

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

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

Oberflächen sowie Beschichtungen mit geringer Reibung sind grundlegend für bewegliche Miniaturbauteile^[1] 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.^[2] 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.^[3] 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)^[4] und Oberflächenkraftapparaten („surface force apparatus“, SFA) durchgeführt.^[5] Diese führten zu der Ansicht, dass Unebenheiten immer wieder in und außer Kontakt kommen^[2b,6] oder dass chemische Bindungen in einer kooperativen Art und Weise gebrochen und gebildet werden.^[7] 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.^[5,8]

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

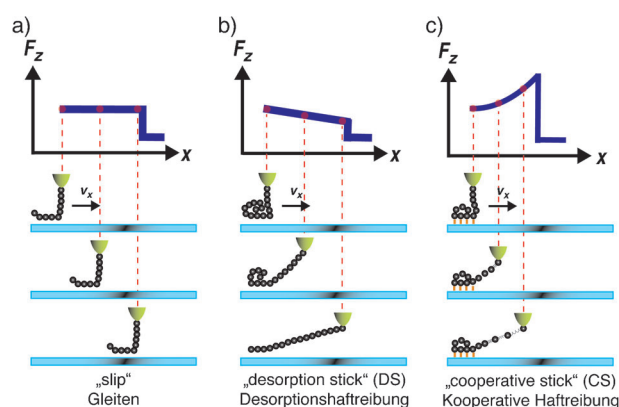


Abbildung 1. Die beobachteten Reibungsmechanismen auf der Nanoskala. Ein einzelnes Polymermolekül an einer Fest-flüssig-Grenzfläche kann auf verschiedene Art und Weise auf eine von außen wirkende Kraft reagieren. Diese wird hierbei von einer AFM-Blattfederspitze (gelb) ausgeübt. a) Das bereits theoretisch 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 lateralen 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.

[*] B. N. Balzer, L. Wiegler, 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 Nano-systems Initiative Munich (NIM) für finanzielle Unterstützung.

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

sätzlichen und häufig auftretenden Mechanismus, den wir als Desorptionshaftreibung („desorption stick“, DS) bezeichnen. Das in Abbildung 1 b 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 adsorbierter 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.^[10]

Wir verwenden einen AFM-basierten Ansatz, der sowohl Reibungs-^[9b] als auch Haftungskräfte^[11] 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 2 a). 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^[12] und die Einstein-Relation verwenden, um den Reibungskoeffizienten zu ermitteln. Insbesondere sind wir in der Lage, die Abhängigkeit von kontrollierter Ziehgeschwindigkeit, Haftungskraft und adsorbierter Polymerlänge für jedes Polymer zu erhalten. Diese Abhängigkeiten sind grundlegend, um ein molekulares Bild der Einzelmolekülreibung zu entwickeln.

Abbildung 2 b 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 2 c ein laterales Ziehen für ein einzelnes Polystyrol(PS)-Molekül auf PTFE in H_2O . Hierbei erfolgt nimmt F_z von 90 pN auf einen Wert von 71 pN bei 2.8 μm ab. Basierend auf vorherigen theoretischen Abhandlungen^[9] 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 2 c 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 1 b 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-

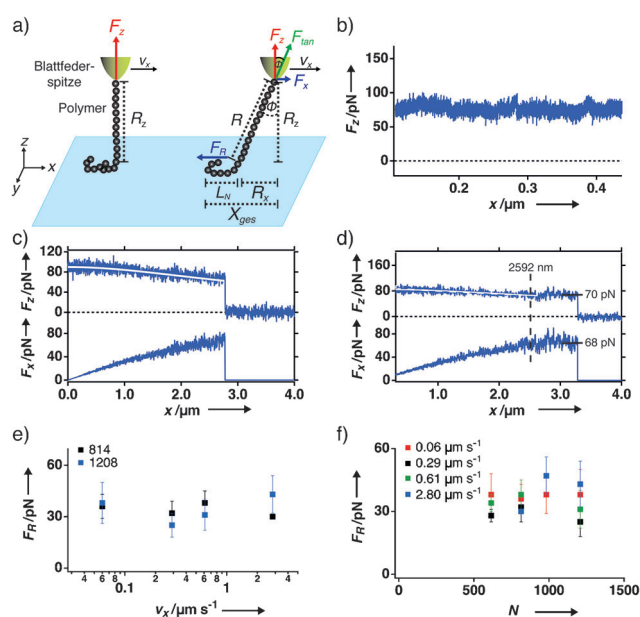


Abbildung 2. Reibung auf der Nanoskala. Gleiten und DS. a) Aufbau des AFM-Experiments, um Einzelpolymerreibung durch laterales Ziehen zu detektieren. Die Reibungskraft F_R ist geometrisch definiert durch die gemessenen Größen F_z , R_x und R_z . R_z ist der feste z -Abstand zwischen AFM-Blattfederspitze und Oberfläche, F_z die vertikale Kraftkomponente, F_{\tan} die Kraft entlang des Polymerrückgrats, F_x die laterale Kraftkomponente, ϕ 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 μm 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 μm 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 Diamanten 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 Diamanten 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 1 b). Hier ist der statische Reibungskoeffizient hoch genug, um Desorption gegenüber dem Gleiten zu bevorzugen. F_z aus Gleichung (1) (weiße Linien in Abbildung 2 c,d) passt sehr gut zu unseren Daten.

Abbildung 2 d 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 ϕ zu, bis die Kraftkomponente F_x die Reibungskraft F_R bei ca. 2.6 μm 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 ϕ durch $\tan \phi = R_x \cdot R_z^{-1}$ vertreten. Im gezeigten Beispiel ist $F_z = 70$ pN, was $F_R = 68$ 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 adsorbierte Polymerlänge L_N , ausgeübt durch die Monomeranzahl N für ein PS-basiertes Polymer (PSPI, Abbildung S5) auf H-terminiertem Diamant in H_2O . 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 μ als Polymerreibungskoeffizient und v als Polymergeschwindigkeit. μ kann Rouse- ($\mu \sim N$),^[9b,13] sublineare ($\mu \sim N^{3/4}$)^[14] oder superlineare Skalierung ($\mu \sim N^{3/2}$)^[13c,15] zeigen. Durch die Unabhängigkeit der Geschwindigkeit von der Reibungskraft in dem hier untersuchten Bereich können unsere Messungen in das Regime der Grenzflächenreibung eingeordnet werden.^[3]

Um den Reibungsmechanismus weiter zu charakterisieren, untersuchten wir die Rolle der Oberflächentopographie. Wir beobachteten PSPI auf strukturiertem Galliumarsenid (GaAs) in H_2O . 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.^[2b]

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-

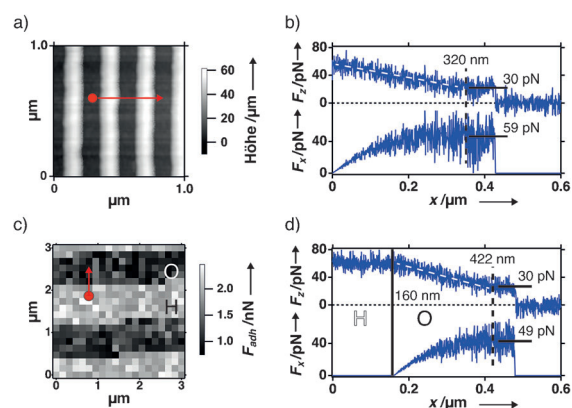


Abbildung 3. Effekt der Oberflächentopographie und -chemie auf nanoskopische Reibung. a) AFM-Bild von strukturiertem GaAs zur Untersuchung des Effekts der Oberflächentopographie. Laterales Ziehen erfolgt entlang des roten Pfeils. b) Typische Auflagerung der vertikalen (F_z) und lateralen (F_x) Kraft gegen den lateralen Abstand (x) von PS-basiertem Polymer auf topographisch strukturiertem GaAs in H_2O . (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_{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 H_2O (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 μ und Normalkraft, aufgeteilt auf Lastkraft F_L und Adhäsionskraft F_{adh} , nahegelegt: $F_R = \mu \cdot (F_L + F_{adh})$.^[3b] Im Fall von einzelnen Polymermolekülen ist die Lastkraft vernachlässigbar, was zu einer linearen Abhängigkeit zwischen F_R und F_{adh} , vertreten durch die Desorptionskraft F_{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 Auflösungs Grenze 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 H_2O 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,^[3b,13a] zeigten Reibung unter unserer Auflösungsgrenze an. Somit sind die Reibungskräfte mindestens zwei Größenordnungen geringer als in H₂O, obwohl die Viskosität nur halb so groß ist.^[16]

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 Reibungsexperiments 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 H₂O, 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.^[5,8] Abbildung 4 zeigt eine entsprechende Kurve

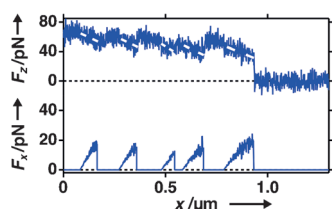


Abbildung 4. Haftgleiteffekt auf der Nanoskala. Auftragung der vertikalen (F_z) und lateralen Kraft (F_x) gegen den lateralen Abstand (x) für PGA auf einer hydrophoben SAM in H₂O. Hier beobachten wir das wiederholte Abwechseln zwischen Gleit- und DS-Ereignissen. Letztere sind durch gestrichelte weiße Linien angedeutet.

für PGA auf einem hydrophoben SAM in H₂O. 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.^[17] 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.^[19] Solche Streckungen erfolgten nie auf H-terminiertem Diamant und in nur etwa 10 % der Kurven auf O-terminiertem Diamanten. 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.^[7,13b]

Die folgenden vier grundlegenden Erkenntnisse beschreiben unsere Ergebnisse. Erstens bewirken ein gutes Lösungsmittel und homogene hydrophobe Oberflächen ein Gleiten ohne Haftungsereignisse. 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 ϕ erscheinen lässt. Deshalb ist dieser Prozess unter mechanischen und konzeptionellen Gesichtspunkten deutlich von Scherung und reißverschlussartigem Auseinanderziehen von DNA zu unterscheiden.^[18] 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.* **2012**, *124*, 11868–11891; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11700–11721.
- [3] a) B. Bhushan, *Introduction to Tribology*, Wiley, New York, **2002**; b) H. Butt, M. Kappl, *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. Gneco, S. Maier, O. Pfeiffer, A. Baratoff, R. Bennowitz, E. Meyer, *Science* **2006**, *313*, 207–210; b) R. J. Cannara, M. J. Bruckman, 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. Koblinski, 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. Gump, E. M. Puchner, H. E. Gaub, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, 4, 45–49.
- [19] J. F. Marko, E. D. Siggia, *Macromolecules* **1995**, 28, 8759–8770.