第 40 卷 第 1 期 实 验 流 体 力 学 Vol. 40, No. 1
2026 年 2 月 Journal of Experiments in Fluid Mechanics Feb., 2026

文章编号: 1672-9897(2026)01-0010-10 doi: 10.11729/syltlx20230095

液相下固、液、气纳米软物质的形貌及力学性能研究

许懿[1], 程宇竹[1], 王川[1], 付帅[2], 靳亚康[1], 陈龙泉[1,*]

1. 电子科技大学 物理学院, 成都 611730 2. 成都陵川特种工业有限责任公司, 成都 610105

摘要: 为保持稳定, 纳米软物质在液相环境中通常呈球冠状, 这给液相下不同纳米软物质的形貌表征和辨识带来一定挑战。本文利用原子力显微镜(AFM)对水下微纳米水泡、聚合物液滴和表面气泡进行高分辨成像, 通过改变扫描力来研究分析它们的形貌变化及形态特征; 通过纳米压痕测试, 分析了探针与固、液、气界面的相互作用, 并获得了它们的力学特性。研究结果表明: 在 0.5 nN 扫描力下, 水泡、液滴和气泡的形貌均呈球冠状; 在大扫描力(5.0 nN)下, 水泡形貌基本不变, 液滴体积减小, 气泡消失。在 3.0 nN 载荷的压痕实验中, 顶点处的力–距离曲线表明三者均发生了弹性形变。探针脱离液滴需克服较大黏附力, 气泡则呈现两段式弹性变形。此外, 受锚定效应的影响, 球冠边缘位置抵抗变形的能力更强。聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)纳米膜的模量(约为 3.38 GPa)与水泡弹性变形时的载荷无关。小尺寸 PDMS 液滴在水下的界面张力约为 37.3 mN/m, 表面气泡的气–液界面张力约为 32.5 mN/m。

关键词: 纳米软物质; 固–液–气界面; 原子力显微镜; 形貌表征; 纳米压痕; 力学性能; 锚定效应

中图分类号: O343.2; V211.3 **文献标识码:** A

Study on the morphology and mechanical properties of solid, liquid and gas nanoscopic soft matter in liquid phase

XU Yi[1], CHENG Yuzhu[1], WANG Chuan[1], FU Shuai[2], JIN Yakang[1], CHEN Longquan[1,*]

1. School of Physics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611730, China

2. Chengdu Lingchuan Special Industry Co., Ltd., Chengdu 610105, China

Abstract: In liquid environments, nanoscopic soft materials typically adopt a cap-like shape to maintain their stability. Therefore, their morphology characterization and identification remain challenging in the liquid phase. The present study employs Atomic Force Microscopy (AFM) to achieve high-resolution imaging of subaqueous micro-nano blisters, polymer droplets, and surface bubbles. By analyzing the morphological changes in various scanning forces, the morphological characteristics of these nanoscopic soft materials are investigated. Subsequently, nanoindentation tests are conducted to analyze the interaction between the probe and the solid-liquid-gas interfaces, and their mechanical properties are obtained. The results show that under a scanning force of 0.50 nN, all blisters, droplets, and bubbles exhibited cap-like shapes. Under a higher scanning force (5.0 nN), the blister morphology remained constant, the droplet volume decreased, and the bubble disappeared. Force-distance curves at the vertex under a load of 3.0 nN indicate that all the three experienced elastic deformation. The probe has to overcome greater adhesion force to detach the droplet, while bubbles display a two-stage elastic deformation. Furthermore, due to the influence of anchoring effects, the considered objects exhibit stronger resistance to deformation near the edge of the spherical cap. The modulus of the polymethyl methacrylate

收稿日期: 2023-07-26; **修回日期:** 2023-08-25; **录用日期:** 2023-09-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(11772271, 12272085, 12202096)

* 通信作者 E-mail: lqchen@uestc.edu.cn

引用格式: 许懿, 程宇竹, 王川, 等. 液相下固、液、气纳米软物质的形貌及力学性能研究 [J]. 实验流体力学, 2026, 40(1): 10-19.
XU Y, CHENG Y Z, WANG C, et al. Study on the morphology and mechanical properties of solid, liquid and gas nanoscopic soft matter in liquid phase[J]. Journal of Experiments in Fluid Mechanics, 2026, 40(1): 10-19.

(PMMA) nanofilm is independent of the applied load during elastic deformation caused by blister and it is estimated to be around 3.38 GPa. The interfacial tension of small-sized PDMS droplets underwater is approximately 37.3 mN/m, while the gas-liquid interfacial tension of surface bubbles is approximately 32.5 mN/m.

Keywords: nanoscopic soft material; solid-liquid-gas interface; Atomic Force Microscopy (AFM); morphology characterization; nanoindentation; mechanical property; anchoring effects

0　引　言

纳米软物质具有独特的物理特性，如纳米液滴的小尺寸效应、纳米气泡的大比表面积和超长寿命等。这些物理特性使得纳米软物质能够应用于超分辨率近场成像[1]、水处理[2]和浮法选矿[3]等诸多领域。

当外界作用力非常微弱时，纳米软物质的形态可能出现明显变化。在液相环境中，纳米软物质处于能量最低态以保持稳定，因而水中固体基底涂覆的聚合物纳米膜界面自发形成的水泡、聚合物液滴和表面气泡均呈球冠状。纳米软物质的形貌特征和力学性能对其应用具有显著影响。例如在药物传递系统中，纳米颗粒的形状和稳定性对药物释放速率和有效性具有关键作用[4]；而在化妆品中，纳米液滴的形状和稳定性则直接影响产品的吸收和渗透性[5]。

原子力显微镜（AFM）因其开放的操作空间和优异的纵向分辨率，常被用于表征水下物体的微纳米形貌[6-7]。然而，仅使用简单的 AFM 形貌表征难以直接区分液相中的固、液、气纳米软物质，对三者的形貌表征和辨识仍然具有挑战。

自胡钧团队利用 AFM 在高定向热解石墨（HOPG）表面观察到纳米气泡[8]以来，越来越多的研究者开始利用 AFM 研究水下表面纳米气泡。Zhao 等[9]采用 AFM 的峰值力定量纳米力学模式（PeakForce Quantitative Nano-Mechanics, PF–QNM）和轻敲模式，研究了不同扫描力下的表面纳米气泡的形貌及力学性能，发现随着扫描力增大，表面气泡的高度和横向尺寸均减小。An 等[10]利用 AFM 的轻敲模式和接触模式改变扫描力，实现了对 HOPG 表面气–液界面和聚合物污染物的无损辨别。在此基础上，Jia 等[11]进一步辨别出 HOPG 表面的纳米气泡、聚合物液滴和固体颗粒，并对表面纳米气泡的刚度和尺寸之间的关系进行了系统分析。这些工作为纳米气泡的研究和应用提供了重要参考。在水下环境中，聚合物纳米膜与基底之间的界面会自发形成微纳米水泡[12-13]，其形貌与聚合物液滴和表面气泡相似。基于改变扫描力的方法，Li 等[12]利用 AFM 研究了聚苯乙烯薄膜包覆的水泡和表面气泡的形貌及力学性能，发现在轻敲模式下，大扫描力会导致水泡被针尖撕裂，薄膜发生塑性变形。Xu 等[13]采用 AFM 纳米压痕法系统研究了水泡的力学性能，基于经典薄壳理论深入分析了压痕实验中纳米水泡的变形过程，建立了用于解释水泡刚度尺寸效应的理论模型，并将该模型应用于薄膜弹性模量的测量。

目前，针对水下微纳米水泡、液滴和表面气泡的物理、化学和力学性质研究还不充分，特别是涉及固、液、气界面形态和力学性能的对比研究还亟待深化。本文使用 AFM 对 3 种典型纳米软物质（微纳米水泡、聚合物液滴和表面气泡）的固–液、液–液和气–液界面进行精确成像和力学表征，比较 3 种界面在 0.5～5.0 nN 扫描力下的形貌变化，探究纳米压痕实验中探针与界面之间的相互作用机制，并分析了 3 种纳米软物质各自的力学性质。

1　材料和方法

1.1　制备微纳米水泡、聚合物液滴和表面气泡

1.1.1　制备水下微纳米水泡[12-13]

在超声清洗机中，使用丙酮、异丙醇和乙醇溶液依次清洗直径 1 cm 的石英圆片，每次 5 min，清洗后以氮气吹干。随后，将聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）/甲苯溶液（0.012～0.050 mg/mL）用匀胶机旋涂于石英圆片表面，制备成聚合物纳米薄膜（通过调节匀胶机转速和加速度可控制聚合物膜的厚度）。将聚合物膜/石英样品置于真空、80 ℃ 条件下退火 60 min，之后缓慢冷却至室温，以消除膜内应力并去除残留溶剂[14]。采用划痕法测量聚合物膜的厚度。将退火后的样品固定于培养皿中，注入超纯水浸没样品表面。基底与聚合物膜界面会自发形成纳米膜包覆的球壳状结构，即微纳米水泡。静置 1 h 后即可进行实验。

1.1.2　以“蘸笔”法制备微纳米聚合物液滴[15]

使用微量注射器针尖蘸取约 20 μL 聚二甲基硅氧烷（PDMS）溶液。将高定向热解石墨（HOPG，尺

寸为 12 mm × 12 mm × 2 mm，镶嵌于聚四氟乙烯液体池中；液体池与圆形培养皿尺寸相同，直径 35 mm，高 10 mm）固定，在距其表面 1～2 cm 处的不同位置轻弹注射器，使微纳米液滴滴落于基底表面，随后滴加超纯水以备水下测试。值得注意的是，在滴加超纯水前，虽已使用超纯水进行了 5～6 次超声波清洗，但基底表面仍可能存在极少量污染（主要来源于注射器及针头上残留的 PDMS 或其他生物惰性硅油[10]）。

1.1.3 以温差法制备微纳米表面气泡[11, 16]

在 4 ℃ 下将超纯水冷冻 48 h 后，滴加于新鲜撕开的 HOPG 表面，然后在 70 ℃ 的加热板上加热 3 min。当水滴温度逐渐恢复至室温（25 ℃ ± 1 ℃）时，过饱和气体从水中析出并聚集于 HOPG 基底表面，形成微纳米表面气泡。

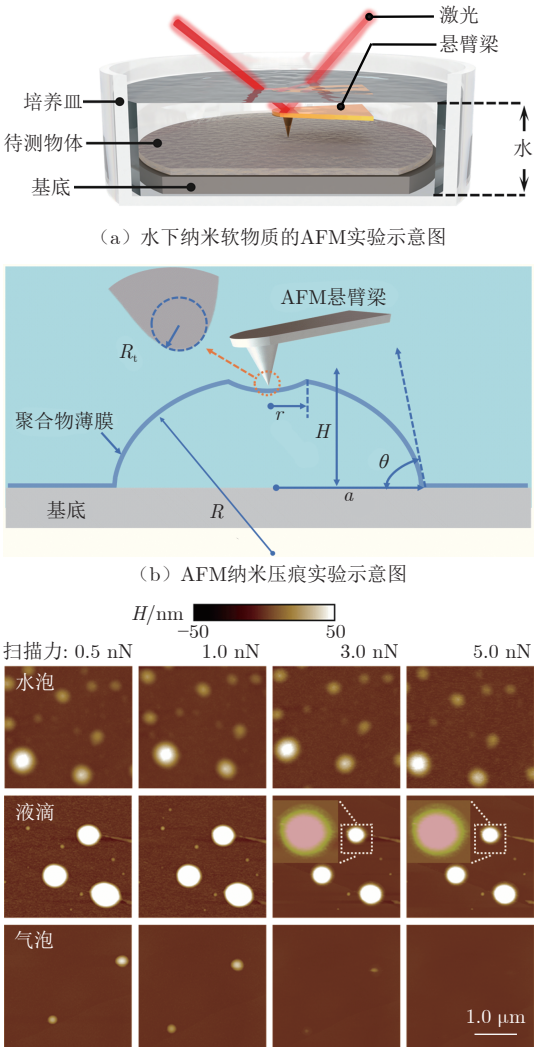
1.2 AFM 形貌和力学表征

使用 AFM（BioScope Resolve™，美国布鲁克公司）对水下的纳米软物质进行形貌和力学测量。为增强探针亲水性，在真空下使用等离子清洗机以 200 W 功率清洗氮化硅（Si_3N_4）探针 5 min[11]。为确保形貌和力学表征的准确性，采用热噪声法在水下 HOPG 表面对悬臂的弹性系数[17]进行校准。通过 AFM 纳米压痕法获取力–距离曲线，并利用 AFM 离线处理软件（NanoScope Analysis）对其进行处理和分析。通过 Gwyddion 软件获取形貌图像的原始数据。基于最小二乘法对被测对象的形貌进行三维球冠拟合，减小悬臂针尖卷积效应造成的测量误差，得到如接触半径 a、高度 H、曲率半径 R 和接触角 θ 等被测对象的形貌特征值。

2 结果和讨论

2.1 不同扫描力下的纳米软物质形貌

在 AFM 的 PF–QNM 模式下，采用 SNL–10 探针（刚度 $k \approx 0.35$ N/m）测量微纳米水泡、聚合物液滴和表面气泡的形貌。如图 1 所示，当扫描力 F_S = 0.5 nN 时，获得的固–液、液–液和气–液界面形貌均呈球冠状；随着扫描力逐渐增大，3 种纳米软物质的形貌发生改变。如表 1～3 所示，3 种纳米软物质的高度 H 范围为 16.0～330.0 nm，接触半径 a 范围为 190.0～700.0 nm，仅通过简单的形貌表征难以对它们进行区分。



（a）水下纳米软物质的AFM实验示意图

（b）AFM纳米压痕实验示意图

（c） 纳米软物质的AFM二维高度图像

图 1 水下纳米软物质的 AFM 形貌和力学测量

Fig. 1 AFM morphology and mechanical measurements of subaqueous nanoscopic soft materials

从图 1（c）和表 1～3 可以看到，在 0.5～5.0 nN

表 1 0.5 ~ 5.0 nN 扫描力下的水泡形貌特征

Table 1 Morphological characteristics of blister under the scanning force of 0.5 ~ 5.0 nN

扫描力F_S/nN	接触半径a/μm	高度H/μm	曲率半径R/μm	接触角θ/(°)	体积V/μm^3
0.5	0.69	0.330	0.88	51	0.27
1.0	0.69	0.320	0.90	50	0.26
3.0	0.70	0.330	0.90	51	0.28
5.0	0.69	0.320	0.91	50	0.26

表 2　0.5 ~ 5.0 nN 扫描力下的液滴形貌特征

Table 2　Morphological characteristics of droplet under the scanning force of 0.5 ~ 5.0 nN

扫描力F_S/nN	接触半径a/μm	高度H/μm	曲率半径R/μm	接触角θ/(°)	体积V/μm^3
0.5	0.53	0.120	1.2	26	0.053
1.0	0.51	0.120	1.1	27	0.052
3.0	0.43	0.096	1.0	25	0.029
5.0	0.43	0.096	1.0	25	0.029

表 3　0.5 ~ 5.0 nN 扫描力下的表面气泡形貌特征

Table 3　Morphological characteristics of surface bubble under the scanning force of 0.5 ~ 5.0 nN

扫描力F_S/nN	接触半径a/μm	高度H/μm	曲率半径R/μm	接触角θ/(°)	体积V/μm^3
0.5	0.32	0.043	1.23	15	0.0070
1.0	0.32	0.037	1.40	13	0.0060
3.0	0.19	0.016	1.08	10	0.0009
5.0	—	—	—	—	—

的扫描力范围内，水泡的形貌基本不变。水泡接触半径和高度的变化率低于 5%。随着扫描力增大，液滴和表面气泡的形貌发生了显著变化：在 1.0 nN 扫描力下，液滴形貌未发生改变，表面气泡的接触半径基本不变，但其高度降低了 14.0%；当扫描力达到 3.0～5.0 nN 时，液滴边缘区域被挤压成薄膜状，但其中心仍呈球冠状，如图 1(c)中间行插图所示；在 5.0 nN 扫描力下，液滴的接触半径和高度分别下降了 18.9% 和 20.0%，而表面气泡完全消失。

为避免扫描力对液相中纳米软物质的形貌产生影响，本文在 0.5 nN 扫描力下表征 3 种纳米软物质的形貌。如图 2 所示，随着接触半径 a 增大，水泡接触角增大，液滴接触角减小，气泡接触角先增大后减小。由于注入水的体积固定，液滴与基底接触线处的压强 Π 为定值。对于厚度为 81 nm 的 PMMA 薄膜，其上形成的水泡接触半径 a 越大，压强差在水泡底面圆上的作用力越大，薄膜变形程度越大，导致水泡高度越高，接触角越大。根据液滴接触线处的力学关系 $\Pi = 2\gamma_{LL'}\sin\theta/a$（$\gamma_{LL'}$为液–液界面张力）[18]，液滴尺寸越大，其接触角越小。

通过测量，得到在 4 ℃ 冰箱内冷藏了 24 h 的水的氧气含量（约为 12.7 mg/L）和常温下 HOPG 表面超纯水的氧气含量（约为 8.5 mg/L），进而得到氧气的过饱和度 $\zeta \approx 0.5$。当过饱和度 ζ 固定时，气泡平衡接触角 $\theta_e = \arcsin(\zeta a/a_e)$[19]（其中临界接触半径 $a_e \approx 1.42$ μm），可计算得到 θ_e 的范围为 5.7°～12.4°。如图 2(c)所示，θ_e 随 a 增大而增大。当 $a < 0.52$ μm 时，测量的气泡接触角 $\theta > \theta_e$，这可能是因为在开放空间中，氧气过饱和度 ζ 降低所致；当 $a > 0.52$ μm 时，$\theta < \theta_e$，推测原因可能是大气泡被钉扎在 HOPG 表面，气泡高度下降，导致 θ 低于 θ_e。

2.2　纳米压痕实验

为进一步研究微纳米水泡、液滴和表面气泡之间的区别，开展了 AFM 纳米压痕实验。如图 3(a)所示，在进针过程中，当探针针尖接触样品表面后，悬臂梁向上弯曲，载荷逐渐增大至设定值。在悬臂梁刚开始撤回时，针尖通常与样品表面继续保持接触，悬臂梁从向上弯曲状态逐渐恢复到未受力状态。图 3 中 3 种纳米软物质的进针和撤针曲线在探针与样品表面接触后几乎完全重合，这表明探针与水泡、液滴、表面气泡相互作用时无迟滞，界面变形均为弹性形变，其力–距离（F–X）曲线线性段的斜率即为刚度（此处的“距离”指探针针尖与样品表面的距离）。在 1 Hz 扫描速率、约 3.0 nN 的载荷下，水泡仅产生了约 3.0 nm 的变形，而液滴和表面气泡的变形量分别约为 27 和 50 nm。这是因为在相同载荷下，固、液、气界面发生变形的难度依次降低。

对于水泡，当探针针尖逐渐接近聚合物表面（PMMA 薄膜）时，水下环境消除了毛细力的影响，导致针尖与样品表面之间的吸引力消失。因此，很难观测到探针突然“跳入”（snap-in）接触样品的现象[20]，如图 3(a)的 A 点所示。

对于液滴，探针脱离 PDMS 液滴时受到拉扯，需克服较大的黏附力[21]（F_{ad}，约 1.5 nN），如图 3(b)的 A 点所示。

对于表面气泡，其力–距离曲线存在 2 个线性

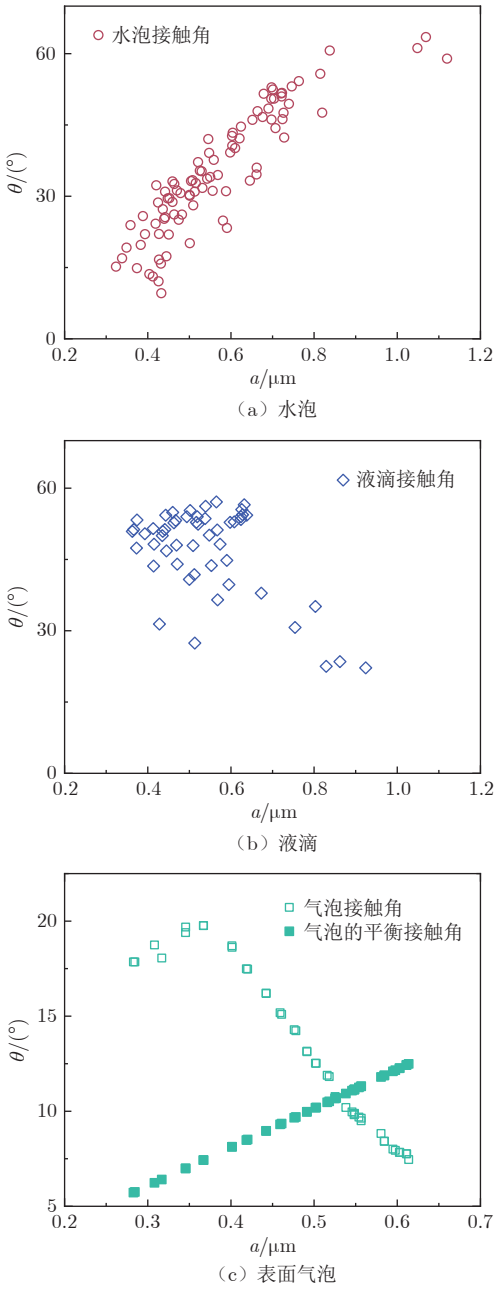


图 2 水泡、液滴和表面气泡的接触半径与接触角的关系

Fig. 2 Plot of the contact angle as a function of the contact radius of blister, droplet and surface bubble

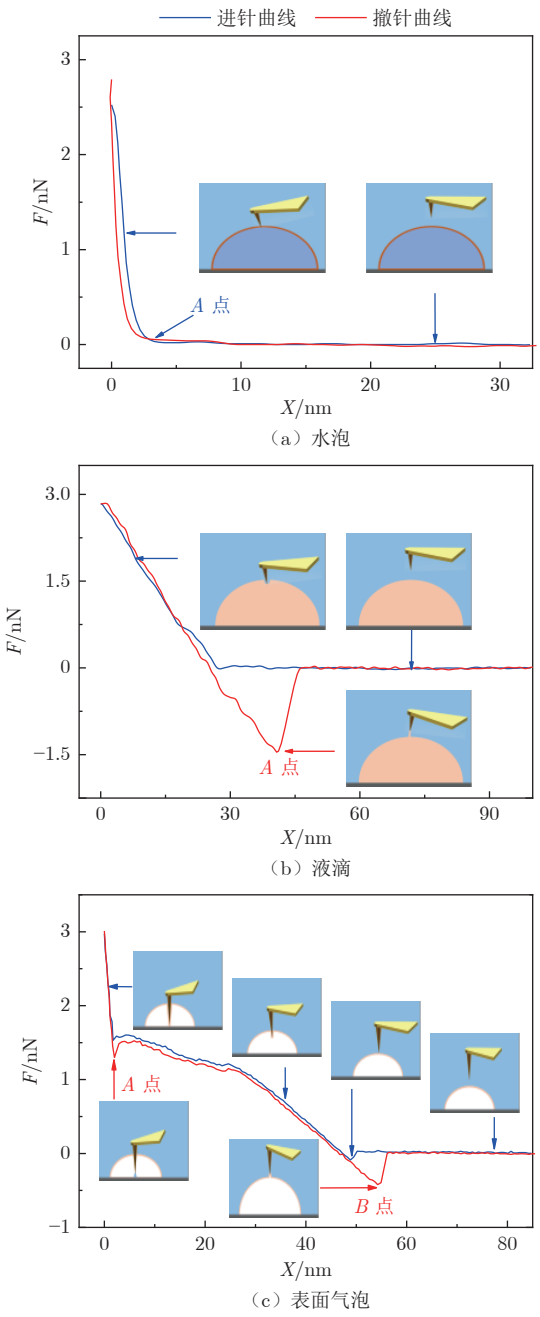


图 3 水泡、液滴和表面气泡顶点位置的力–距离曲线

Fig. 3 Force-distance curves acquired around the apex of blister, droplet and surface bubble

段。当探针针尖逐渐接近气–液界面时，在毛细力作用下被吸引至气泡表面。在压痕测试中，气–液界面类似于两端固定的弹性膜[11]。随着载荷增大，气泡顶点开始向下弯曲，产生向上的恢复力。针尖与气泡相互作用，载荷随压痕深度增大而增大。当针尖穿过气泡接近基底表面时，由于基底具有较高的弹性模量（约 18 GPa），力–距离曲线的斜率急剧增大。在撤针阶段，针尖与基底分离时，观察到一个尖锐的扭结，如图 3(c)中 A 点所示。该扭结是由于亲水针尖表面吸附的水分子在针尖末端与基底之间形成的液体桥，发生断裂[22]所导致的。当针尖脱离气–液界面时，气–液界面会对针尖产生轻微拉扯，针尖需克服约 0.4 nN 的黏附力才能脱离气泡，如图 3(c)的 B 点所示。

2.3 锚定效应

图 4 为被测对象中心至边缘的力–距离曲线。由于进针与撤针曲线的线性段重合，此处仅分析进针曲线。从图中可以看出，在相同载荷下，被测对象边

缘的压痕深度明显小于中心区域，这说明越靠近球冠的固定边缘，材料抵抗变形的能力越强。从拟合力–距离曲线线性段的斜率（刚度 k）可以看出：在相同载荷下，越靠近边缘，界面变形程度越小。这种现象类似于悬臂梁的变形——在相同的载荷下，越靠近固定端，挠度越小。因此，被测对象的力学响应受到锚定效应的影响，其边界位置抑制了在载荷作用下的变形[15]。

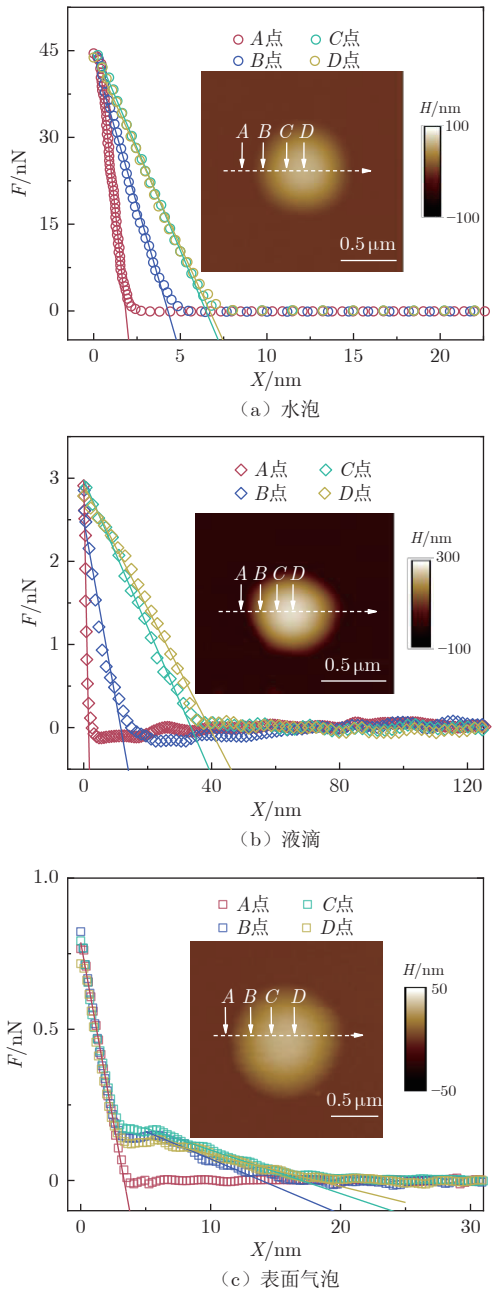


图 4　水泡、液滴和表面气泡不同位置的力–距离曲线

Fig. 4　Force-distance curves of blister, droplet and surface bubble

将距球冠顶点的径向距离 x 进行归一化处理（径向距离除以接触半径 x/a）。从不同尺寸被测对象（水泡、液滴和气泡）的刚度变化趋势不难发现，顶点周围的刚度不受锚定效应的影响[13]，如图 5 所示。对于水泡，在距顶点 0.50 倍接触半径的范围内，刚度保持不变；对于液滴和表面气泡，在距顶点 0.75 倍接触半径的范围内，刚度不受锚定效应的影响。因此，除特别说明之外，本文的压痕实验均在被测对象的顶点处进行。

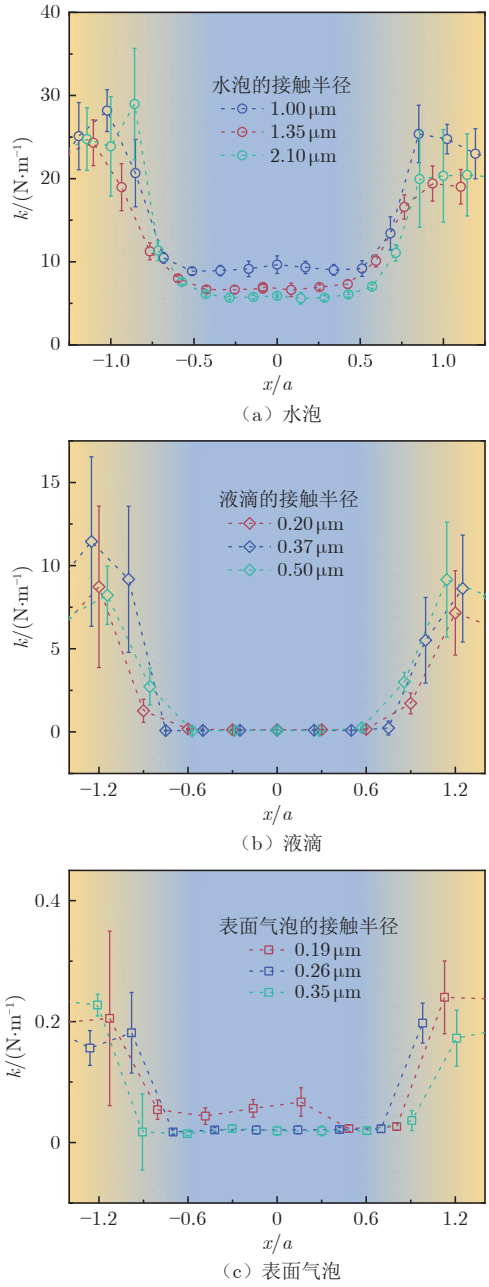


图 5　水泡、液滴和表面气泡沿中心轴线处的刚度

Fig. 5　The stiffnesses of blister, droplet and surface bubble at the central axis

2.4　纳米软物质的本征力学性能

2.4.1　纳米膜的弹性模量

本文通过水泡的纳米压痕实验计算了厚度为

81 nm 的 PMMA 薄膜的杨氏模量。由于纳米薄膜与水分子之间的作用力远弱于其与固体基底之间的作用力，纳米水泡表面的包覆膜可视为理想的自支撑薄膜。在水泡顶点进行 AFM 纳米压痕实验（载荷从 5 nN 上升至 200 nN），得到水泡刚度与载荷的关系，如图 6 所示。

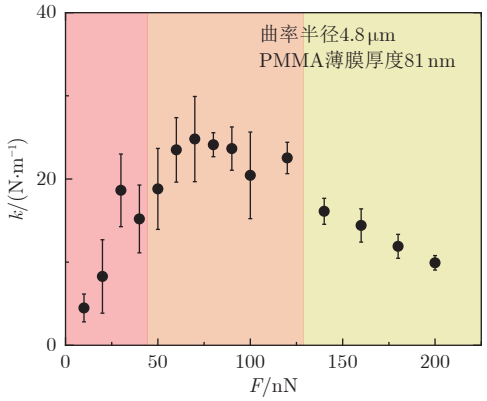


图 6 水泡刚度与载荷的关系

Fig. 6 Plot blister stiffness as a function of indenting force

从图 6 可以看到，水泡刚度随载荷的变化并非单调，可分为 3 个阶段：第一阶段（粉色区域），刚度随载荷增大而增大。这是因为水泡内部未被水完全充满，载荷增大，会进一步拉伸薄膜，从而使水泡刚度增大。第二阶段（浅棕色区域），水泡处于“绷紧”状态，载荷与变形量呈线性关系，满足胡克定律，水泡刚度 k 为常数（此阶段的刚度称为水泡特征刚度 k_{b}，$k_{\mathrm{b}} \approx 22.6$ N/m），且与载荷大小无关。第三阶段（黄色区域），当载荷足够大时，应力超过材料屈服强度，薄膜发生塑性变形，应变增大，导致水泡刚度下降。

在压痕实验中，探针对水泡所做的功 W_{t} 转化为水泡的弹性变形能 E_{def}：

$$W_{\mathrm{t}} = E_{\mathrm{def}} \tag{1}$$

在小变形条件下，利用经典薄壳理论对压痕实验中水泡变形进行能量分析可得：

$$E_{\mathrm{def}} = \pi \left[k_{\mathrm{stretch}} \left(\frac{\delta}{R} \right)^2 + k_{\mathrm{bend}} \left(\frac{\delta}{r^2} \right)^2 \right] r^2 \tag{2}$$

式中：$k_{\mathrm{stretch}} = Eh_{\mathrm{PMMA}}/(1-\nu^2)$ 为拉伸刚度，δ 为压痕深度，$k_{\mathrm{bend}} = Eh_{\mathrm{PMMA}}^3/[12(1-\nu^2)]$ 为弯曲刚度，E 为聚合物膜的弹性模量，h_{PMMA} 为薄膜厚度，ν 为 PMMA 泊松比，r 为针尖引起的变形区域半径。

联立式（1）和（2），并对 W_{t} 求关于 δ 的二阶偏导数，得到水泡特征刚度：

$$k_{\mathrm{b}} = \frac{\partial^2 W_{\mathrm{t}}}{\partial \delta^2} \approx 4.08 \frac{E h_{\mathrm{PMMA}}^2}{R} \tag{3}$$

对式（3）进行变换，得到聚合物膜弹性模量的计算公式[13]：

$$E \approx 0.245 \frac{k_{\mathrm{b}} R}{h_{\mathrm{PMMA}}^2} \tag{4}$$

将水泡的曲率半径（约 4.8 μm）、特征刚度及纳米膜厚度（约 81 nm）代入式（4），得到纳米膜的杨氏模量。杨氏模量与水泡弹性变形阶段载荷的关系如图 7 所示。在水泡弹性变形阶段，纳米膜的杨氏模量与载荷大小无关，其平均值约为 3.38 GPa，与文献[23-24] 的测量结果一致。纳米膜厚度在 100 nm 以下时，其模量与 PMMA 本体模量相当，这是因为该厚度远大于单个聚合物分子链的长度[25]（线性 PMMA 的均方回转半径 $R_{\mathrm{g}} \approx 15$ nm）。

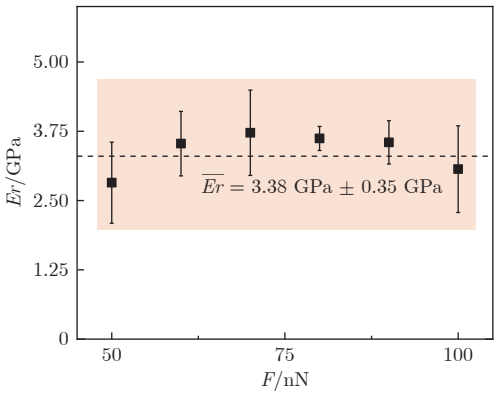


图 7 水泡弹性变形时的载荷和 PMMA 薄膜杨氏模量的关系

Fig. 7 Plot of Young's modulus of PMMA film as a function of the loading during elastic deformation of the blister

2.4.2 液–液界面张力

使用 AFM 对小尺寸液滴进行力学测试。测试前用等离子体处理探针，使其具有亲水性，降低探针对 PDMS 液体的接触角迟滞，避免或最大限度减少针尖与液体接触时发生的黏附或钉扎现象。

针尖从 PDMS 液滴脱离过程中，作用于三相界面位置的毛细力使悬臂梁向下弯曲。当针尖完全脱离液滴时，黏附力（F_{ad}）达到最大值，随后悬臂梁恢复至未受力状态。本文利用最大黏附力粗略评估了 PDMS 液滴在水下的界面张力。

假设针尖表面结构均匀，针尖与液体无钉扎现象发生[26]，压痕实验前后针尖无污染，则有：

$$F_{\mathrm{ad}} \approx 2\pi R_{\mathrm{t}} \gamma_{\mathrm{LL'}} \tag{5}$$

式中，R_{t} 为针尖的曲率半径。

为得到较为精确的界面张力值，本文采用离线软件分析钛标样（RS–12M）的粗糙表面来评估使用后针尖的半径，得到 $R_{\mathrm{t}} \approx 3$ nm。由第 2.1 节可知，

扫描力大于 1 nN 时液滴形貌发生变化，液滴和基底接触的三相线位置发生滑移。为避免滑移对压痕实验造成影响，利用载荷为 1 nN 的撤针曲线中的最大黏附力来评估液滴的界面张力。如图 8 所示，PDMS 液滴与水之间的界面张力保持恒定（平均值约 37.3 mN/m），且与液滴尺寸无关，该结果与文献报道一致[27]。

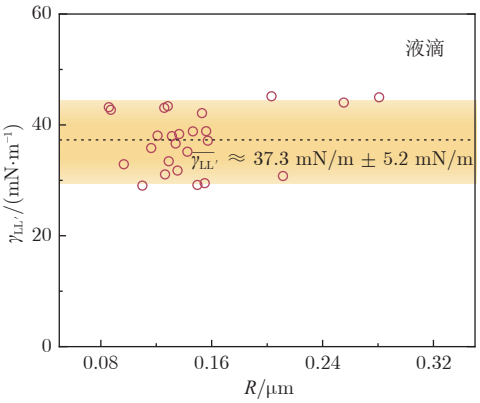


图 8　液–液界面张力与曲率半径的关系

Fig. 8　The relationship between liquid interface tension and curvature radius

2.4.3　气–液界面张力

在气泡顶点的纳米压痕实验中，探针对表面气泡所做的功 W_t 大部分转化为气泡的界面能ΔE_S。气泡增加的表面积近似等于针尖尖端的表面积 S_t，可以得到：

$$W_t \approx \Delta E_S = \gamma_{LV} S_t \tag{6}$$

式中，γ_{LV} 为水下表面气泡的气–液界面张力。对 W_t 的函数求关于压痕深度 δ 的二阶偏导数，得到表面气泡的刚度 k_{bubble}。引用 Jia 等[11] 计算表面气泡刚度的公式：

$$k_{bubble} \approx 2\pi\gamma_{LV}\left[\tan\alpha + \frac{R_t}{R(1-\cos\theta)}\right]\left(\frac{1}{\cos\theta} - \tan\alpha\right) \tag{7}$$

式中，α 为针尖的半开角，约为 24.3°。值得注意的是，当载荷为 3～5 nN 时，针尖已压至基底，基底的变形远小于表面气泡变形，此时压痕深度约等于气泡高度。联立式(6)和(7)可得：

$$\gamma_{LV} = \left[k_{bubble}/\left(\frac{1}{\cos\theta} - \tan\alpha\right) - \frac{F_{ad}}{R(1-\cos\theta)}\right]/2\pi\tan\alpha \tag{8}$$

基于气泡的刚度、接触角、黏附力和针尖几何参数，计算得到气–液界面张力平均值约为 32.5 mN/m（如图 9 所示），低于水的表面张力（约 72.8 mN/m），其原因可能是纳米气泡在过饱和溶液中稳定存在，过饱和气体导致化学势能降低[28]。同时，极少量的污染物作为表面活性剂也可能导致气–液界面张力降低[29]。

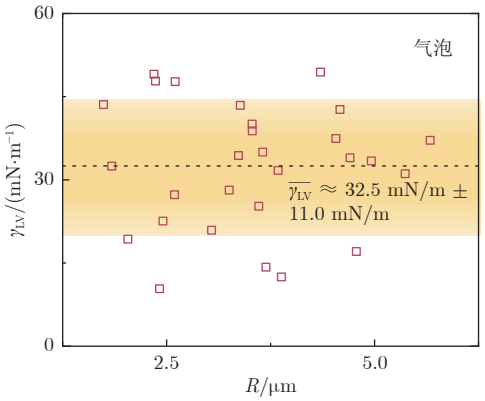


图 9　气–液界面张力与曲率半径的关系

Fig. 9　The relationship between liquid interface, gas-liquid interface tension and curvature radius

3　结　论

1）在 0.5 nN 扫描力下，微纳米水泡、液滴和表面气泡均呈球冠状，仅凭简单的形貌测试难以区分三者。增大扫描力时，水泡形貌基本保持不变。当扫描力达到 3.0 nN 时，液滴和表面气泡的形貌发生改变（如接触半径、高度和体积减小）。在 3.0～5.0 nN 扫描力下，液滴边缘区域被挤压成薄膜状，中心区域仍呈球冠状，而表面气泡完全消失。因此，通过增大扫描力可以从形貌上区分三者。

2）利用亲水探针在被测对象顶点开展的纳米压痕实验表明：在 3.0 nN 载荷下，三者均发生弹性形变。水泡的刚度远大于液滴和表面气泡。水泡仅发生约 3.0 nm 弹性变形，而液滴和表面气泡的变形量分别约为 27 和 50 nm。探针针尖脱离 PDMS 液滴时需克服较大的黏附力（约 1.5 nN）。气泡的力–距离曲线具有 2 个线性段变化，即针尖与气–液界面相互作用过程以及针尖与 HOPG 基底相互作用过程。

3）沿中心轴线进行的纳米压痕实验表明，球冠状被测对象的力学性能受锚定效应的影响。在距顶点 0.75 倍接触半径范围内，液滴和表面气泡的刚度不受锚定效应影响；在 0.50 倍接触半径范围内，水泡的力学性质不受锚定效应影响。

4）利用水泡在发生弹性形变时刚度保持恒定的特点，计算得到厚度为 81 nm 的 PMMA 薄膜的弹性模量约为 3.38 GPa。通过分析载荷为 1 nN 的力–距

离曲线，得到了探针从 PDMS 液滴脱离时的最大黏附力，进而计算出 PDMS 液滴与水之间的界面张力约为 37.3 mN/m。通过测量表面气泡的刚度，计算得到表面气泡的气–液界面张力约为 32.5 mN/m。

参考文献：

[1] LUKE G P, HANNAH A S, EMELIANOV S Y. Super-resolution ultrasound imaging *in vivo* with transient laser-activated nanodroplets[J]. Nano Letters, 2016, 16(4): 2556-2559.

[2] TEMESGEN T, BUI T T, HAN M, et al. Micro and nanobubble technologies as a new horizon for water-treatment techniques: a review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2017, 246: 40-51.
doi: 10.1016/j.cis.2017.06.011

[3] CALGAROTO S, AZEVEDO A, RUBIO J. Flotation of quartz particles assisted by nanobubbles[J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 137: 64-70.
doi: 10.1016/j.minpro.2015.02.010

[4] TORCHILIN V P. Multifunctional, stimuli-sensitive nanoparticulate systems for drug delivery[J]. Nature Reviews Drug Discovery, 2014, 13(11): 813-827.
doi: 10.1038/nrd4333

[5] TADROS T, IZQUIERDO P, ESQUENA J, et al. Formation and stability of nano-emulsions[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2004, 108-109: 303-318.
doi: 10.1016/j.cis.2003.10.023

[6] 赵亚溥. 纳米与介观力学[M]. 北京: 科学出版社, 2015: 483-488.

[7] GUAN D S, CHARLAIX E, TONG P E. State and rate dependent contact line dynamics over an aging soft surface[J]. Physical Review Letters, 2020, 124(18): 188003.
doi: 10.1103/physrevlett.124.188003

[8] ZHANG X H, ZHANG X D, SUN J L, et al. Detection of novel gaseous states at the highly oriented pyrolytic graphite–water interface[J]. Langmuir, 2007, 23(4): 1778-1783.
doi: 10.1021/la062278w

[9] ZHAO B Y, SONG Y, WANG S, et al. Mechanical mapping of nanobubbles by PeakForce atomic force microscopy[J]. Soft Matter, 2013, 9(37): 8837-8843.
doi: 10.1039/C3SM50942G

[10] AN H J, TAN B H, OHL C D. Distinguishing nanobubbles from nanodroplets with AFM: the influence of vertical and lateral imaging forces[J]. Langmuir, 2016, 32(48): 12710-12715.
doi: 10.1021/acs.langmuir.6b02519

[11] JIA Y Q, ZHAO B Y, ABOUEI MEHRIZI A, et al. Identification of surface nanobubbles and resolving their size-dependent stiffness[J]. Science China Physics, Mechanics & Astronomy, 2020, 63(9): 1-11.
doi: 10.1007/s11433-020-1538-0

[12] LI D Y, LIU Y L, QI L T, et al. Properties of blisters formed on polymer films and differentiating them from nanobubbles/nanodrops[J]. Langmuir, 2019, 35(8): 3005-3012.
doi: 10.1021/acs.langmuir.8b03965

[13] XU Y, JIA Y Q, ANTONINI C, et al. Interfacial nanoblisters formed in water serving as freestanding platforms for measuring elastic moduli of polymeric nanofilms[J]. Nano Letters, 2023, 23(7): 3078-3084.
doi: 10.1021/acs.nanolett.2c05070

[14] PAPALÉO R M, LEAL R, CARREIRA W H, et al. Relaxation times of nanoscale deformations on the surface of a polymer thin film near and below the glass transition[J]. Physical Review B, 2006, 74(9): 094203.
doi: 10.1103/physrevb.74.094203

[15] LIU G Q, HIRTZ M, FUCHS H, et al. Development of dip-pen nanolithography (DPN) and its derivatives[J]. Small, 2019, 15(21): 1900564.
doi: 10.1002/smll.201900564

[16] ZHOU L M, WANG S, QIU J, et al. Interfacial nanobubbles produced by long-time preserved cold water[J]. Chinese Physics B, 2017, 26(10): 106803.
doi: 10.1088/1674-1056/26/10/106803

[17] BUTT H J, JASCHKE M. Calculation of thermal noise in atomic force microscopy[J]. Nanotechnology, 1995, 6(1): 1-7.
doi: 10.1088/0957-4484/6/1/001

[18] EFFENDY S, ZHOU T T, EICHMAN H, et al. Blistering failure of elastic coatings with applications to corrosion resistance[J]. Soft Matter, 2021, 17(41): 9480-9498.
doi: 10.1039/d1sm00986a

[19] LOHSE D, ZHANG X H. Pinning and gas oversaturation imply stable single surface nanobubbles[J]. Physical Review E, 2015, 91(3): 031003.
doi: 10.1103/physreve.91.031003

[20] ZITZLER L, HERMINGHAUS S, MUGELE F. Capillary forces in tapping mode atomic force microscopy[J]. Physical Review B, 2002, 66(15): 155436.
doi: 10.1103/physrevb.66.155436

[21] KIM K S, LIN Z Q, SHROTRIYA P, et al. Iterative control approach to high-speed force-distance curve measurement using AFM: time-dependent response of PDMS example[J]. Ultramicroscopy, 2008, 108(9): 911-920.
doi: 10.1016/j.ultramic.2008.03.001

[22] BEAGLEHOLE D, CHRISTENSON H K. Vapor adsorption on mica and silicon: entropy effects, layering, and surface forces[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1992, 96(8): 3395-3403.
doi: 10.1021/j100187a040

[23] STAFFORD C M, VOGT B D, HARRISON C, et al. Elastic moduli of ultrathin amorphous polymer films[J]. Macromolecules, 2006, 39(15): 5095-5099.
doi: 10.1021/ma060790i

[24] CHANG J, TOGA K B, PAULSEN J D, et al. Thickness dependence of the young's modulus of polymer thin films[J]. Macromolecules, 2018, 51(17): 6764-6770.
doi: 10.1021/acs.macromol.8b00602

[25] FREEDMAN M A, ROSENBAUM A W, SIBENER S J. Atomic scattering as a probe of polymer surface and thin film dynamics[J]. Physical Review B, 2007, 75(11): 113410.

doi：10.1103/physrevb.75.113410

[26] SUDERSAN P, MÜLLER M, HORMOZI M, et al. Method to measure surface tension of microdroplets using standard AFM cantilever tips[J]. Langmuir, 2023, 39(30): 10367-10374.
doi：10.1021/acs.langmuir.3c00613

[27] ROCHERON M, CURTIL C, KLEIN H R. FM-AFM with a hanging fiber probe for the study of liquid-liquid interfaces[J]. Langmuir, 2022, 38(21): 6592-6601.
doi：10.1021/acs.langmuir.2c00450

[28] MOODY M P, ATTARD P. Curvature-dependent surface tension of a growing droplet[J]. Physical Review Letters, 2003, 91(5): 056104.
doi：10.1103/physrevlett.91.056104

[29] GUO Z J, WANG X, ZHANG X R. Stability of surface nanobubbles without contact line pinning[J]. Langmuir, 2019: 9b00772.
doi：10.1021/acs.langmuir.9b00772



作者简介：

许　懿（1992—），男，河南商丘人，博士研究生。研究方向：微纳米力学，弹性力学。

E-mail：xuyi19@std.uestc.edu.cn

（编辑：秦虹）