

# Reibungsmechanismen auf der Nanoskala an Fest-flüssig-Grenzflächen\*\*

Bizan N. Balzer, Markus Gallei, Moritz V. Hauf, Markus Stallhofer, Lorenz Wiegbleb, Alexander Holleitner, Matthias Rehahn und Thorsten Hugel\*

Oberflächen sowie Beschichtungen mit geringer Reibung sind grundlegend für bewegliche Miniaturbauteile<sup>[1]</sup> mit einem hohen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis. Es ist daher wichtig, den zugrunde liegenden Prozess für Reibung auf der Nanoskala zu verstehen, um optimierte nanoskopische Komponenten entwerfen zu können.<sup>[2]</sup> Typische Beispiele von Reibungseffekten sind das Quietschen von Kreide auf einer Tafel, die Traktion von Fahrzeugen oder der Ton von Saiteninstrumenten. Solche makroskopischen Beobachtungen haben zu einigen phänomenologischen Reibungsgesetzen wie das Amontonsche Gesetz, das Rouse-Modell oder das Stokessche Gesetz geführt.<sup>[3]</sup> Auf der Suche nach dem zugrunde liegenden Mechanismus für die bis heute hauptsächlich empirischen Gesetze und Modelle wurden viele Experimente mit Rasterkraftmikroskopen („atomic force microscope“, AFM)<sup>[4]</sup> und Oberflächenkraftapparaten („surface force apparatus“, SFA) durchgeführt.<sup>[5]</sup> Diese führen zu der Ansicht, dass Unebenheiten immer wieder in und außer Kontakt kommen<sup>[2b, 6]</sup> oder dass chemische Bindungen in einer kooperativen Art und Weise gebrochen und gebildet werden.<sup>[7]</sup> Dieser Mechanismus wird als Haftreibung bezeichnet. Wir werden ihn kooperative Haftreibung („cooperative stick“, CS) nennen, um diesen von der Desorptionshaftreibung, die im nächsten Absatz unten erklärt wird, zu unterscheiden. Beide Fälle sind vereinbar mit einer ungleichmäßigen Reibung, die zu einer Folge von Haft- und Gleitereignissen (Haftgleiteffekt, „stick-slip“) führt.<sup>[5, 8]</sup>

[\*] B. N. Balzer, L. Wiegbleb, Prof. Dr. T. Hugel

IMETUM und Physik Department  
Technische Universität München  
Boltzmannstraße 11, 85748 Garching (Deutschland)  
E-Mail: thugel@mytum.de  
Homepage: <http://bio.ph.tum.de/home/e22-prof-dr-hugel/>

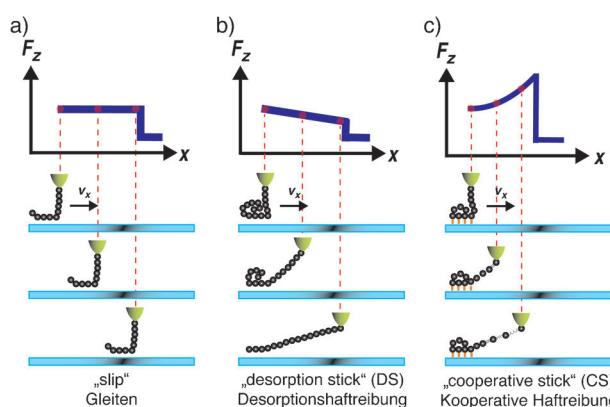
Dr. M. Gallei, Prof. Dr. M. Rehahn  
Ernst-Berl-Institut für Makromolekulare Chemie  
Technische Universität Darmstadt  
Petersenstraße 22, 64287 Darmstadt (Deutschland)

M. V. Hauf, M. Stallhofer, Prof. Dr. A. Holleitner  
Walter Schottky Institut und Physik-Department  
Technische Universität München  
Am Coulombwall 4a, 85748 Garching (Deutschland)

[\*\*] Wir danken Robijn Bruinsma, Roland Netz, Matthias Rief, Hermann Gaub, Nolan Holland, Dominik Horinek, Jose Garrido, Aykut Erbas, Matthias Erdmann, Sandra Kienle, Stefanie Krysiak, Bettina Kracke, Tobias Pirzer und Frank Stetter für hilfreiche Diskussionen. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Hu 997/2-2, Re-923/14-2), dem Schwerpunktprogramm SPP1369 und der Nanosystems Initiative Munich (NIM) für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201301255> zu finden.

Unsere Messungen auf der Nanoskala mit einem einzelnen Polymermolekül als Probe zeigen das bereits experimentell und theoretisch bekannte Gleiten und CS<sup>[9]</sup> (Abbildung 1a und 1c). Zudem erfordern unsere Daten einen zu-



**Abbildung 1.** Die beobachteten Reibungsmechanismen auf der Nanoskala. Ein einzelnes Polymermolekül an einer Fest-flüssig-Grenzfläche kann auf verschiedene Art und Weise auf eine von außen wirkende Kraft reagieren. Diese wird hierbei von einer AFM-Blattfeder (gelb) ausgeübt. a) Das bereits theoretisch beschriebene Gleiten erfolgt, wenn das Polymer eine sehr hohe Mobilität und eine unmessbar kleine Reibung (0.1 pN für unseren AFM Aufbau) aufweist. In diesem Fall zeigt die Auftragung der vertikalen Kraft ( $F_z$ ) gegen den lateralen Abstand ( $x$ ) ein Plateau konstanter Kraft, bevor das Polymer sich von der Oberfläche löst und  $F_z$  den Wert 0 annimmt. b) Das häufigste zu beobachtende Motiv ist DS. Sein Charakteristikum ist eine Abnahme der Kraft  $F_z$  mit zunehmendem lateralem Abstand  $x$ . Hierbei ist der statische Reibungskoeffizient hoch genug, um die Desorption gegenüber dem Gleiten zu bevorzugen. Während das Polymer sich lateral nicht bewegt, verlässt es kontinuierlich die Oberfläche unter sehr geringer interner Reibung, d. h. das Polymer wird zwei dimensional beschränkt. c) In einigen Fällen klemmt das Polymer an der Oberfläche durch starke gerichtete Kräfte fest (angedeutet durch orangefarbene Stäbe), d. h. es ist dreidimensional beschränkt (CS). Eine äußere Kraft streckt das Polymer elastisch. In den Abbildungen stellt eine Kugel jeweils mindestens 100 Monomereinheiten dar.

sätzlichen und häufig auftretenden Mechanismus, den wir als Desorptionshaftreibung („desorption stick“, DS) bezeichnen. Das in Abbildung 1b dargestellte Modell basiert auf mehreren tausend Kraft-Abstands-Kurven mit verschiedenen Polymer-Lösungsmittel-Oberflächen-Kombinationen, wie im Folgenden und in den Hintergrundinformationen (Tabelle S1 und Abbildungen S1–S4) aufgeführt. Es folgt aus unserer Beobachtung, dass die Reibungskraft im Gegensatz zu bereits bekannten Reibungsmechanismen unabhängig von Normalkraft, Geschwindigkeit und adsorbiertem Polymerlänge ist. Da

wir zeigen, dass eine große Zahl dieser Polymere und Oberflächen von einer Abfolge aus DS und Gleiten dominiert werden, sollten unsere Ergebnisse einen wesentlichen Beitrag zur Entwicklung neuartiger Oberflächen mit geringer Reibung leisten.<sup>[10]</sup>

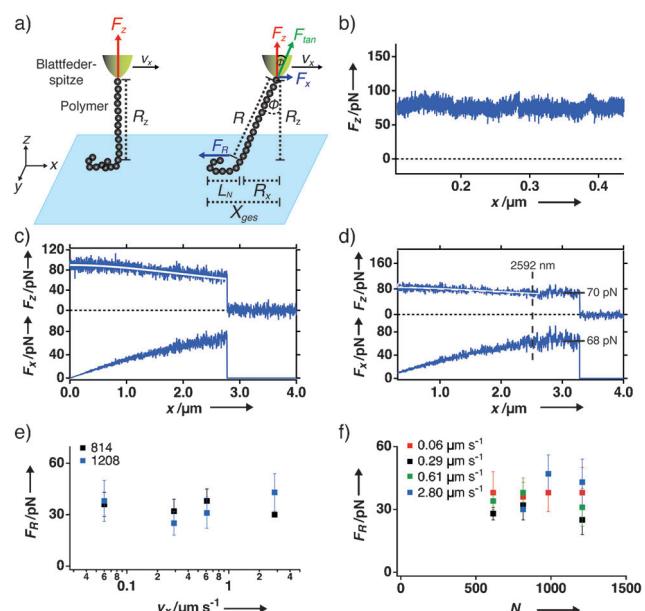
Wir verwenden einen AFM basierten Ansatz, der sowohl Reibungs-<sup>[9b]</sup> als auch Haftungskräfte<sup>[11]</sup> in einem Experiment messen kann, während er diese entkoppelt. Um dies zu erreichen, wird eine funktionalisierte AFM-Blattfederspitze mit einer Oberfläche in Kontakt gebracht. Dann wird das Polymer durch Zurückziehen der AFM-Blattfederspitze von der Oberfläche um mehr als 100 nm auf eine bestimmte Höhe gehoben. Dies übertrifft die Blattfederbiegung (< 10 nm) um mehr als eine Größenordnung. Schließlich wird das teilweise auf der Oberfläche adsorbierte Polymer lateral und senkrecht zur Blattfederachse über die Oberfläche gezogen. Reibungskräfte werden beobachtet, indem die vertikale Blattfederbiegungskraft  $F_z$  verwendet wird. Die Reibungskraft  $F_R$  wird aus  $F_z$  über die Ziehgeometrie ermittelt (Abbildung 2a). Positive  $F_z$ -Werte stellen immer eine anziehende Wechselwirkung dar.

Diese Kombination aus Desorption in  $z$ -Richtung und lateralem Ziehen hat eine Auflösungsgrenze von weniger als 1 pN für die Reibungskraft eines einzelnen Polymermoleküls. Die adsorbierte Polymerlänge kann nanometergenau bestimmt werden (siehe die Hintergrundinformationen). Unser Ansatz hat verschiedene Vorteile gegenüber Experimenten, die die freie Diffusion von (markierten) Polymeren messen<sup>[12]</sup> und die Einstein-Relation verwenden, um den Reibungskoeffizienten zu ermitteln. Insbesondere sind wir in der Lage, die Abhängigkeit von kontrollierter Ziehgeschwindigkeit, Haftungskraft und adsorbiertem Polymerlängen für jedes Polymer zu erhalten. Diese Abhängigkeiten sind grundlegend, um ein molekulares Bild der Einzelmolekülreibung zu entwickeln.

Abbildung 2b zeigt die vertikale Kraft  $F_z$  gegen den lateralen Abstand  $x$  für ein typisches laterales Ziehexperiment von Polyglutaminsäure (PGA) auf Poly(tetrafluorethylen) (PTFE) in  $H_2O$ . Die konstante Plateaukraft zeigt, dass das Polymer in der Ebene des Substrats hochmobil ist, vergleichbar einem Gleitvorgang ( $F_x = F_R$  unter 0.1 pN). Dagegen zeigt Abbildung 2c ein laterales Ziehen für ein einzelnes Polystyrol(PS)-Molekül auf PTFE in  $H_2O$ . Hierbei erfolgt ein Abfall von  $F_z$  von 90 pN auf einen Wert von 71 pN bei 2.8  $\mu m$  ab. Basierend auf vorherigen theoretischen Abhandlungen<sup>[9]</sup> ist die Winkelabhängigkeit von  $F_z$  gegeben durch Gleichung (1).

$$F_z = F_{\tan} \cdot \cos(\arctan(R_x \cdot R_z^{-1})) \quad (1)$$

Dabei ist  $F_{\tan}$  die Kraftkomponente, die entlang des Polymerrückgrats wirkt und das Polymer während des lateralen Ziehens gestreckt hält. Gleichzeitig steigt die laterale Kraftkomponente  $F_x$  auf ungefähr 77 pN (Abbildung 2c unten), bevor das Polymer sich von der Oberfläche löst und  $F_z$  sowie  $F_x$  auf den Wert 0 fallen. Dies kann nicht durch Gleiten oder CS erklärt werden und ist ein erster Beweis für das in Abbildung 1b dargestellte Modell. Die Zunahme der lateralen Kraftkomponente  $F_x$  kann dadurch erklärt werden, dass ein Teil des Polymers an einer bestimmten Stelle auf der Ober-



**Abbildung 2.** Reibung auf der Nanoskala. Gleiten und DS. a) Aufbau des AFM-Experiments, um Einzelpolymerreibung durch laterales Ziehen zu detektieren. Die Reibungskraft  $F_R$  ist geometrisch definiert durch die gemessenen Größen  $F_z$ ,  $R_x$  und  $R_z$ ,  $R_z$  ist der feste z-Abstand zwischen AFM-Blattfederspitze und Oberfläche,  $F_z$  die vertikale Kraftkomponente,  $F_{\tan}$  die Kraft entlang des Polymerrückgrats,  $F_x$  die laterale Kraftkomponente,  $\phi$  der Polymerwinkel zwischen einer Tangente an das Polymer und der Normalen zur Oberfläche,  $L_N$  die adsorbierte Polymerlänge und  $v_x$  die laterale Ziehgeschwindigkeit. b) Typische Kurven von  $F_z$  gegen den lateralen Abstand ( $x$ ) für PGA auf PTFE in  $H_2O$  mit einem konstanten  $F_z$ -Wert vergleichbar dem Gleiten. c) Typische  $F_z$ -x- und  $F_x$ -x-Auftragung für PS auf PTFE in  $H_2O$ . Hierbei ist  $F_x$  kleiner als  $F_R$  bis das Polymer bei etwa 2.8  $\mu m$  desorbiert. d) Typische  $F_z$ -x- und  $F_x$ -x-Kurve für PS auf PTFE in  $H_2O$  mit einem DS-gefolgt von einem Gleit-Ereignis. Hier wiegt  $F_x$  die Reibungskraft  $F_R$  bei etwa 2.6  $\mu m$  auf (angedeutet durch eine gestrichelte schwarze Linie). Die weißen Linien zeigen  $F_z$  aus Gleichung (1). e) Abhängigkeit der Reibungskraft  $F_R$  von der Ziehgeschwindigkeit  $v_x$  und der Zahl an adsorbierten Monomereinheiten  $N$ : 814 (schwarz) und 1206 (blau) für PSPI auf H-terminiertem Diamant in  $H_2O$ . f)  $F_R$ -Abhängigkeit von  $N$  für verschiedene Geschwindigkeiten  $v_x$  (0.06  $\mu m s^{-1}$  (rot), 0.29  $\mu m s^{-1}$  (schwarz), 0.61  $\mu m s^{-1}$  (grün) und 2.80  $\mu m s^{-1}$  (blau)) für PSPI auf H-terminiertem Diamant in  $H_2O$ .

fläche haftet, während der Hauptteil des Polymer kontinuierlich von der Oberfläche in die Lösung hinein desorbiert, bis es sich von der Oberfläche löst (Abbildung 1b). Hier ist der statische Reibungskoeffizient hoch genug, um Desorption gegenüber dem Gleiten zu bevorzugen.  $F_z$  aus Gleichung (1) (weiße Linien in Abbildung 2c,d) passt sehr gut zu unseren Daten.

Abbildung 2d zeigt ein DS-Ereignis für PS auf PTFE in  $H_2O$ , dem ein Gleitereignis folgt, und das es ermöglicht, die Reibungskraft  $F_R$  für den DS-Mechanismus zu bestimmen. Während  $F_z$  abnimmt, nimmt der Polymerwinkel  $\phi$  zu, bis die Kraftkomponente  $F_x$  die Reibungskraft  $F_R$  bei ca. 2.6  $\mu m$  aufwiegt und das Polymer zu Gleiten beginnt.  $F_R$  ist dann gegeben durch Gleichung (2).

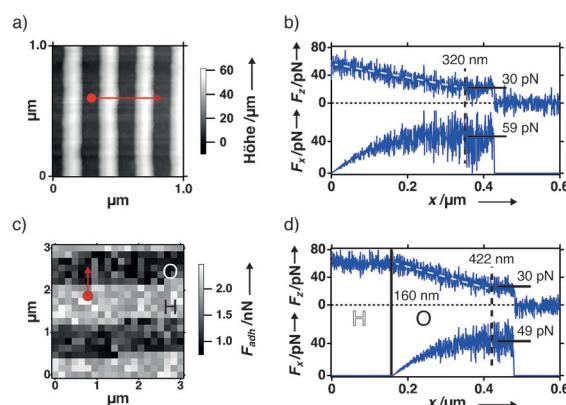
$$F_R = F_x = R_x \cdot R_z^{-1} \cdot F_z \quad (2)$$

In dieser Gleichung ist der Polymerwinkel  $\phi$  durch  $\tan \phi = R_x \cdot R_z^{-1}$  vertreten. Im gezeigten Beispiel ist  $F_z = 70 \text{ pN}$ , was  $F_R = 68 \text{ pN}$  und  $\phi = 44^\circ$  ergibt (siehe Tabelle S2 für weitere Beispiele).

Im Folgenden werden wir diskutieren, wie die Reibungskraft des DS-Verhaltens von der Geschwindigkeit und der Kettenlänge des Polymers abhängt. Abbildung 2e und Abbildung 2f zeigen die Reibungskraft  $F_R$  gegen die Geschwindigkeit  $v_x$  und adsorbierter Polymerlänge  $L_N$ , ausgedrückt durch die Monomeranzahl  $N$  für ein PS-basiertes Polymer (PSPI, Abbildung S5) auf H-terminiertem Diamant in  $\text{H}_2\text{O}$ . Überraschenderweise hängt die Reibungskraft weder signifikant von der Geschwindigkeit noch von der adsorbierten Polymerlänge ab. Dies stellt bereits das Rouse-Modell, welches zur Bestimmung der viskosen Reibung von Polymeren auf festen Oberflächen verwendet wird, als ungeeignet dar. Für ein solches Modell gilt:  $F_x = \mu \cdot v$  mit  $\mu$  als Polymerreibungskoeffizient und  $v$  als Polymergeschwindigkeit.  $\mu$  kann Rouse- ( $\mu \sim N$ ),<sup>[9b,13]</sup> sublineare ( $\mu \sim N^{3/4}$ )<sup>[14]</sup> oder superlineare Skalierung ( $\mu \sim N^{3/2}$ )<sup>[13c,15]</sup> zeigen. Durch die Unabhängigkeit der Geschwindigkeit von der Reibungskraft in dem hier untersuchten Bereich können unsere Messungen in das Regime der Grenzflächenreibung eingeordnet werden.<sup>[3]</sup>

Um den Reibungsmechanismus weiter zu charakterisieren, untersuchten wir die Rolle der Oberflächentopographie. Wir beobachteten PSPI auf strukturiertem Galliumarsenid (GaAs) in  $\text{H}_2\text{O}$ . Die GaAs-Oberfläche trug laterale Strukturen mit einer Periodizität von 120–150 nm und einer Tiefe von 50 nm (Abbildung 3a und Abbildung S6). Die Reibungskurven zeigen keinen Unterschied zwischen strukturierten und unstrukturierten GaAs-Flächen. (Eine typische Kurve ist in Abbildung 3b dargestellt.) Insbesondere sind die Steigung im  $F_z$ -x-Graph und die Höhe des letzten Kraftplateaus vor dem Lösen von der Oberfläche ähnlich (um 30 pN, Abbildung S2). Zudem zeigen weitere Messungen, dass die Reibungskraft und der Reibungsmechanismus auf PTFE, Sauerstoff- und Wasserstoff-terminiertem Diamanten und hydrophoben selbstorganisierten Monoschichten (SAMs) von Alkanthiolen auf Au sowie Glimmer nicht von der Rauigkeit abhängen (Tabelle S1 und Abbildung S8). Zusammenfassend stellen wir fest, dass das Reibungsverhalten kaum von der Oberflächentopographie oder Oberflächendefekten abhängt. Wir folgern, dass das Polymer sich nicht über die Oberflächenunebenheiten spannt oder mit diesen verhakt, im Unterschied zur vorherrschenden Ansicht für makroskopische Körper.<sup>[2b]</sup>

Als nächstes untersuchten wir den Effekt der chemischen Terminierung der Oberfläche: Wir strukturierten monokristalline Diamanten mit Sauerstoff(O)- und Wasserstoff(H)-Terminierung durch Elektronenstrahlolithographie und Behandlung mit Sauerstoff- bzw. Wasserstoffplasma. Die Struktur wurde durch Reibungskraftmikroskopie bestätigt (Abbildung S7). Die O/H-Struktur ermöglichte uns, die Reibung auf hydrophilem und hydrophobem Substrat in einer Messung zu vergleichen. Um das Polymer an einer definierten Stelle zu positionieren, nahmen wir eine Kraft-Abstands-Karte vor jedem Einzelpolymer-Reibungsexperiment auf. Abbildung 3c zeigt eine solche Kraft-Abstands-Karte und deutet den lateralen Ziehweg des Polymers über die Ober-



**Abbildung 3.** Effekt der Oberflächentopographie und -chemie auf nano-skopische Reibung. a) AFM-Bild von strukturiertem GaAs zur Untersuchung des Effekts der Oberflächentopographie. Laterales Ziehen erfolgt entlang des roten Pfeils. b) Typische Auftragung der vertikalen ( $F_z$ ) und lateralen ( $F_x$ ) Kraft gegen den lateralen Abstand ( $x$ ) von PS-basiertem Polymer auf topographisch strukturiertem GaAs in  $\text{H}_2\text{O}$ . (Gestrichelte weiße Linien deuten das DS-Ereignis an.) Wie bei DS erwartet, zeigen die Kurven neben dem strukturierten Bereich dasselbe Verhalten. c) Kraft-Abstands-Karte eines O/H-terminierten Diamanten. Der H-terminierte Bereich zeigt eine stärkere Wechselwirkung  $F_{\text{adh}}$  zwischen AFM-Blattfederspitze und Substrat als der O-terminierte Bereich. Die Kraft-Abstands-Karten ermöglichen es uns, Ziehpfade entlang der O-H-Grenze zu definieren (roter Pfeil). d) Typische  $F_z$ -x- und  $F_x$ -x-Kurve für PGA auf Diamant in  $\text{H}_2\text{O}$  (gestrichelte weiße Linien deuten DS-Ereignis an). Die Überquerung der O-H-Grenze ist in der lateralen Ziehkurve durch eine schwarze vertikale Linie gegeben. Gestrichelte schwarze Linien zeigen den Übergang zwischen DS und Gleiten an.

fläche für die Daten, die in Abbildung 3d gezeigt werden, an. Hier beginnt die Reibungskurve in einem H-terminierten Bereich und überquert die O/H-Grenze. Im H-terminierten Bereich ergibt PGA eine konstante Plateaukraft  $F_z$  während des lateralen Ziehens, d.h. das Gleitverhalten mit unmessbar kleiner Reibungskraft. Sobald die O-Terminierung erreicht ist, zeigt das Polymer DS. Da die Adhäsionskraft auf diesen zwei Oberflächenterminierungen sich um weniger als 10 pN unterscheidet (Tabelle S2 und Abbildung S9) folgern wir, dass das DS-Verhalten weitgehend unabhängig von der Adhäsionskraft ist.

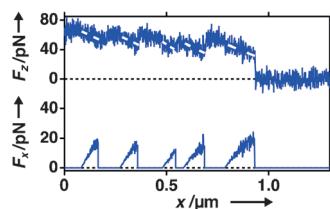
Für Polymersysteme wird die folgende Version des Amontonschen Gesetzes für stark adsorbierende Körper mit Reibungskoeffizient  $\mu$  und Normalkraft, aufgeteilt auf Lastkraft  $F_L$  und Adhäsionskraft  $F_{\text{adh}}$ , nahegelegt:  $F_R = \mu \cdot (F_L + F_{\text{adh}})$ .<sup>[3b]</sup> Im Fall von einzelnen Polymermolekülen ist die Lastkraft vernachlässigbar, was zu einer linearen Abhängigkeit zwischen  $F_R$  und  $F_{\text{adh}}$ , vertreten durch die Desorptionskraft  $F_{\text{des}}$  (Abbildung S9), führt. Solch eine lineare Abhängigkeit passt nicht zu DS. Stattdessen erklären wir das Verhalten durch den dominierenden Einfluss der Polymerkonformation, welche durch das Lösungsmittel erzeugt wird.

Im Allgemeinen liegt die direkte lösungsmittelbezogene Reibung unter unserer Auflösungsgrenze und trägt folglich nur zu weniger als 0.1 pN zur gesamten gemessenen Reibungskraft bei. Als wir PSPI über die oben diskutierten Oberflächen im schlechten Lösungsmittel  $\text{H}_2\text{O}$  zogen, beobachteten wir DS in den meisten Kurven:  $F_z$  nimmt linear ab

bis Gleiten oder Loslösen des Polymers von der Oberfläche erfolgt. Messungen in Chloroform (Abbildung S1), das ein besseres Lösungsmittel für PS basierte Polymer ist,<sup>[3b,13a]</sup> zeigten Reibung unter unserer Auflösungsgrenze an. Somit sind die Reibungskräfte mindestens zwei Größenordnungen geringer als in H<sub>2</sub>O, obwohl die Viskosität nur halb so groß ist.<sup>[16]</sup>

Wir interpretieren diese Ergebnisse so, dass das Lösungsmittel ein DS-Verhalten durch laterale Beschränkung des Polymers auf der Oberfläche erzeugt. Um das Polymer über die Oberfläche zu bewegen, muss eine signifikante Menge des Lösungsmittels simultan verlagert werden, was zu einer Kraft von einigen zehn pN führt (Tabelle S2). In diesem Fall war Desorption für überwiegende Teile des Reibungs-experiments gegenüber lateraler Bewegung bevorzugt. Wir detektierten beispielsweise Desorptionshaftreibung in mehr als 80% der Kurven auf einem O-terminierten Diamanten. Diese Interpretation ist konsistent mit der Beobachtung von PGA auf PTFE in H<sub>2</sub>O, das ein gutes Lösungsmittel für dieses System ist (Abbildung 2b).

Wir betonen, dass unsere Technik empfindlich genug ist, um direkt den bekannten Haftgleiteffekt auf der Nanoskala zu erfassen.<sup>[5,8]</sup> Abbildung 4 zeigt eine entsprechende Kurve



**Abbildung 4.** Haftgleiteffekt auf der Nanoskala. Auftragung der vertikalen ( $F_z$ ) und lateralen Kraft ( $F_x$ ) gegen den lateralen Abstand ( $x$ ) für PGA auf einer hydrophoben SAM in H<sub>2</sub>O. Hier beobachten wir das wiederholte Abwechseln zwischen Gleit- und DS-Ereignissen. Letztere sind durch gestrichelte weiße Linien angedeutet.

für PGA auf einem hydrophoben SAM in H<sub>2</sub>O. Wir können ausschließen, dass die Periodizität des Haftgleiteffekts direkt die Oberflächenstruktur wiedergibt: Wir beobachten verschiedene Haftgleiteffektstrukturen für aufeinanderfolgende Kurven mit demselben Polymer auf derselben Oberfläche und entlang derselben Strecke (Abbildung S4).

Wir haben neben Gleiten und DS gelegentlich CS beobachtet. Hierbei wurde das Polymer bis zu dem Punkt gestreckt, an dem die Bindungen zwischen Oberfläche und Polymer brechen und das Polymer sich löst (Abbildung S3). Solche Kurven wurden für vertikales Ziehen bereits gemessen, aber nicht für laterales Ziehen.<sup>[17]</sup> Diese benötigen die Abwesenheit von schneller interner Relaxation des Polymers. Der Teil des Polymers zwischen AFM-Blattfederspitze und der Oberfläche wird elastisch gestreckt, vergleichbar der Kraftzunahme gemäß dem „Wormlike-chain“-Modell.<sup>[19]</sup> Solche Streckungen erfolgten nie auf H-terminiertem Diamant und in nur etwa 10% der Kurven auf O-terminiertem Diamant. Sie waren immer auf hydrophilen Oberflächen vorhanden, wie bei Poly(allylamin) auf Glimmer (Abbildung S3). Wir mutmaßen, dass in diesem Fall gerichtete

Bindungen, insbesondere Wasserstoffbrücken, eine interne Relaxation verhindern.<sup>[7,13b]</sup>

Die folgenden vier grundlegenden Erkenntnisse beschreiben unsere Ergebnisse. Erstens bewirken ein gutes Lösungsmittel und homogene hydrophobe Oberflächen ein Gleiten ohne Haftungseignisse. Zweitens können schlechte Lösungsmittel zu DS unabhängig von der Oberfläche führen. Drittens kann die Bildung von starken gerichteten Bindungen (z. B. Wasserstoffbrücken) zur Streckung des Polymers führen (CS). Viertens ergeben alle Zwischenfälle eine signifikante und dominierende Menge an DS.

Zusammenfassend haben wir mithilfe unserer AFM-Methode einen Reibungsmechanismus gefunden, der unabhängig von der Normalkraft, der Polymerlänge und der Geschwindigkeit ist. Dieser Mechanismus stellt einen Kontrast zu gängigen Reibungsmodellen dar, die auf das Amontonsche Gesetz und dem Rouse-Modell beruhen. Wir bezeichnen diesen Mechanismus als Desorptionshaftreibung. Hierbei haben vertikales und laterales Ziehen im Grunde denselben Effekt, was diesen als unabhängig vom Polymerwinkel  $\phi$  erscheinen lässt. Deshalb ist dieser Prozess unter mechanischen und konzeptionellen Geschichtspunkten deutlich von Scherung und reißverschlussartigem Auseinanderziehen von DNA zu unterscheiden.<sup>[18]</sup> Da viele Reibungsprozesse von Phasen des Haftens zwischen Gleitereignissen dominiert werden, nehmen wir an, dass unsere Charakterisierung der Desorptionshaftreibung zur „Bottom-up“-Entwicklung von beständigen Oberflächenbeschichtungen geringer Reibung in der polymerbasierten Nanotechnologie führen wird.

Eingegangen am 12. Februar 2013,  
veränderte Fassung am 27. März 2013  
Online veröffentlicht am 7. Mai 2013

**Stichwörter:** Einzelmolekül-Kraftspektroskopie · Haftung · Nanotribologie · Oberflächenstrukturierung · Polymere

- [1] M. A. Lantz, D. Wiesmann, B. Gotsmann, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 586–591.
- [2] a) R. W. Carpick, *Science* **2006**, *313*, 184–185; b) M. Urbakh, J. Klafter, D. Gourdon, J. Israelachvili, *Nature* **2004**, *430*, 525–528; c) Z. L. Wang, W. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11700–11721.
- [3] a) B. Bhushan, *Introduction to Tribology*, Wiley, New York, **2002**; b) H. Butt, M. Kappel, *Surface and Interfacial Forces*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [4] a) C. M. Mate, G. M. McClelland, R. Erlandsson, S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *59*, 1942–1945; b) R. W. Carpick, M. Salmeron, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1163–1194.
- [5] H. Yoshizawa, Y. L. Chen, J. Israelachvili, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4128–4140.
- [6] a) A. Socoliuc, E. Gnecco, S. Maier, O. Pfeiffer, A. Baratoff, R. Bennewitz, E. Meyer, *Science* **2006**, *313*, 207–210; b) R. J. Cannara, M. J. Brukman, K. Cimatu, A. V. Sumant, S. Baldelli, R. W. Carpick, *Science* **2007**, *318*, 780–783.
- [7] A. Erbas, D. Horinek, R. R. Netz, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 623–630.
- [8] a) W. F. Brace, J. D. Byerlee, *Science* **1966**, *153*, 990–992; b) P. A. Thompson, M. O. Robbins, *Science* **1990**, *250*, 792–794.

- [9] a) A. Serr, R. R. Netz, *Europhys. Lett.* **2006**, *73*, 292–298; b) F. Kühner, M. Erdmann, L. Sonnenberg, A. Serr, J. Morfill, H. E. Gaub, *Langmuir* **2006**, *22*, 11180–11186.
- [10] H. Bhaskaran, B. Gotsmann, A. Sebastian, U. Drechsler, M. A. Lantz, M. Despont, P. Jaroenapibal, R. W. Carpick, Y. Chen, K. Sridharan, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 181–185.
- [11] T. Hugel, M. Seitz, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 989–1016.
- [12] B. Maier, J. O. Radler, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 1911–1914.
- [13] a) M. Rubinstein, R. H. Colby, *Polymer Physics*, Oxford University Press, New York, **2003**; b) A. Serr, D. Horinek, R. R. Netz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12408–12413; c) D. Mukherji, G. Bartels, M. H. Mueser, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 068301.
- [14] T. G. Desai, P. Keblinski, S. K. Kumar, S. Granick, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 218301.
- [15] S. A. Sukhishvili, Y. Chen, J. D. Muller, E. Gratton, K. S. Schweizer, S. Granick, *Nature* **2000**, *406*, 146–146.
- [16] J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 15. Aufl., McGraw-Hill, New York, **1999**.
- [17] a) H. J. Butt, B. Cappella, M. Kappl, *Surf. Sci. Rep.* **2005**, *59*, 1–152; b) M. S. Z. Kellermayer, S. B. Smith, H. L. Granzier, C. Bustamante, *Science* **1997**, *276*, 1112–1116; c) M. Rief, F. Oesterhelt, B. Heymann, H. E. Gaub, *Science* **1997**, *275*, 1295–1297; d) S. B. Smith, Y. J. Cui, C. Bustamante, *Science* **1996**, *271*, 795–799; e) B. N. Balzer, T. Hugel, *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, 2. Band (Hrsg.: K. Matyjaszewski, M. Möller), Elsevier, Amsterdam, **2012**, S. 629–645.
- [18] a) T. Strunz, K. Oroszlan, R. Schafer, H. J. Guntherodt, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, *96*, 11277–11282; b) S. K. Kufer, M. Strackharn, S. W. Stahl, H. Gumpf, E. M. Puchner, H. E. Gaub, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 45–49.
- [19] J. F. Marko, E. D. Siggia, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8759–8770.