无规律地密集分布,气泡间相互交联形成气膜。Lou 等^[17,18]是在新解离的云母和高序石墨表面观察到纳米气泡,气泡多呈圆形和椭圆形,较密集地分散在基底。Attard 等人解释形貌和分布不一致是由于不同实验条件造成的。Steitz 等^[23]将 NR 和 AFM 的结果进行比较,认为纳米气层是形成纳米气泡的前体,在 AFM 成像过程中针尖的作用使气层变成了纳米气泡。相反,也有人认为如果液体流动产生的剪切力足够大,可能会使气泡形成一层膜^[26]。

纳米气泡在表面的分布会与表面纳米级结构特征以及其受到的各种扰动有关。在本研究组的前期工作中发现纳米气泡会沿着 HOPG 表面的原子台阶分布^[17]。Ralston 等^[27]对纳米气泡进行 2h 的成像后发现纳米气泡会逐渐排成了一条线,认为这是扫描时液体扰动的结果^[27]。

2. 形成纳米气泡的机制

目前看来能够形成纳米气泡的基底多是疏水的,只有利用特殊的方法才能在亲水表面形成纳米气泡,并且气泡的数量也不多。疏水基底上形成气泡的方法有两种:一种是将表面直接浸在水中,从水中吸附气体;另一种是利用外源性气体。对于直接浸入水中的疏水表面,形成纳米气泡的气体来源有水在疏水表面空化形成的蒸汽^[28]、表面制备过程中从空气中吸附的气体以及水中溶解的气体等解释^[4,29]。空化通常指水在疏水表面在非常接近的情况下,水发生汽化形成蒸汽泡。理论上,在疏水固体和水界面上能以较低的能量形成一种蒸汽膜,但即使表面接触角接近 180°时这种能量仍然很高。形成的气层厚度也是非常小,约在 $(kT/\gamma)^{1/2}$ 量级,其中 T 是温度, γ 为表面张力^[26]。Jensen 等^[30]利用 X 射线证实了在单一固液界面上也会发生类似的汽化现象,并用分子动力学模拟结果,但他们认为这层蒸汽不可能作为疏水作用的来源。Attard 等^[4]对疏水作用的力曲线进行分析,也排除了空化作为疏水作用的来源。

外源性气体一方面是来源于基底制备过程固体表面在空气中吸附的气体^[31]。在修饰基底过程中避免与空气接触,结果两表面间不存在疏水作用。对照组是在空气中进行同样的修饰过程,结果两表面间具有很强的疏水作用^[29]。另外,在气液界面经过表面时,也可能将空气卷入。Sakamoto 等^[32]认为表面活性剂吸附的表面之间疏水作用来源于制备表面活性剂溶液的过程中引入的气泡。若按严格的除气过程将水和表面活性剂中的气体完全排除,则表面间的长程引力也随之消失。

另一方面,气体也可来源于水中溶解的空气。观察纳米气泡和测定疏水长程作用分别是用 AFM 和 SFA,这两种仪器工作时都会有一定的加热作用,很容易使水中溶解的气体达到过饱和^[4],因此气体可能会在固液界面形成气泡。另外,若液体中某种气体已达到过饱和,在液体进入管道时压力降低会促使气泡形成^[26]。Yaminsky^[33]结合空化与溶解气体

的作用,认为是以两个疏水表面间水的空化开始,溶解的气体扩散入空穴中形成了纳米气泡。Ball^[34]总结为两个疏水表面间毛细蒸发现象形成的一薄层低密度的、类似气态的水(gas-like water),这层水有助于溶解气体形成纳米气泡,产生疏水作用^[34]。

还可以利用醇水替换和化学反应释放出大量气体。醇水替换能在疏水的高序热解石墨(HOPG)和亲水的云母表面形成纳米气泡。这种方法的机制可能是在乙醇被水替换的过程中醇水混合导致液体中大量的气体析出。醇和水脱气后,纳米气泡的数量大大减少^[35]。利用化学反应产生大量二氧化碳,再用普通水与富含二氧化碳的溶液进行替换也能形成大量的纳米气泡^[27]。

宏观上,表面的疏水性和粗糙度是气泡异相成核过程的必要条件,粗糙的表面上气泡更易形成^[36-38];对于平整的亲水甚至疏水的表面,形成气泡都需要很高的气体过饱和度^[39];但是利用醇水替换能在亲水的、原子级平整的云母表面形成纳米气泡^[18]。因此纳米气泡的形成过程可能和宏观上气泡的形成过程有所不同。

四、固液界面存在纳米气泡的意义

1. 固液界面纳米气泡与疏水长程作用

固液界面存在纳米气泡的提出源于疏水长程作用的研究,纳米气泡的存在得到证实后无疑推动了对疏水长程作用本质的认识。疏水长程引力是表面间最基本、最重要的一种作用,与表面浸润、物质在表面的吸附和胶体的聚集、分散密切相关,也是了解蛋白质折叠、生物膜自组装和乳状液的稳定性的基础。疏水作用的研究还与选矿、食品、输运等国民工业息息相关^[40,41]。但正如上所述,疏水长程作用的来源却一直是一个科学之谜,它无法用DLVO等经典理论解释。曾有多种假说,这些假说大多能解释一些实验结果,却难免与另一些实验结果或一些理论相矛盾。用纳米气泡的存在解释疏水长程作用令人信服之处在于它与实验结果不存在矛盾。例如,纳米气泡的高度决定疏水作用的范围,这就回答了疏水作用为何具有不同寻常的作用范围的疑问。不同条件下气泡有大有小,所以疏水作用的范围也有相应的长短变动。液体中溶解的气体对疏水长程作用的影响也可以用纳米气泡发生的变化来解释,这种作用机制与溶液中盐离子浓度对疏水作用影响不大也无明显的矛盾。

由于固液界面存在纳米气泡的证实,一些与疏

水作用相关的经典问题不得不进行重新考虑。例如,Pashley^[42]在不使用任何表面活性剂的情况下,仅对体系进行简单的脱气处理就使油-水的乳液体系的稳定性显著延长。最近Thomas^[43]指出,纳米气泡可能还与不同表面上的瞬时微沸行为(microboiling behavior)有关。随着越来越多的人认识到固液界面存在纳米气泡,相信将会发现纳米气泡有关的界面现象也会越来越多。这方面的研究具有广泛的应用前景,已经发现去除或增加溶解的气体在废渣处理中有重要应用。将来可能还会在“奥运会游泳运动衣的设计、矿石分离等许多方面具有重要的应用”^[22]。

2. 固液界面纳米气泡对流体边界滑移的影响

纳米气泡的存在也推动了人们对液体边界滑移条件(hydrodynamic boundary conditions)的微观认识。人们一直认为,由于液体分子间的相互作用比液体分子与固体分子间的作用强,所以流体滑移只在液体不完全浸润的固体表面上发生。若在液体浸润的表面上,即使表面非常光滑,液体的粘度非常小,距离表面非常近的液体与表面之间都不会有相对运动。但近来的研究表明对于十分光滑的表面来说这种观点其实不完全正确,计算机模拟和实验都表明所谓的牛顿流体,如烷烃和水,会在光滑的固体表面发生滑移。固液界面纳米气泡的存在可能是特定条件下液体在其完全润湿的固体表面也会滑移的根本原因^[44]。Vinogradova^[45]的解释是界面液体汽化形成蒸汽泡,液体是在气膜上流动,而不是直接在固体表面流动。著名物理学家de Gennes的理论计算结果表明如果界面存在很薄的气层,即使气层高度小于气体分子自由程,也导致液体发生显著滑移^[26]。Granick等^[44]比较了氩气和二氧化碳饱和的正十四烷和水在光滑固体表面的滑移,在不控制气体的情况下实验结果的重复性不好。使液体中气体达到饱和,这两种液体的滑移情况有明显变化,见图4。

固液界面纳米气泡造成液体的边界滑移在实际中有着重要的意义。例如,输送液体过程中若能在管道内表面和液体界面上存在气体,则可以提高液体的边界滑移从而大大减少流动的粘滞阻力^[44]。目前已经开始在超疏水材料的研究中有意地利用固液界面上气体,使水在表面达到很大接触角,类似于荷叶上自由滑动的水球。利用通常的化学修饰等方法只能使固体表面的接触角在100—120°之间,当表面具有一定的粗糙程度和微结构后就能达到160—175°。其中一个原因就是空气被束缚在液滴下造成

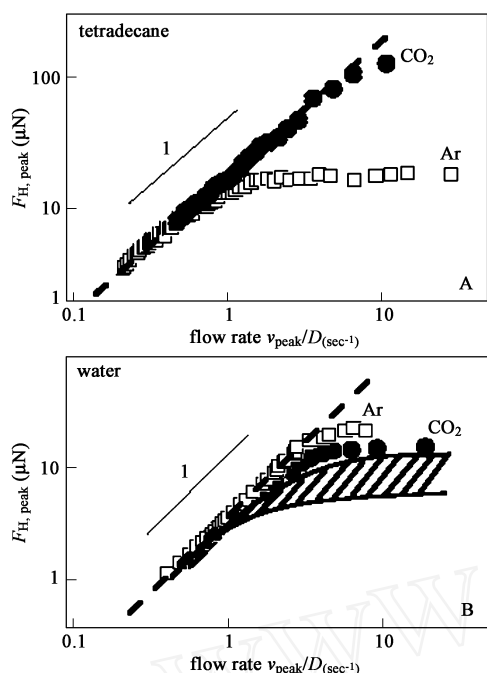


图 4 液体在原子组平整的表面发生边界滑移与溶解气体的关系图: (A) 正十四烷在云母和单分子膜修饰的表面之间的情况; (B) 去离子水在两块云母之间的情况, 阴影部分为不控制水中溶解气体时结果变化的范围

Fig. 4 Illustration that the onset of 'slip' depends on dissolved gas: (A) Tetradecane flowing between the asymmetric case of a wetted mica surface on one side, a partially wetted surface of methyl-terminated self assembled monolayer on the other side; (B) Deionized water flowing between mica surfaces that are wetted by this fluid. The hatched region of the graph shows the range of irreproducible results obtained using deionized water such that gases dissolved in the water were not controlled

超疏水现象^[46,47]。在微流体系统中纳米气泡对液体流动特征的影响可能会更加突出。随着微流体系统的发展,流动装置的小型化已成为一个巨大的挑战。微管道的表面特征是影响流动阻力的关键因素,纳米气泡所导致的界面性质改变由此产生的影响可能会非常显著。

3. 纳米气泡与生物学

生物分子在表面的吸附是生物材料、生物传感器、蛋白质芯片和微流体学等领域普遍面临的一个课题。控制蛋白质-表面间相互作用的因素有蛋白和材料表面的性质以及所处的溶液环境,其中表面疏水性质在蛋白质结构的保持和蛋白质吸附方面都起着重要作用^[48]。相关机制的阐述中已经提到了疏水性质的影响其实是由亲水表面和疏水表面的界

面水性质不同所决定的。Vogler^[49]论述了材料表面的亲疏水性质直接影响到生物分子的响应,认为水的氢键在材料表面发生了变化形成两种结构:亲水表面水的密度高、疏水表面水的密度低。在疏水表面水的密度比体相水小,蛋白质吸附代替界面水是一个熵增的过程;在亲水表面水的密度比体相水大,从能量上不利于蛋白质在亲水表面的吸附。固液界面纳米气泡的存在显然会造成表面水的密度比体相水低。

最新的报道从实验上表明了固液界面纳米气泡对生物吸附可能具有重要影响。在未经修饰的金表面存在纳米气泡,这种金表面与生物传感器的表面有关。传感器表面存在纳米气泡会影响传感器的特征。在分子固定到生物传感器的过程中可能会导致分子层的不均匀,从而降低传感器的质量。另外,纳米气泡还会造成 AFM 成像中的假像,很难解释 AFM 图像反映的是传感器表面还是真实样品^[50]。

除了与材料表面有关一些生物现象外,生物学领域中一些重要过程也与纳米气泡有关。不过目前看来在这些情况下纳米气泡的来源和存在时间更加错综复杂。在细胞的各种生物分子和生物膜之间,水的厚度有时仅有几个分子。在受到生物大分子表面限制的这种空间内水的性质是否与体相水明显不同呢?常见的一种情况是水夹在相邻亲疏水表面间,Zhang 等^[51]的研究表明这种不对称表面间夹的纳米水膜具有明显的波动性。这层膜对剪切力的响应很嘈杂,原因可能就是疏水表面有 1nm 左右的水蒸汽层^[51]。

众所周知,疏水作用是生物自组装的基本动力,也是生物聚合体稳定的主要原因,而纳米气泡的形成在疏水折叠中起关键作用。ten Wolde 等^[52]模拟了聚合物的折叠过程,发现疏水聚合物折叠是从伸展的链状向折叠球状的一级相变过程,水在聚合物附近的蒸发为折叠提供了驱动力,同时形成一定大小的蒸汽泡稳定疏水单元的凝聚核心,限制步骤是形成足够大的蒸汽泡。这种疏水折叠机制可以解释蛋白的冷变性和压力变性。低温和高压都使水与蒸汽的相平衡发生移动,使疏水折叠不稳定。ten Wolde^[53]还综述了理论上对疏水作用来源的认识,提出疏水溶质的水化过程在小尺度和大尺度上的特征完全不同。当疏水溶质在 80Å 以下属于小尺度,水化过程由熵变化决定,作用大小由溶质排出水的体积决定。在这个尺度即使溶质非常疏水,它的表面也是“湿的(wet)”,即周围仍有水分子。当疏水

物质在 1nm 左右属于大尺度,水化过程由焓变决定,作用由暴露在水中的疏水面积大小决定。在这个尺度溶质会引起溶剂的空化转变,表面是“干的(drying)”,即周围的水分子减少。疏水作用从小尺度向大尺度转变非常重要,它对生物分子的结构具有重要意义。在大多数生物体系中,疏水物质的大小通常是处于小尺度和大尺度之间。当它们单独存在时,属于小尺度疏水作用,水只能引起较弱的引力;当几个疏水物质聚在一起时,就转化为大尺度疏水作用,水能诱导它们之间产生很强的引力。折叠从链状开始先到一个中间态,这个过程能垒较小,由焓变决定。然后从中间态再到球状,这个过程中的能垒很大,减少的焓大于形成蒸汽泡所需要的能量。这些气泡包围疏水物质单体形成一个界面,这就是空化转化(cavitation transition)。这些气泡凝聚成一定的大小,成为折叠过程中的关键步骤。

还有人提出纳米气泡的形成成为酶解过程提供能量。在 DNA 水解过程,DNA 限制性酶的活化能来源一直不清楚。限制性内切酶 II EcoRI 在不同电解质溶液中的剪切效率不同,阴离子的种类和浓度对酶活性的影响比阳离子强。一种设想认为离子在酶和 DNA 上的吸附与阴离子种类有关,水中溶解的气体会和离子发生表面的竞争吸附。离子浓度高的情况下,气体的吸附明显减少。在 DNA 和酶的疏水部位发生空化形成纳米气泡,气泡将水排出表面的过程中的能量是限制性内切酶的能量来源。当离子浓度高时,溶液中气体的溶解度降低,外切酶的效率也降低了^[54]。

4. 纳米气泡带来的理论问题

理论上首先要解释纳米气泡的稳定性。如上所述,根据经典理论纳米气泡内部的压力很大,其存在的时间非常短。Ljunggren 和 Eriksson 用 Fick 和 Henry 定律计算气泡的存在时间,得出

$$t_1 = Ka^2(0)/3RTD$$

其中: t_1 为气泡存在时间; K 为 Henry 系数($K_{\text{nitrogen}} = 1.56 \times 10^5 \text{ J mole}^{-1}$; $K_{\text{oxygen}} = 0.79 \times 10^5 \text{ J mole}^{-1}$); $a(0)$ 为气泡的曲率半径; R 为气体常数; T 为温度; D 为扩散常数($D_{\text{water}} = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)。

从公式可以看出小气泡的存在时间与环境气压 P_0 和表面张力 无关。Henry 系数小,溶解度大的气体形成的气泡寿命短;同样大小的氮气泡比氧气泡的存在时间长。计算出 10nm 的氮气泡存在时间为 1 μ s,100nm 的氮气泡存在时间为 0.1ms^[3]。但实

验结果却是几个小时内纳米气泡都还仍然存在,这种矛盾如何解释呢?有一种可能是距离固体表面 10nm 以内表面的范德华力很强,因此固体表面和纳米气泡间的相互作用对纳米气泡的稳定非常重要^[4]。

其次,不同基底上和不同溶液中纳米气泡形貌和稳定性的变化如何在理论上给予解释。如前所述,AFM 显示的纳米气泡有球冠状的也有不规则的。在不同的溶液中,纳米气泡的形貌也不同。例如,当 pH 较低时气泡更大、更不规则,气泡之间更加交织得紧密。Attard^[55] 的解释是 pH 高的情况下气泡表面间的静电作用限制了他们的侧向伸展和相互间的融合,相邻纳米气泡间的静电斥力对其稳定性起重要作用。以后可能还会有诸如不同种类和不同浓度的盐溶液中纳米气泡的变化等问题也需要在理论上给予解释。

最后,固液界面纳米气泡的存在到底会怎样影响表面间的作用力?Mishchuk 认为当有小气泡存在于固体颗粒的表面上或它们之间的水相中,表面间的所有的作用都会发生变化:静电作用、范德华作用、动力等。理论分析气泡导致表现上颗粒间范德华引力增大,这使 VDW 范德华作用很象疏水作用。若考虑小气泡的稳定性和它们同时存在于颗粒间和颗粒表面的情况,以及气泡的真正大小、形状和分布可能随时间变化,这些如何影响范德华作用则要求更复杂的理论研究^[56]。纳米气泡作为疏水作用的本质,那它是如何引起这这种作用呢?Attard^[57] 对气泡引起疏水作用的过程进行了热力学分析,以能量最小作为限制确定气泡的形状。气泡在两个表面间形成“桥联”,造成表面间的引力。两表面趋近,气泡在侧向扩展过程中的动力学上的阻力减小了引力。当在疏水表面相距很近时,两表面间还会产生斥力。所有特征都与他们对力的测量结果相一致。而在实验中观察到的纳米气泡大小不同、形状各异,不同形貌的纳米气泡会引起疏水作用什么样的变化也需要理论研究。

五、展 望

对于基础理论研究和诸多应用学科来说,固液界面纳米气泡都具有非常重要的意义。纳米气泡的研究与表面粘附、胶体稳定和生物领域的一些微观机制有密切的关系,有关研究可能为调控这些作用提供一种有效途径。纳米气泡的存在在一定程度上改变了人们对固液界面的看法,在纳米尺度对固液

界面现象的研究中可能需要充分重视气液界面的存在。纳米气泡存在导致的另一个重要结果是流体在界面的滑移,从而大大减少了流动的阻力。这在微观流体力学中是一个不容忽视的重要因素。随着研究深入,相信纳米气泡的影响将会在更多的领域中显现出来。

固液界面纳米气泡的研究才刚开始不久,但国际上相关领域的一些最新研究报道中都对固液界面存在纳米气泡的影响给予充分重视。在国内相关的报道还非常少,若能了解到固液界面存在纳米气泡无疑会对界面许多问题的阐明具有重大帮助。

参 考 文 献

- [1] Hu J, Xiao X D, Ogletree D F, Salmeron M. *Science*, 1995, 268: 267—268
- [2] Xu L, Lio A, Hu J, Ogletree F D, Salmeron M. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102 (3): 540—548
- [3] Ljunggren S, Eriksson J C. *Colloids Surf. A*, 1997, (129/130): 151—155
- [4] Attard P. *Adv. Colloid Interface*, 2003, 104: 75—91
- [5] Christenson H K, Claesson P M. *Science*, 1988, 239: 390—392
- [6] 白春礼(Bai CL), 田芳(Tian F), 罗克(Lou K). 扫描力显微术(Scanning Probe Microscopy). 北京(Beijing): 科学出版社(Science Press), 2000. 245—246
- [7] Carambassis A, Jonker L C, Attard P, Rutland M W. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 80(24): 5357—5360
- [8] Mahnke J, Stearnes J, Hayes R A, Fornasiero D, Ralston J. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, 1: 2793—2798
- [9] Craig V S J, Ninham B W, Pashley R M. *Langmuir*, 1999, 15 (4): 1562—1569
- [10] Zhou Z A, Xu Z H, Finch J A. *J. Colloid Interface. Sci.*, 1996, 179: 311—314
- [11] Conside R F, Hayes R A, Horn R G. *Langmuir*, 1999, 15: 1657—1659
- [12] Harvey P A, Nguyen A V, Evans G M. *J. Colloid Interface Sci.*, 2002, 250: 337—343
- [13] Gong W, Stearnes J, Hayes R A, Fornasiero D, Ralston J. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, 1: 2799—2803
- [14] Snoswell D R E, Duan J, Fornasiero D, Ralston J. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107: 2986—2994
- [15] Miller J D, Hu Y H, Veeramani S, Lu Y Q. *Colloids Surf. A*, 1999, 154: 137—147
- [16] Ishida N, Inoue T, Miyara M, Higashitani K. *Langmuir*, 2000, 16: 6377—6380
- [17] Lou S T, Gao J X, Xiao X D, Li X J, Li G L, Zhang Y, Li M Q, Sun J L, Li X H, Hu J. *Mater. Charact.*, 2002, 48: 211—214
- [18] Lou S T, Ouyang Z Q, Zhang Y, Li X J, Hu J, Li M Q, Yang F J. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2000, 18: 2573—2575
- [19] Yyrrell J W G, Attard P. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 87(17): art. no. 176104
- [20] Tyrrell J W G, Attard P. *Langmuir*, 2002, 18: 160—167
- [21] *Physics News Update* 2001, October 15, Number 561 # 2
- [22] Jacoby M. *Chemical & Engineering News*, 2001, 79(44): 10
- [23] Steitz R, Gutberlet T, Hauss T, Klösgen B, Krastev R, Schemmel S, Simonsen A C, Findenegg G H. *Langmuir*, 2003, 19 (6): 2409—2418
- [24] Schwendel D, Hayashi T, Dahint R, Pertsin A, Grunze M, Steitz R, Schreiber F. *Langmuir*, 2003, 19: 2284—2293
- [25] Ishida N, Sakamoto M, Miyahara M, Higashitani K. *J. Colloid Interface Sci.*, 2002, 253: 112—116
- [26] de Gennes P G. *Langmuir*, 2002, 18: 3413—3414
- [27] Yang J, Duan J, Fornasiero D, Ralston J. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107(25): 6139—6147
- [28] Yakubov G E, Butt H J, Vinogradova O I. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104: 3407—3410
- [29] Ishida N, Sakamoto M, Miyara M, Higashitani K. *Langmuir*, 2000, 16: 5681—5687
- [30] Jensen T R, Jensen M, Reitzel N, Balashev K, Peters G H. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 90 (8): article no. 086101
- [31] Ishida N, Kinoshita N, Miyahara M, Higashitani K. *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, 216: 387—393
- [32] Sakamoto M, Kanda Y, Miyahara M, Higashitani K. *Langmuir*, 2002, 18: 5713—5719
- [33] Yaminsky V, Ohnishi S. *Langmuir*, 2003, 19: 1970—1976
- [34] Ball P. *Nature*, 2003, 423: 25—26.
- [35] 张雪花(Zhang X H), 楼柿涛(Lou S T), 张志祥(Zhang Z X), 张晓东(Zhang X D), 孙洁林(Sun J L), 胡钧(Hu J). *电子显微学报(Journal of Chinese Electron Microscopy Society)* 2003, 22(2): 136—141.
- [36] Scardina P, Edwards M J. *Environ. Eng.-ASCE*, 2001, 127 (11): 968—973
- [37] Eriksson J C, Ljunggren S. *Colloids Surf. A*, 1997, 159: 159—163
- [38] Jones S F, Evans G M, Galvin K P. *Adv. Colloid Interface*, 1999, 80: 27—50
- [39] Parker J L, Claesson P M, Attard P. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98: 8468—8480
- [40] Spalla O. *Curr. Opin. Colloid In.*, 2000, 5: 5—12
- [41] Ralston J, Fornasiero D, Mishchuk N. *Colloid Surface A*, 2001, 192: 39—51
- [42] Pashley R M. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107: 1714—1720
- [43] Thomas O C, Cavicchi R E, Tarlov M J. *Langmuir* 2003, 19: 6168—6177
- [44] Granick S, Zhu Y, Lee H. *Nat. Mater.*, 2003, 2: 1—7
- [45] Vinogradova O I. *Int. J. Miner. Process*, 1993, 56: 31—60
- [46] Quèrè D. *Nat. Mater.*, 2002, 1: 14—15
- [47] Bico J, Thiele U, Quèrè D. *Colloid Surface A*, 2002, 206: 41—46
- [48] Vogler E A. *Adv. Colloid Interface*, 1998, 74: 69—117
- [49] Vogler E A. *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.*, 1999, 10: 1015—1045

- [50] Holmberg M, Kühle A, Garnaes J, Mørch KA, Boisen A. *Langmuir*, 2003, 19: 10510—10513
- [51] Zhang X, Zhu Y, Granick S. *Science*, 2002, 295: 663—666
- [52] ten Wolde P R, Chandler D. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2002, 99: 6539—6543
- [53] ten Wolde P R. *J. Phys.-Condens. Mat.*, 2002, 14: 9445—9460
- [54] Kim H K, Tuite E, Nordblom B, Ninham B W. *Eur. Phys. J. E*, 2001, 4: 411—417
- [55] Attard P, Moody M P, Tyrrell J W G. *Physica A*, 2002, 314: 696—705
- [56] Mishchuk N, Ralston J, Fornasiero D. *J. Phys. Chem. A*, 2002, 106: 689—696
- [57] Attard P. *Langmuir*, 2000, 16: 4455—4466

《化学进展》近期目次预告

- 取向碳纳米管制备方法及其应用进展(米万良 林跃生 张宝泉 李永丹 蒋海洋)
- 电流变液体的研究进展(庞雪蕾 唐芳琼)
- 固体溶质在超临界三元系统中的溶解度(全灿 李淑芬)
- 天然产物结构分析中质谱与核磁共振技术应用进展(陈彬 孔继烈)
- 超痕量分析中的激光诱导荧光检测(杨丙成 关亚风 谭峰)
- 同步荧光分析法的应用及其新进展(何立芳 林丹丽 李耀群)
- 微流体温度测量技术(戴敬 王世立 方肇伦)
- 抗疏性芳烃加氢催化剂研究进展(刘大鹏 李永丹)
- 烃类化合物氧化制低碳烯烃(刘雪斌 朱海欧 葛庆杰 李文钊 徐恒泳)
- 线性低价铂系金属簇化合物的研究进展(吴德有 张天乐)
- 配体参与的有机金属化合物对亚胺的不对称加成反应进展(王敏灿 王德坤)
- 阳极氢化反应的研究进展(赵萍 尹应武)
- 杯芳烃对生物活性分子的识别性能(张春 郑炎松 梅付名 李光兴)
- 非光气含氮化合物催化羰化研究进展(石峰 周瀚成 陈楠 张庆华 邓友全)
- 纤维素的均相化学反应(任天瑞 沈斌 万俊杰 李永红)
- (甲基)丙烯酸氟烷基酯的“活性”可控聚合(易玲敏 詹晓力 陈丰秋)
- 细胞内 NAD(P)H 水平分析技术(陈亚红 刘志洪 蔡汝秀 林智信)
- 金属钌配合物的抗肿瘤活性及其作用机理(刘杰 梅文杰 计亮年)
- 微流控芯片系统在单细胞研究中的应用(高健 殷学锋 方肇伦)
- 壳聚糖及其疏水衍生物自缔合行为的研究(孙书军 刘文广 姚康德)
- 杂环化合物的羰基化反应(刘建华 陈静)
- 食品中的丙烯酰胺及其形成机制(刘稷燕 江桂斌)
- 可注射水凝胶制备与应用研究(魏宏亮 王连才 张爱英 朱凯强 冯增国)
- 仿生高分子的研究进展(郭兴林 谢琼丹 赵宁 梁松苗 王笃金 徐坚)
- 实体瘤中的低氧区与低氧选择性药物研究进展(杨频 郭春丽 赵广华 阎军)