从确定性到随机性的黏附接触理论

林骥^①, 林原^②, 钱劲^{①*}

^① 浙江大学航空航天学院应用力学研究所, 杭州 310027;

^② 香港大学机械工程系, 香港

* 联系人, E-mail: jqian@zju.edu.cn

2015-07-02 收稿, 2015-07-24 修回, 2015-07-29 接受, 2015-08-29 网络版发表

国家自然科学基金(11202184, 11321202)资助

摘要 胶体、药物输运、细胞-病毒等体系中广泛涉及纳米颗粒与弹性固体表面之间的黏附相互作用。本文简要回顾了黏附接触理论的发展历史: 已有的确定性黏附接触理论(如JKR, DMT等模型)预测, 颗粒在低于临界分离拉力的作用下不会与基底分离, 这一结论在颗粒特征尺寸减小到纳米尺度时不再适用。研究表明: 当纳米颗粒与固体表面黏附的能量尺度接近环境热噪声的特征能量时, 其界面黏附呈现出显著的尺寸效应和由此导致的随机性。基于经典的Kramers理论, 建立了统计的黏附接触理论, 将纳米颗粒与固体表面的黏附状态演化视为广义扩散过程, 并用黏附寿命的概率分布描述黏附界面的相对强弱。两个纳米颗粒同时与弹性固体表面作用时, 二者的黏附状态呈现明显的时空关联, 可通过改变其中一颗粒的状态, 间接调控另一颗粒的黏附寿命。

关键词 黏附, 接触力学, 纳米颗粒, 热涨落, 随机脱黏

1 黏附接触理论发展历史

接触力学的起源可以追溯到1882年, Hertz^[1]在研究通过机械力改变材料光学性质的过程中, 发现玻璃球与棱镜的接触区域出现了椭圆形的牛顿环, 由此推断并验证了玻璃球对棱镜的压力分布为椭圆型分布。在经典弹性力学体系下, Hertz接触模型可解析的应用于球体与弹性半空间接触、球体之间接触、圆柱体之间接触等基本问题, 并预测接触半径、接触区应力分布与载荷、接触体曲率半径、弹性模量等参数的定量关系。Hertz接触理论的局限性在于忽略了接触体表面能和界面能的效应。随后的很多接触实验发现, 实际接触区域明显大于Hertz理论的预测值, 零外力作用时也存在非零接触区, 接触过程中存在突跳现象等, 表明表面能和界面能在接触体相互作用时不可忽视。

表面能、界面能及其派生的黏着能是决定接触体

表面黏附、接触、变形的关键因素。Bradley^[2]以抛物面近似球体表面, 率先从原子间Lennard-Jones作用势出发, 积分得到刚性球体之间的黏附力。综合考虑接触体弹性变形和表、界面能的黏附接触理论直到Hertz理论提出后约90年才有了明显进展。其中, Johnson等人^[3]根据弹性能和黏着能的平衡条件, 提出了JKR理论, 求得了刚性球体与弹性半空间表面分离的临界拉力为: $P_{JKR}^* = -1.5\pi wR$, 其中负号表示拉力, R 为球体半径, $w = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$ 为Dupré黏着能(γ_1 和 γ_2 分别为两固体的表面能, γ_{12} 为界面能)。除JKR模型之外, Derjaguin等人^[4]提出的DMT模型认为接触区域内的应力服从Hertz分布, 而接触区域外的固体表面间存在类似Bradley考虑的黏附力, 相应的球体与表面间临界分离拉力为 $P_{DMT}^* = -2\pi wR$ 。显然, JKR和DMT理论预测的临界分离拉力都与接触体等效弹性模量无关, 但二者关于临界分离拉力数值上的明显差异, 在黏附接触领域引发了长期激烈的争

引用格式: 林骥, 林原, 钱劲. 从确定性到随机性的黏附接触理论. 科学通报, 2016, 61: 701–706

Lin J, Lin Y, Qian J. Adhesive contact mechanics: From deterministic to stochastic description (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 701–706, doi: 10.1360/N972015-00736

论. Tabor^[5]引入了现在被称为“Tabor数”的无量纲参数, 即 $\mu = (Rw^2/E^2z_0^3)^{1/3}$ (其中 E 为等效弹性模量, z_0 为固体原子平衡间距), 指出JKR和DMT结果分别适用于Tabor数较大(大于5)和较小(小于0.1)的2种极端情况. Tabor数可以理解为由黏附引起的弹性变形能与黏着能之比. Maugis^[6]通过在接触区外环应用Dugdale内聚力模型^[7], 引入了一个与Tabor数等价的无量纲数 λ ($\lambda = 1.16\mu$), 从理论上实现了JKR和DMT两种模型的光滑过渡, 即Maugis-Dugdale模型. Johnson和Greenwood^[8]总结了以上结果, 并利用黏附相图划分了Hertz, Bradley, JKR, DMT和Maugis-Dugdale各个模型的适用范围.

近年来, 人们对黏附接触理论及其应用有了更加广泛深入的研究. 例如, 从Autumn等人^[9]实验中揭示的壁虎脚掌上纤毛与物体表面间的范德华力出发, Gao和Yao^[10]研究了壁虎脚掌上多级纳米结构与固体表面黏附的尺寸效应、层级效应等力学机理. Chen和Gao^[11]进一步解释了壁虎脚掌黏附、脱黏的非对称可逆过程和黏附强度的方向依赖性. Zhao等人^[12]研究了微尺度下悬臂、梳齿等典型微结构的黏附失效问题, 并用于指导微系统设计. 材料各向异性^[13]、弹性梯度^[14,15]、黏弹性^[16]、大变形^[17]等重要因素也被逐步引入到已有的黏附接触模型中, 使得黏附接触理论在基础研究和工程上的应用范围不断扩大.

2 纳米颗粒与弹性固体表面黏附: 统计的黏附接触理论

需要指出的是, 上一节提到的各种黏附接触理论及其拓展均为确定性模型, 尽管其黏附力及界面应力分布各有不同, 但在低于某临界值的拉力作用下, 接触体都不会发生分离. 随着纳米技术的蓬勃发展, 胶体、药物运输、细胞-病毒等体系开始广泛涉及纳米颗粒与弹性固体表面之间的相互作用. 当颗粒特征尺度减小到纳米量级时, 颗粒与弹性体黏着接触的界面尺寸也必然随之减小, 导致界面黏附能量的绝对值趋近于环境热涨落的特征能量, 界面黏附呈现出弹性变形与随机性耦合的特征, 上述经典的黏附接触理论也需运用统计力学进行重新刻画^[18].

采用与经典黏附理论相同的构型来分析纳米颗粒与弹性半空间表面的相互作用(图1(a)). 纳米颗粒

的特征尺寸 R 通常小于100 nm, 而基底弹性参数 K ($K = 4E/3(1-\nu^2)$), 其中 E , ν 分别为杨氏模量和泊松比)一般处于10 kPa和10 MPa之间, 这些取值范围导致Tabor数较大, 所以适合采用JKR模型描述接触半径和接触区域的应力分布. 外力作用下, 纳米颗粒与弹性基底表面间的界面可等效为断裂力学研究的I型外裂纹, 接触半径 a 的增大或减小对应于I型外裂纹的收缩或扩展, JKR模型给出接触半径 a 对应的能量释放率为 $G_{\text{JKR}} = (a^3K/R - P)^2/6\pi a^3K$, 其中 a^3K/R 对应于Hertz模型中的固体间排斥力, 而 P 为作用在纳米颗粒上给定数值的外力(一般定义压为正, 拉为负). 应用Griffith能量判据, 当能量释放率与Dupré黏着能 w 相等时, 颗粒与表面接触达到平衡状态, 对应的接触半径 a_0 为平衡状态的接触半径. 值得注意的是, 由于纳米颗粒本身的半径较小, 此时接触区的外形不能再经典理论中被广泛采用的抛物线近似, 而必须采用精确球形轮廓的JKR修正解, 其对应的能量释放率可一般性表示为 $G(a)$, 其具体表达式可参考文献[19]已有结果. 系统的总能量 U 包含弹性应变能和黏着能2部分, 可由能量释放率和黏着能在整个接触区域上积分得到: $U = \int G(a) \cdot 2\pi a da - \pi w a^2$. U 对应的能量谱曲线通常呈反S形(如图1(b)所示, 横坐标为无量纲的接触半径 $A = a/(\pi w R^2/K)^{1/3}$, 纵坐标为无量纲的能量 $U/k_B T$, 其中 $k_B T$ 为波尔兹曼常数与绝对温度的乘积), 其极大值和极小值分别对应于系统黏附状态的势垒和势阱, 二者之间的落差代表了纳米颗粒从平衡黏附到脱黏状态的难易程度, 定义为活化能 $\Delta \bar{E}$. 能量谱曲线 U 随外力 P 的大小发生变化, 势垒和势阱的具体位置通过求解极值条件 $\partial U/\partial A = 0$ 得到, 当 P 为拉力并达到一定阈值时, 能量谱曲线中的势垒和势阱将会消失, $\partial U/\partial A = 0$ 出现重根, 此时的拉力值即为确定性黏附模型中的临界分离拉力(如图1(b)中 $P/\pi R w = -0.92$ 的情形). 当活化能取较大值时(远大于热涨落的特征能量 $k_B T$), 颗粒的黏附状态被局限在势阱的最低点附近, 这时经典的确定性黏附接触理论可以适用; 当颗粒特征尺度减小到纳米量级时, 活化能取值与 $k_B T$ 接近, 环境热涨落的巨大影响导致纳米颗粒与弹性固体表面的黏附状态不再局限于势阱底部, 甚至可能随机的越过势垒导致黏附失效, 而此时接触半径也不

图1 单个纳米颗粒与弹性体表面作用。(a) 纳米颗粒与弹性体表面黏附示意图; (b) 不同载荷下纳米颗粒与弹性固体表面接触的能量曲线; (c) 纳米颗粒与弹性固体表面发生黏附失效的概率分布; (d) 确定性和随机性的黏附接触模型关于黏附失效的对比图。(b)中 $P/\pi R w = -0.92$ 对应临界分离拉力, 统计黏附接触理论预测, 即使外力数值低于确定性模型给出的临界分离拉力, 纳米颗粒也将以一定概率与固体表面发生脱黏。(d) 中星号代表(c)所示情况。图示计算中纳米颗粒半径设为 $R = 20$ nm, 基底弹性参数为 $K = 100$ kPa, 颗粒与基底的Dupré黏着能为 $w = 0.001$ N/m, 媒介黏性系数为 $\eta = 1$ mPa s

Figure 1 Interaction between a single nanoparticle and an elastic substrate. (a) Schematic of a rigid spherical nanoparticle in adhesive contact with an elastic half-space; (b) total system energy as a function of the contact radius at fixed values of external load; (c) the probabilistic distribution of nanoparticle detachment from the substrate; (d) average time of nanoparticle detachment: Deterministic versus stochastic description. $P/\pi R w = -0.92$ in (b) indicates the critical pull-off force predicted by the deterministic model, in contrast to the stochastic model showing that nanoparticle detachment may occur even below the critical pull-off force. All these calculations are based on the following parameters: particle radius $R = 20$ nm, substrate modulus $K = 100$ kPa, Dupré adhesion energy $w = 0.001$ N/m, and medium viscosity $\eta = 1$ mPa s

再是确定性的定值, 而成为能量谱曲线上概率性的分布。

借鉴Freund^[20]为描述分子键力致断裂发展的分析方法, 可采用类似Kramers扩散过程^[21]描述热涨落影响下纳米颗粒与弹性固体表面黏附状态在能量谱曲线上的动态演化。引入概率密度函数 $\rho(a, t)$ 表示 t 时刻处于接触半径为 a 的黏附状态的概率密度, 由于黏附状态总量守恒, 任一黏附状态概率密度的时间改变率应等于状态流量的负空间梯度, 即:

$$\partial_t \rho(a, t) = -\partial_a j(a, t),$$

其中, 状态流量 $j(a, t)$ 表示 t 时刻接触半径为 a 的黏附状态在单位时间内流入邻近状态的量。可由状态流量正比于化学势梯度证明^[20], $j(a, t)$ 与概率密度函数 $\rho(a, t)$ 和系统总能量 U 之间的关系式为

$$j(a, t) = -D(\partial_a \rho(a, t) + \rho(a, t) \partial_a U(a) / k_B T),$$

其中, $D = k_B T / (6\pi\eta R)$ 为Stokes-Einstein公式确定的半径为 R 的颗粒在黏性系数为 η 的媒介中的扩散系数。由于胶体、药物运输、细胞-病毒等体系中纳米颗粒与固体表面黏附基本发生在水环境中, η 应取为室温条件下水的黏性系数, 即 $\eta = 1$ mPa s^[22]。以初始黏附状态位于势阱底部为零时刻条件, 以上2个偏微分方程将控制概率密度函数 $\rho(a, t)$ 在环境热激励作用下的时空演化。任一给定的时间点, 黏附状态总有一定概率越过势垒, 即发生脱黏。从图1(c)所示的脱黏概率密度在时间轴的分布可以求得统计意义的平均黏附寿命(用 t_d 表示)。以上统计的黏附接触理论与之前介绍的确定性模型的主要区别可由图1(d)说明: 图中黑色虚线对应于确定性黏附接触模型的临

界分离拉力, 其右侧蓝色区域为黏附区, 浅绿色部分代表脱黏区, 即脱黏只发生在外力大于临界分离拉力的情况; 而基于统计黏附接触理论的结果表明(红色实线), 由于热激励的存在, 在数值低于临界分离拉力的外力作用下, 纳米颗粒也将以一定的概率分布与固体表面发生脱黏, 相应的平均黏附寿命随拉力数值的减小而增大. 此外, 基底弹性系数 K 是决定系统总能量的重要参数之一, 其数值直接影响纳米颗粒从固体表面脱黏所需克服的活化能, 进而影响纳米颗粒的平均黏附寿命, 已有文献[18]详细讨论了 K 在 10 kPa 到 10 MPa 范围内, 对纳米颗粒平均黏附寿命的定量影响. 更有意思的是, 当超过一个纳米颗粒与弹性固体表面同时黏着接触时, 每个纳米颗粒与弹性体单独作用产生的变形场将相互交叠, 耦合的弹性相互作用使得各个纳米颗粒的随机黏附状态相互影响. 换言之, 操纵某一纳米颗粒将影响其他纳米颗粒的黏附接触状态.

下面以 2 个纳米颗粒与弹性体表面同时作用为例, 说明纳米颗粒随机黏附的相互耦合机制. 不失一般性, 分别记两颗粒为 1 和 2, 分别受到外力 P_1 和 P_2 的作用(力加载条件, 同样定义压为正, 拉为负), 假设二者中心点的间距为 d (图 2(a)). 这一系统的总能量包括颗粒 1 和 2 各自与弹性体表面作用产生的弹性能量和黏着能, 以及二者变形场耦合产生的弹性能交叉项, 其中颗粒 1 和 2 分别与弹性体表面作用产生的变形场为定值, 而弹性能交叉项可表示为

$$U_{\text{int}} = \frac{1}{2} \int_s (p_1 u_2 + p_2 u_1) ds, \quad p_1, p_2 \text{ 和 } u_1, u_2 \text{ 分别代表纳米颗粒 1 和 2 单独与弹性体表面接触的应力分布和法向位移}^{[23]}$$

积分区域为两接触区之和. 当某一纳米颗粒的接触半径发生改变时, 其产生的变形场也随之发生变化, 并导致弹性能交叉项 U_{int} 和另一纳米颗粒能量谱曲线的相应改变. 换言之, 颗粒 1 的随机黏附状态时刻影响着颗粒 2 的随机黏附状态, 反之亦然. 在给定系统参数的情况下, 系统总能量是颗粒 1 和颗粒 2 各自接触半径 a_1 和 a_2 的函数, 如图 2(b) 所示曲面. 两纳米颗粒相互耦合的脱黏过程可视为在图 2(b) 中能量谱曲面上的二维扩散问题. 可用蒙特卡洛方法模拟这一广义扩散过程, 将连续的二维能量谱曲面离散为一系列的代表两颗粒接触状态的位点. 在热波动影响下, 处于任一位点上的当前接触状态将随机的向邻近 4 个状态跳跃, 其反应速率为其中, 脚标

图2 (网络版彩色) 2个纳米颗粒与弹性体表面同时作用. (a) 两纳米颗粒在弹性体表面上相互耦合的随机黏附; (b) 系统总能量谱曲面以及蒙特卡洛方法模拟的两纳米颗粒黏附状态协同变化的一次随机路径. 图示计算中基底弹性参数设为 $K=1\text{MPa}$, Dupré黏着能为 $w=0.001\text{N/m}$, 媒介黏性系数为 $\eta=1\text{mPa}\cdot\text{s}$, 颗粒1和颗粒2的半径为 $R_1=R_2=10\text{nm}$, 二者间距为 $d=30\text{nm}$, 作用在颗粒1和颗粒2上的作用力为 $P_1/\pi R_1 w = P_2/\pi R_2 w = -1$

Figure 2 (Color online) Interaction between a pair of nanoparticles through an elastic substrate. (a) Schematic of two spherical nanoparticles in adhesive contact with an elastic half-space; (b) the landscape of total system energy as a function of particles' individual adhesion states, with a stochastic trajectory of adhesion states from Monte Carlo simulations. All these calculations are based on the following parameters: Substrate modulus $K=100\text{ kPa}$, Dupré adhesion energy $w=0.001\text{ N/m}$, medium viscosity $\eta=1\text{ mPa}\cdot\text{s}$, particle radius $R_1=R_2=10\text{ nm}$. The distance between the two nanoparticles is fixed at $d=30\text{ nm}$, and the external forces acting on the two nanoparticles are $P_1/\pi R_1 w = P_2/\pi R_2 w = -1$

$$k_m = k_0 \exp(-\Delta U_m / 2k_B T),$$

m 分别对应 4 个不同的跳跃方向, $k_0 = D/(\Delta a)^2$ 为基本反应速率, 它取决于扩散系数 D 以及当前位点与邻近位点间接触状态的变化量 Δa . ΔU_m 为向 m 方向跳跃的能量差. 至于每一次状态跳跃具体选择哪一方向, 可采用多反应通道的 Gillespie 随机算法^[24], 取样 $[0, 1]$ 区间均匀分布的 4 个随机数 ξ_m , 与 4 个状态跳跃方向组合得到 4 个可能反应时间 ($dt_m = -\ln \xi_m / k_m$), 选取其中耗时最短的反应方向并使其发生. 对于初始时刻分别处于势阱底部的两颗粒黏附状态不断重复上述过程, 可模拟出两颗粒黏附状态在能量谱曲面上的随机跳跃路径, 某一颗粒的黏附状态越过相应势垒的时间即为黏附寿命. 图 2(b) 中黑线表示了用蒙特卡洛方法模拟的两纳米颗粒黏附状态协同变化的一次随机路径, 颗粒 1 和颗粒 2 的接触半径随时间

在能量谱曲面上随机跳跃,直至颗粒2的黏附状态越出势垒,发生脱黏.多次模拟的统计平均结果表明,两纳米颗粒产生的弹性能交叉项对各自黏附寿命存在显著的影响.有趣的是,对其中一个纳米颗粒加大拉力会增加另一纳米颗粒的黏附寿命,反之则减少,两纳米颗粒的距离越接近,这一耦合效果越显著,这些结果提供了通过操纵某一纳米颗粒影响其他纳米颗粒黏附状态和黏附寿命的途径.显然,上述讨论可进一步拓展到更多个纳米颗粒在弹性体表面上发生协同黏附接触的情形.

3 总结

单个或多个纳米颗粒与弹性固体表面相互作用时,原来在宏观尺度上可以忽略的环境热涨落将变得重要,成为主导黏附失效的关键因素之一.本研究展示了由于热涨落导致的纳米颗粒与弹性固体表面发生随机黏附的理论结果,建立了基于统计力学的新的黏附接触模型.与JKR, DMT等经典黏附接触理论相比,实现了尺寸效应主导的从确定性模型到随机性描述的过渡、从静力学到动力学的转变.

参考文献

- 1 Hertz H. On the contact of elastic solids. *J Reine Angew Math*, 1882, 92: 156–171
- 2 Bradley R S. The cohesive force between solid surfaces and the surface energy of solids. *Philos Mag*, 1932, 13: 853–862
- 3 Johnson K L, Kendall K, Roberts A D. Surface energy and contact of elastic solids. *Proc Roy Soc Lond A*, 1971, 324: 301–313
- 4 Derjaguin B V, Muller V M, Toporov Y P. Effect of contact deformations on adhesion of particles. *J Colloid Interface Sci*, 1975, 53: 314–326
- 5 Tabor D. Surface forces and surface interactions. *J Colloid Interface Sci*, 1977, 58: 2–13
- 6 Maugis D. Adhesion of spheres—The JKR-DMT transition using a Dugdale model. *J Colloid Interface Sci*, 1992, 150: 243–269
- 7 Dugdale D S. Yielding of steel sheets containing slits. *J Mech Phys Solids*, 1960, 8: 100–104
- 8 Johnson K L, Greenwood J A. An adhesion map for the contact of elastic spheres. *J Colloid Interface Sci*, 1997, 192: 326–333
- 9 Autumn K, Sitti M, Liang Y C A, et al. Evidence for van der Waals adhesion in gecko setae. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2002, 99: 12252–12256
- 10 Gao H J, Yao H M. Shape insensitive optimal adhesion of nanoscale fibrillar structures. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2004, 101: 7851–7856
- 11 Chen S H, Gao H J. Bio-inspired mechanics of reversible adhesion: Orientation-dependent adhesion strength for non-slipping adhesive contact with transversely isotropic elastic materials. *J Mech Phys Solids*, 2007, 55: 1001–1015
- 12 Zhao Y P, Wang L S, Yu T X. Mechanics of adhesion in MEMS—A review. *J Adhesion Sci Technol*, 2003, 17: 519–546
- 13 Yao H M. A generalized model for adhesive contact between a rigid cylinder and a transversely isotropic substrate. *J Appl Mech*, 2013, 80: 011027
- 14 Chen S H, Yan C, Zhang P, et al. Mechanics of adhesive contact on a power-law graded elastic half-space. *J Mech Phys Solids*, 2009, 57: 1437–1448
- 15 Jin F, Guo X, Gao H. Adhesive contact on power-law graded elastic solids: The JKR-DMT transition using a double-hertz model. *J Mech Phys Solids*, 2013, 61: 2473–2492
- 16 Lin Y Y, Hui C Y. Mechanics of contact and adhesion between viscoelastic spheres: An analysis of hysteresis during loading and unloading. *J Polym Sci Pol Phys*, 2002, 40: 772–793
- 17 He L H, Ding K W. Adhesive contact of a rigid sphere to finitely stretched substrates. *Chin Sci Bull*, 2009, 54: 1970–1972
- 18 Lin J, Lin Y, Qian J. Statistical pull off of nanoparticles adhering to compliant substrates. *Langmuir*, 2014, 30: 6089–6094
- 19 Maugis D. Extension of the Johnson-Kendall-Roberts theory of the elastic contact of spheres to large contact radii. *Langmuir*, 1995, 11: 679–682
- 20 Freund L B. Characterizing the resistance generated by a molecular bond as it is forcibly separated. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2009, 106: 8818–8823
- 21 Kramers H A. Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions. *Physica*, 1940, 7: 284–304
- 22 Kestin J, Sokolov M, Wakeham W A. Viscosity of liquid water in range-8-degrees-C to 150-degrees-C. *J Phys Chem Ref Data*, 1978, 7: 941–948
- 23 He L H. Elastic interaction between force dipoles on a stretchable substrate. *J Mech Phys Solids*, 2008, 56: 2957–2971
- 24 Gillespie D T. General method for numerically simulating stochastic time evolution of coupled chemical-reactions. *J Comput Phys*, 1976, 22: 403–434

Adhesive contact mechanics: From deterministic to stochastic description

LIN Ji¹, LIN Yuan² & QIAN Jin¹

¹ *Institute of Applied Mechanics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;*

² *Department of Mechanical Engineering, The University of Hong Kong, Hong Kong, China*

The theoretical models in adhesive contact mechanics have been successfully applied in fields such as colloidal assembly, drug delivery as well as virus-cell interaction. This report briefly reviews the classical models in describing particle-substrate adhesion. Johnson, Kendall and Roberts (JKR) first obtained the critical tensile load leading to ballistic particle pull off from a substrate. Derjaguin, Muller and Toporov (DMT) proposed an alternate theory with a different prediction on the critical load. Maugis was able to show the JKR-DMT transition using a Dugdale cohesive description of surface interaction. More extensions of adhesive contact models have involved material anisotropy, elasticity gradation, viscoelasticity, and large deformation in nonlinear elastomers. All of these existing results are inherently deterministic, sharing the viewpoint that a critical level of pulling force, commonly referred to as the pull-off force, is needed for particles to detach from substrates. Below the critical pull-off force, particle detachment never occurs.

This deterministic understanding from classical theories of adhesive contact mechanics fails in describing nanoparticle-surface interactions, such as those in drug delivery and cellular uptake systems. As the characteristic size of particles falls into the nanometer range, the energy confining the state of adhesion equilibrium is expected to be comparable to the scale of thermal energy, and thus susceptible to random excitations from the environment. It is therefore imperative to develop a statistical framework in examining the thermally-assisted and stochastic failure of the adhesive contact between a single nanoparticle and a compliant substrate. The problem is described by Kramers theory as a thermally activated diffusion process along an energy landscape. The time-varying survival probability of nanoparticle-substrate adhesion naturally leads to an expected detachment time that, despite being influenced by factors such as particle size, substrate compliance and applied load, can typically be on the order of seconds, highlighting the relevance and implications of the present study in problems such as drug delivery and self (or forced) separation in cell-nanoparticle interaction. More importantly, the detachment of nanometer-sized particles from compliant substrates is shown to occur statistically, in contrast to any existing models that are deterministic.

The adhesive state of multiple nanoparticles on a compliant substrate exhibits strong spatiotemporal coupling, as demonstrated by a two-nanoparticle system. Nanoparticle pairs on a compliant substrate show a form of communication through the elastic interaction. The adhesive state of one nanoparticle can be effectively influenced by the behavior of neighboring nanoparticle through the overlapping fields generated by individual adhesion sites. Moreover, the spatiotemporal coupling between nanoparticle pairs is more pronounced as the substrate stiffness is reduced. This principle on statistical and mutual interaction of nanoparticle pairs is important in understanding the targeting and docking processes of nano-sized particles on compliant substrates, and provides a promising strategy to control the detachment of a target nanoparticle by adding and manipulating another nanoparticle nearby.

adhesion, contact mechanics, nanoparticle, thermal fluctuation, stochastic detachment

doi: 10.1360/N972015-00736