

Vom Photolack zum Gecko

Wie intermolekulare Kräfte Adhäsion, Adsorption und Benetzung beeinflussen.

Oliver Bäumchen, Hendrik Hähl, Peter Loskill und Karin Jacobs

Beobachtet man Geckos, die über Wände und Decken jagen, fragt man sich, welche Kräfte sie halten. Verantwortlich für dieses Kunststück sind elektromagnetische Kräfte zwischen Molekülen, insbesondere van der Waals-Kräfte zwischen fluktuierenden Dipolen. Diese entscheiden auch darüber, ob eine Beschichtung auf einem Substrat hält, sei es ein Photolack auf einem Siliziumwafer oder ein bakterienhaltiger Biofilm auf einer Türklinke oder einem Zahn.

Beschichtungen spielen bei vielen industriellen Anwendungen eine wichtige Rolle, z. B. in der Lack- oder der Halbleiterindustrie. Eine zentrale Aufgabe ist hierbei, die Stabilität der Beschichtungen zu optimieren. Ein einfaches Beispiel ist ein Photolack auf einem einkristallinen Siliziumwafer. Was hält die Flüssigkeit auf dem Wafer und warum perlt sie manchmal ab wie Honig von einem Butterbrot? Bevor wir diese Frage beantworten können, wenden wir uns zunächst den Kräften zu, die zwischen Lack und Wafer wirken. Mikroskopisch gesehen sind das – neben der sehr kurzreichweitigen Abstoßung aufgrund des Pauli-Prinzips – Kräfte zwischen Atomen oder Molekülen, die durch den Austausch von Photonen zustande kommen und unter dem Oberbegriff intermolekulare Wechselwirkungen zusammengefasst werden [1, 2]. Dazu zählt nicht nur die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Ladungen: Bereits vor rund 140 Jahren stellte Johannes Diderik van der Waals eine Theorie zur Anziehungskraft zwischen neutralen Atomen vor, um reale Gase zu beschreiben. Diese van der Waals-Wechselwirkung (vdW) wirkt zwischen permanenten oder induzierten Dipolen. Unabhängig von der Art der Dipole fällt die Kraft wie $1/d^6$ mit dem Abstand d der Dipole ab. Daher wird sie häufig als kurzreichweitig angesehen und vernachlässigt.

Da aber bei jedem Molekül oder Atom entweder ein Dipolmoment existiert oder sich ein solches induzieren lässt, sind die vdW-Wechselwirkungen de facto omnipräsent. Dadurch wirken sie nicht nur zwischen isolierten Molekülen, sondern auch zwischen allen Molekülen und Atomen, aus denen kondensierte meso- oder makroskopische Objekte bestehen. Hugo C. Hamaker, Hendrik Casimir und Jewgeni Lifshitz haben gezeigt, dass die Wechselwirkung zwischen zwei solchen Objekten langreichweitiger wird – wobei die Geo-



Mehrere Milliarden spatelförmige Plättchen an seinen Pfoten erlauben es dem Tokay Gecko, an der Decke zu laufen. (Foto: Kellar Autumn)

metrie der Objekte den genauen Exponenten bestimmt (Infokasten „Van der Waals-Wechselwirkungen“). Dadurch werden diese Wechselwirkungen relevant für Labor und Alltag.

Kommen wir nun zum Haften des Photolacks auf dem Wafer zurück und betrachten die Energie pro Einheitsfläche, die notwendig ist (oder frei wird), um zwei Grenzflächen aus dem Unendlichen auf den Abstand d zu bringen. Bei unserem Beispiel handelt es sich um die Grenzflächen fest/flüssig und flüssig/

KOMPAKT

- Zu den intermolekularen Kräften zählen neben der (statischen) Coulomb-Kraft auch die elektrodynamischen Wechselwirkungen zwischen fluktuierenden Dipolen, sog. van der Waals-Kräfte.
- Während diese Kräfte zwischen Molekülen mit der sechsten Potenz des Abstands abfallen, ist der Exponent bei meso- und makroskopischen Objekten geringer, d. h. die Kräfte haben eine größere Reichweite.
- Ob ein molekularer Film auf einem Substrat haftet, hängt daher nicht nur von der Oberflächenbeschaffenheit ab, sondern auch von den Materialeigenschaften im Innern des Substrats.

Dr. Oliver Bäumchen, MPI für Dynamik und Selbstorganisation, Am Fassberg 17, 37077 Göttingen; Dr. Hendrik Hähl, Prof. Dr. Karin Jacobs, Universität des Saarlandes, Postfach 151150, 66041 Saarbrücken; Dr. Peter Loskill, University of California at Berkeley, California Institute for Quantitative Biosciences, Berkeley, CA 94720, USA

1) Beide Anteile zusammen entsprechen dem Lennard-Jones-Potential für zwei miteinander wechselwirkende Halbebenen.

2) Die Tiefe des Potentialminimums bei d^* ist mit dem makroskopischen Gleichgewichtskontaktwinkel der Flüssigkeit verknüpft und somit experimentell zugänglich [4].

gasförmig, und d ist die Dicke eines Polystyrolfilms. Die freie Wechselwirkungsenergie der beiden involvierten Grenzflächen setzt sich aus lang- und kurzreichweitigen Anteilen zusammen, die das effektive Grenzflächenpotential $\varphi(d)$ bilden: Für dielektrische Medien fällt die vdW-Wechselwirkung mit d^{-2} ab und bildet den langreichweitigen Anteil (Infokasten). Die sehr kurzreichweitige (Bornsche) Abstoßung der Elektronenhüllen hingegen dominiert innerhalb einiger weniger Ångström an der Oberfläche; sie klingt typischerweise mit d^{-8} ab.¹⁾ Durch diese Überlagerung kann $\varphi(d)$ ein globales Minimum aufweisen, das einem Gleichgewichtszustand entspricht. Die entsprechende Filmdicke d^* liegt in der Praxis typischerweise im Nanometer-Bereich. Für makromolekulare Flüssigkeiten wie langkettige Polymere ist d^* daher oft sogar kleiner als ein einzelnes Molekül.²⁾

Das „Abperlen“ eines Films mit $d > d^*$ von einer Oberfläche entspricht dem Streben der Flüssigkeit, die Gleichgewichtsdicke d^* auszubilden; man nennt diesen Vorgang „Entnetzen“. Diesen Prozess können unterschiedliche Mechanismen in Gang setzen: Für alle Filmdicken, für die die zweite Ableitung von $\varphi(d)$ negativ ist ($\varphi''(d) < 0$), werden Fluktuation der Filmdicke (z. B. Kapillarwellen) verstärkt. Brechen diese Fluktuationen bis auf das Substrat durch, bilden sich Löcher im Film, und dieser kann dann entnetzen. Bei dieser „spinodalen Entnetzung“ besitzen die Löcher einen Vorzugsabstand, die Spinodalwellenlänge (Abb. 1a) [4]. Dieser Entnetzungsmechanismus tritt häufig auf

bei Filmen, die nur wenige Nanometer dicker sind als d^* . Gilt $\varphi''(d) > 0$, so erfahren die Fluktuationen eine Rückstellkraft und der Film ist stabil. Ein weiterer Mechanismus ist eng mit lokalen Inhomogenitäten verknüpft: Verunreinigungen können lokal $\varphi(d)$ verändern und den Film dort stabilisieren oder destabilisieren, je nach Oberflächenenergie des Keims. In letzterem Fall spricht man dann von „Nukleation“ (Abb. 1b).

Für viele praktische Anwendungen ist es essenziell, dass ein Flüssigkeitsfilm wie der genannte Photolack eine homogene Schicht auf einem Substrat bildet und nicht entnetzt. Daher betrachten wir im Folgenden die hierfür relevanten Parameter. Wie sich herausstellt, kann nicht nur die Oberfläche des Substrats, sondern auch die Materialzusammensetzung in die Tiefe hinein entscheidend sein.

Für diese Untersuchung eignet sich ein Polystyrolfilm auf einem Silizium-Wafer besonders, da sich die Oxidschichtdicke D auf der Oberfläche des Wafers leicht variieren lässt (bzw. vom Hersteller der Wafer abhängt) und Ladungen das Ergebnis nicht beeinflussen. Bei einer gegebenen Filmdicke zeigen die Experimente, dass der Film auf sehr dünnem Oxid (meta)stabil ist, also nur durch einen Keim aufbrechen kann, während er auf nur leicht dickerem Oxid intrinsisch instabil ist und spinodal entnetzt. Wird die Oxiddicke D weiter erhöht, verstärkt sich der Effekt, die Spinodalwellenlänge wird kleiner [5]. Der vdW-Anteil des effektiven Grenzflächenpotentials in diesem System lässt sich leicht errechnen (Infokasten „Schichtsysteme“). Damit

VAN DER WAALS-WECHSELWIRKUNGEN

Johannes Diderik van der Waals entwickelte 1873 seine Theorie zur Anziehungskraft zwischen neutralen Atomen. Seitdem wurden drei Arten von Wechselwirkungen (WW) identifiziert, die als van der Waals-Wechselwirkung (vdW) subsummiert werden:

- Kräfte zwischen permanenten Dipolmomenten von Molekülen (Keesom-WW)
- Kräfte zwischen einem permanenten Dipol und einem von diesem induzierten Dipol in einem sonst unpolaren Molekül (Debye-WW)
- Kräfte zwischen fluktuierenden (also sich gegenseitig induzierenden) Dipolen (London- oder Dispersions-WW)

In allen drei Fällen ist die Wechselwirkungsenergie zwischen den Molekülen mit Abstand d proportional zu $1/d^6$. Daher lässt sich das vdW-Potential schreiben als

$$\varphi(d) = -C/d^6, \tag{1}$$

wobei der Wechselwirkungskoeffizient C die Stärken der drei Dipol-WW aufsummiert.

Für meso- und makroskopische Objekte adaptierte Hamaker 1937 das Potential paarweise über alle Atome. Dadurch ergeben sich – je nach Geometrie – unterschiedliche Abhängigkeiten von d (Abb.). Die Eigenschaften der involvierten Materialien fließen dabei über den so genannten Hamaker-Koeffizienten

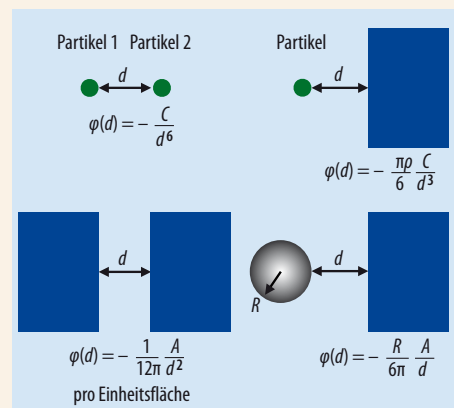
$$A = \pi^2 C \rho_1 \rho_2 / 4 \tag{2}$$

ein, wobei ρ_i die Anzahl der Atome pro Einheitsvolumen des Materials i ist. Hamakers Theorie war jedoch umstritten, da die paarweise Addition im Allgemeinen nicht exakt ist.

Wenige Jahre später verwendete Hendrik Casimir einen Kontinuumsansatz und berechnete die Kraft zwischen zwei leitenden Halbebenen im Vakuum. Er summierte über alle erlaubten elektromagnetischen Moden zwischen zwei leitenden Platten, basierend auf der Planck-Theorie. Jewgeni Lifshitz erweiterte Casimirs Theorie später auf beliebige Materialien mit Hilfe der Quantenfeldtheorie. Obwohl häufig zwischen Lifshitz/vdW- und Casimir-Kräften unterschieden wird, beschreiben alle grundsätzlich denselben Effekt, nur aus unterschiedlichen Blickwinkeln.

Lifshitz und Casimir umgingen das Problem der paarweisen Additivität, indem sie die wechselwirkenden Objekte als homogene Materialien betrachteten. Interessanterweise findet man dabei die Skalierungsgesetze der Hamaker-Theorie als Spezialfälle: nämlich für Systeme, in denen sich die optischen Materialeigenschaften wenig unterscheiden. Da jedoch die Ursache für die vdW-Wechselwirkung elektromagnetische Fluktuationen sind, können sich die Skalierungsgesetze sogar qualitativ von denen der additiven Hamaker-Theorie unterscheiden, beispielsweise aufgrund kollektiven Verhaltens in Vielteilchensystemen [3].

Die Lifshitz-Formulierung erlaubt es jedoch zusätzlich, die endliche Lichtgeschwindigkeit zu berücksichtigen (Retardierung). Für Abstände kleiner als 10 nm ist die Retardierung vernachlässigbar und der klassische Hamaker-Koeffizient lässt sich direkt aus den optischen Materialeigenschaften berechnen. Die Arbeiten von Hamaker, Casimir und Lifshitz haben gezeigt, dass vdW/Casimir-Wechselwirkungen tatsächlich als langreichweitig angesehen werden können, da in den Skalierungsgesetzen meso- und makroskopischer Objekte der Exponent der Abstandsabhängigkeit verringert ist.



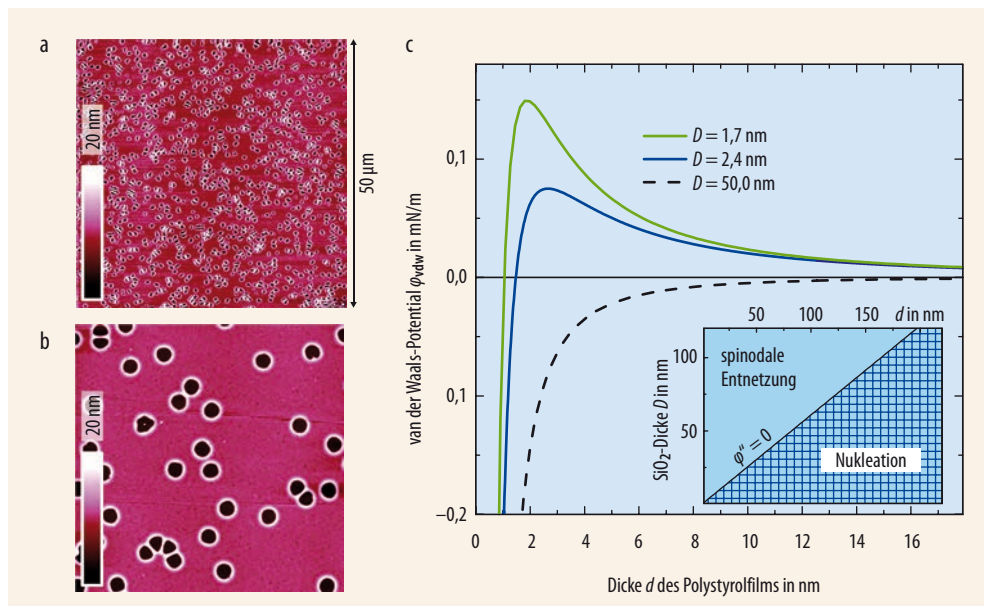


Abb. 1 Im Rasterkraftmikroskop lässt sich die Topografie unterschiedlich dicker Polystyrolfilme auf einem Silizium-Wafer (SiO_2 -Schicht $D = 2,4 \text{ nm}$) detailliert untersuchen: Bei einem Film mit Dicke $d = 3,5 \text{ nm}$ tritt spinodale Entnetzung auf (a), bei $d = 6,6 \text{ nm}$ aber Entnetzung durch Nukleation (b). Dieses Verhalten lässt sich mit dem van der Waals-Anteil des effektiven Grenzflächenpotentials $\varphi(d)$ verstehen (c). Im Stabilitätsdiagramm (Inset) trennt die markierte Linie $\varphi''(d, D) = 0$ spinodale und nukleierte Entnetzung [5].

ist es möglich, alle beobachteten Phänomene – z. B. den Übergang von metastabilem zu instabilem Bereich oder den Zusammenhang zwischen Spinodalwellenlänge und Filmdicke – abhängig von der Oxiddicke direkt nachzuvollziehen (Abb. 1c) [5, 7]. Somit ist gezeigt, dass die Zusammensetzung des Volumenmaterials die vdW-Wechselwirkung beeinflusst, und zwar bis hin zu einigen zehn Nanometern unterhalb der Oberfläche.

Halten wir fest: Je nach Dicke D der SiO_2 -Schicht kann ein flüssiger Film der Dicke d (meta)stabil oder instabil sein, bei ansonsten gleicher Temperatur und Oberfläche (Rauigkeit und Kontaktwinkel sind identisch). Die Grenzfilmdicke verschiebt sich dabei mit zunehmender Oxidschichtdicke D zu größeren Werten und liegt auf der Linie $\varphi''(d, D) = 0$ (Abb. 1c, Inset). Dies ist wichtig für Firmen, die einen Photolack optimieren möchten und z. B. die Dicke des Halbleiteroxids konstant halten müssen: Die optimale Dicke für den Photolack liegt in einem metastabilen Bereich, für den $\varphi''(d, D) > 0$ gilt, damit Fluktuationen nicht verstärkt, sondern gedämpft werden und Löcher im Lack nur an Keimen auftreten, deren Anzahl man aber im Reiraum äußerst gering halten kann. Ist umgekehrt die Dicke des Photolacks gegeben, lässt sich entsprechend die Oxiddicke optimieren.

Biofilme: Proteine und Bakterien

Biofilme sind allgegenwärtig, etwa bei Zahnoberflächen im Speichelkontakt, Implantaten in Knochengewebe oder Schiffsrümpfen, die das Meerwasser umspült. Auch wenn wir es hier mit komplexeren Systemen wie Proteinen oder Bakterien in wässriger Umgebung zu tun haben, liegt es nahe, dass die van der Waals-Wechselwirkungen einen wichtigen Einfluss auf die Stabilität der Filme ausüben. Nach den bisherigen Ergebnissen ist zu erwarten, dass sich der Substrataufbau nicht nur auf die Adsorption von Proteinen auf Oberflächen, sondern auch auf die Bildung von Biofilmen auswirkt.

Proteine verändern allerdings während der Adsorption ihre Geometrie, und diese beeinflusst die Stärke und insbesondere die Abstandsabhängigkeit der Wechselwirkung stark (Infokasten „Van der Waals ...“). Da es aber selbst Simulationen der Molekulardynamik nicht erlauben, die endgültige Proteinkonformation unter experimentellen Bedingungen präzise vorherzusagen, lässt sich das Wechselwirkungspotential zwischen Protein und Substrat nicht exakt berechnen, eine grobe Abschätzung gelingt aber leicht: Nimmt man sehr vereinfachend an, dass Proteine starre Kugeln mit einem Radius von etwa 2 nm sind, so erreicht die absolute Stärke in Oberflächennähe ($< 1 \text{ nm}$) Werte von einigen $k_B T$, im Abstand von einigen Nanometern fällt sie hingegen stark ab (Abb. 2a). Gerade in schwach gepufferten wässrigen Lösungen dürfte also bei größeren Abständen die Coulomb-Wechselwirkung deutlich überwiegen. Nahe der Oberfläche ist der errechnete Wert aber lediglich eine untere Abschätzung, da eine Abflachung der Proteine zu einer stärkeren Wechselwirkung mit dem Substrat führt. Wie groß dessen Einfluss ist, muss das Experiment zeigen.

Wir untersuchten hierfür die Adsorption von unterschiedlichen Proteinen: das kompakte und sehr konformationsstabile Lysozym, die größere und labilere α -Amylase und das ähnlich große Rinder-Serumalbumin (BSA), von dem mehrere Lösungskonformationen bekannt sind. Als Substrate dienten Si-Wafer mit natürlicher (2 nm) bzw. sehr dicker ($> 150 \text{ nm}$) Oxidschicht. Während beim dicken Oxid das Protein selbst direkt an der Oberfläche nichts von dem Silizium „spürt“, sollte dessen Einfluss beim dünnen Oxid nachweisbar sein. Die vdW-Wechselwirkung, charakterisiert durch den Hamaker-Koeffizienten, ist dabei zwischen Protein und Silizium größer als zwischen Protein und Oxid. Dadurch ergibt sich in unserer groben Abschätzung ein Unterschied im Potential von ein- bis zweimal $k_B T$ zwischen den beiden Substrattypen und nah an der Oberfläche (Abb. 2a).

Die beiden Substrate unterscheiden sich nur hinsichtlich der Oxiddicke, nicht in der Rauigkeit, Oberflächenenergie, Oxidzusammensetzung oder dem Strömungspotential [8, 9]. Daher bilden sie ein gutes Modellsystem, um einen möglichen Einfluss der vdW-Wechselwirkung trotz Anwesenheit anderer Wechselwirkungen extrahieren zu können. Wenn man die Oberflächen der beiden Substrate jeweils mit einer dünnen hydrophoben Schicht modifiziert, lässt sich auch auf Oberflächen mit stark unterschiedlicher Oberflächenenergie (also unterschiedlichen kurzreichweitigen Wechselwirkungen) der Einfluss der vdW-Wechselwirkung testen.

Misst man die an der Grenzfläche adsorbierte Proteinmenge als Funktion der Zeit, so stellt man fest, dass sich die Adsorptionsrate zu Beginn auf gleichen Oberflächen kaum unterscheidet, im weiteren Verlauf jedoch stark (Abb. 2b). Offenbar spüren die einzelnen Proteine in der Lösung auf ihrem Weg zum Substrat kaum etwas von der vdW-Wechselwirkung. Später bestimmen, bei gleicher Substratoberfläche, im Wesentlichen Relaxationsprozesse an der schon stärker bedeckten Oberfläche den Zeitverlauf der Adsorption. Denaturieren, Oberflächenbewegung oder räumliche Umorientierung von sich gegenseitig beeinflussenden Proteinen sind Beispiele für solche (kooperativen) Prozesse, die dann den Übergang von einzelnen adsorbierten Proteinen zum finalen Film bilden. Da die Moleküle währenddessen im Kontakt mit der Oberfläche stehen, ist nach den vorangegangenen Überlegungen nachvollziehbar, warum hier die Oxiddicke und die vdW-Wechselwirkung eine größere Rolle spielen.

Diese Ergebnisse legen nahe, dass auch die finale Struktur des adsorbierten Films diesem Einfluss unterliegt. Die in-situ-Röntgenreflektometrie (XRR) hat es in der Tat erlaubt, Dichteunterschiede im Proteinfilm zwischen Substraten mit dickem und dünnem Oxid nachzuweisen (Abb. 2c): Auf hydrophilen Proben ist der Proteinfilm auf dickem Oxid dichter, auf hydrophoben Proben jedoch auf dem dünnem Oxid. Eine Erklärung

für dieses unterschiedliche Vorzeichen liefert die Filmdicke: Während auf hydrophoben Substraten Dicken deutlich unterhalb des Durchmessers der Proteine in Lösung gemessen wurden, ist die Filmdicke auf hydrophilen Substraten nur wenig bis gar nicht geringer als dieser Durchmesser. Zusammen mit dem absoluten Dichtewert deutet dies darauf hin, dass die Proteine auf hydrophoben Oberflächen denaturieren, während sie sich auf den hydrophilen bewegen und somit dichter anordnen können (Abb. 3). Die Oberflächenenergie bestimmt also den vorherrschenden Relaxationsprozess, während die vdW-Wechselwirkung diese Prozesse beeinflusst. Dass eine stärkere vdW-Wechselwirkung dann einen gegensätzlichen Effekt haben kann – sie schränkt die Beweglichkeit auf der einen Seite ein und unterstützt die Denaturierung auf der anderen –, überrascht im Hinblick auf die sehr unterschiedlichen Prozesse nicht mehr.

Bei der Proteinadsorption beeinflussen vdW-Wechselwirkungen also weniger die Adsorption zu Beginn als vielmehr die sich anschließenden Prozesse im direkten Kontakt mit dem Substrat. Insgesamt zeigen aber Experimente und Theorie, dass auch in diesem System Unterschiede im Substrataufbau unterhalb der eigentlichen Oberfläche zu messbaren Veränderungen führen können. Dieses Resultat sollte in zukünftigen Studien solcher Systeme (z. B. in Computersimulationen) unbedingt beachtet werden.

Wenn Proteine diese Unterschiede im Substrat „spüren“, sollten auch die viel größeren Zellen und Bakterien sensibel darauf reagieren. Aus medizinischer Sicht ist beispielsweise die Fähigkeit von Bakterien, an Alltagsobjekten wie Türklinken oder Lichtschaltern zu adhären, relevant bei der Übertragung von Krankheiten. Daneben können Bakterien, die an Zähnen oder Implantaten anhaften, Entzündungen auslösen.

Um die Adhäsion von ca. 1 µm großen Bakterien des Typs *Staphylococcus carnosus* an den Modelloberflächen zu testen, wurden sie an einen spitzenlosen Federbalken eines Rasterkraftmikroskops (AFM)

SCHICHTSYSTEME

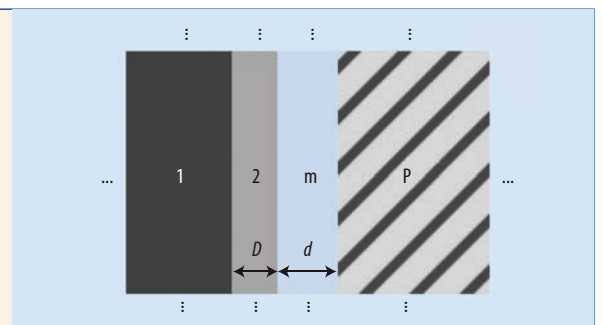
Für eine umfassende Beschreibung der van der Waals-Wechselwirkung von schichtartig aufgebauten Materialien müssen sowohl die eigentliche Oberflächenschicht als auch die darunter liegenden Materialschichten betrachtet werden. Verschiedene Näherungen liefern in vielen Fällen eine ausreichende (qualitative) Beschreibung.

Ninham und Parsegian [6] berechneten basierend auf der Theorie von Lifshitz eine Näherungsformel für die Wechselwirkung zwischen einem einfachen, unendlich ausgedehnten Probenmaterial P und einem mit Material 2 (Schichtdicke D) beschichteten Material 1 über das Medium m (Abb.).

$$\varphi(d) = -\frac{1}{12\pi} \left(\frac{A_{P/m-2/m}}{d^2} + \frac{A_{P/m-1/2}}{(d+D)^2} \right) \quad (5)$$

Dabei beschreiben die Koeffizienten $A_{P/m-2/m}$ bzw. $A_{P/m-1/2}$ die Wechselwirkung zwischen den jeweiligen Grenzflächen. Für große Abstände $d \gg D$ gilt diese Näherung jedoch nicht mehr.

Ein anderer Ansatz umgeht diese Näherung: Aus der Annahme, dass die Wechselwirkung mit $C_1/d^2 + C_2/(d+D)^2$



skaliert und die beiden Grenzfälle $D \ll d$ und $D \gg d$ stetig ineinander übergehen, erhält man [5]

$$\varphi(d) = -\frac{1}{12\pi} \left(\frac{A_{P/m-2/m}}{d^2} + \frac{A_{P/m-1/m} - A_{P/m-2/m}}{(d+D)^2} \right) \quad (6)$$

Der mit $(d+D)^{-2}$ skalierende (Energie-)Term zeigt die Relevanz der tiefer liegenden Materialschichten (Material 1) auf und wird auch „subsurface energy“ genannt.

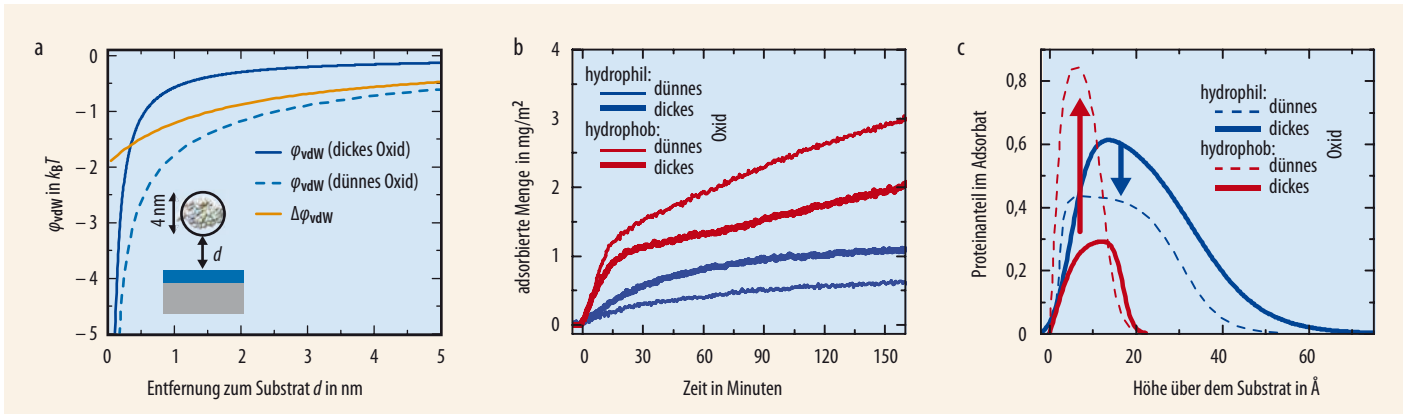


Abb. 2 Der genäherte vdW-Anteil des Wechselwirkungspotentials zwischen einem (als kugelförmig angenommenen) Protein und dem Substrat hängt stark von der Dicke des Si-Oxids ab

(a). Die mit Ellipsometrie gemessene Adsorptionskinetik von α -Amylase zeigt den Einfluss von Oberfläche und Oxiddicke (b). Für Lysozym-Adsorbate zeigen XRR-Messungen, dass die

Dicke der Filme stark von der Oberfläche abhängt (c). Die unterschiedliche Oxidschichtdicke beeinflusst in Wesentlichen die Proteindichte in den Filmen.

geheftet, der als Kraftsensor fungiert (Abb. 4). Bestimmt wurde die Kraft, die zum Ablösen der Bakterien von der jeweiligen Oberfläche notwendig ist [10].³⁾ Die Messungen lassen sich auch nur an einem einzigen Bakterium durchführen [11]. Wieder unterscheiden sich, wie bei den Proteinen, die hydrophoben Oberflächen stark von den hydrophilen: Die Haftkraft auf den getesteten hydrophobisierten Si-Wafern ist fast eine Größenordnung höher als auf den hydrophilen (Abb. 4b, c). Aber auch die Oxiddicke spielt eine Rolle, denn auf den dünnen Oxidschichten ist die Haftkraft jeweils höher.

Nun entsprechen Bakterien an Federbalken sicher nur mit Abstrichen dem natürlichen Zustand in Lösung. Deshalb wurde als Vergleich eine Bakterienlösung laminar über die vier oben beschriebenen Substrate gespült. Auch hier zeigte sich, dass auf den Wafern mit den dünnen Oxidschichten mehr Bakterien adsorbieren. Die vdW-Wechselwirkungen sind also auch in solchen mikrometergroßen Systemen nicht zu vernachlässigen.

Da Bakterien eine Hierarchie von Interaktionspartnern aufweisen, fällt die Analyse der für die Adhäsion verantwortlichen Kräfte schwer: Stark vereinfachend ist das Bakterium ein mikrometergroßes kolloidales Teilchen; die nur einige zehn Nanometer dicke Zellwand ist allerdings elastisch und besteht aus Makromolekülen, die ebenfalls Interaktionspartner sind. Auf allen Hierarchieebenen lassen sich vdW-Wechselwirkungen quantitativ beschreiben; das Zusammenspiel aller Hierarchieebenen, die – je nach Abstand zwischen Bakterium und Oberfläche – unterschiedliches Gewicht haben, ist allerdings schwer zu quantifizieren. Qualitativ wird aber – wie bei den Proteinen – erwartet, dass die Wechselwirkung bei dünner Oxidschicht für alle Hierarchie-Ebenen größer ist. Experimente bestätigen das.

Wenn es darum geht, das System vollständig zu beschreiben und die Haftkräfte zu berechnen, ist es notwendig, weitere Wechselwirkungen im effektiven Grenzflächenpotential zu berücksichtigen: Auf den hydrophoben Oberflächen spielt beispielsweise der hydrophobe Effekt eine dominierende Rolle. Er be-

schreibt, dass hydrophobe Gruppen in wässriger Umgebung das umgebende Wasserstoffbrücken-Netzwerk weniger stören, wenn sie sich zusammenlagern und damit die Netto-Entropie des Systems erhöhen. Allerdings ist die daraus resultierende Kraft extrem schwer zu charakterisieren, sowohl theoretisch als auch experimentell [12]. Daher fällt es schwer, diese komplexen Vorgänge (gefaltet mit den elastischen Eigenheiten der verschiedenartigen involvierten Makromoleküle) zu modellieren⁴⁾ oder gar in eine Gleichung zu packen. In jedem Fall beeinflussen langreichweitige vdW-Kräfte die Haftkraft von Bakterien, ihre Größenordnung bestimmen aber die kurzreichweitigen Anteile der intermolekularen Kräfte, hier der hydrophobe Effekt.

Dies ist auch relevant für die Fluorierung von Zähnen: Das Experiment zeigt, dass bei sonst gleichem Aufbau eine wenige Nanometer dicke, fluorierte Schicht ausreicht, um die Bakterienadhäsion signifikant zu reduzieren [13]. Da im Sinne der vorherigen Überlegungen die Fluorierung kaum etwas am vdW-Anteil des Potentials ändert, muss das eingelagerte Fluorid die kurzreichweitigen Anteile beeinflussen.

3) Selbstverständlich muss die Anzahl der Bakterien dabei konstant gehalten werden.
 4) Selbst die leistungsfähigsten Rechner sind derzeit nicht in der Lage, alle notwendigen Prozesse – Seitenkettendrehungen im ns-Bereich über Konformationsänderungen ganzer Moleküle innerhalb von μs bis hin zu kooperativen Effekten über Minuten bis Stunden – zu simulieren.

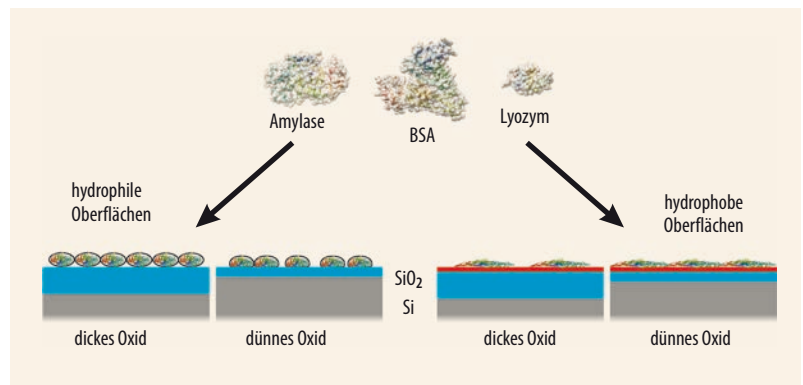


Abb. 3 Auf hydrophoben Oberflächen (rechts) werden sehr dünne Proteinfilme beobachtet, was auf eine starke Denaturierung der Proteine schließen lässt; auf hydrophilen Oberflächen (links) hingegen beobachtet man Filmdicken, die Proteine in fast nativem Zustand enthalten können, deren hohen Dichten aber

eine Oberflächenbewegung der Proteine implizieren. Zudem werden auf hydrophilen Substraten mit dickem Oxid und hydrophoben Substraten mit dünnem Oxid Filme mit höherer Dichte beobachtet als auf den jeweils anderen Substraten mit gleicher Oberfläche.

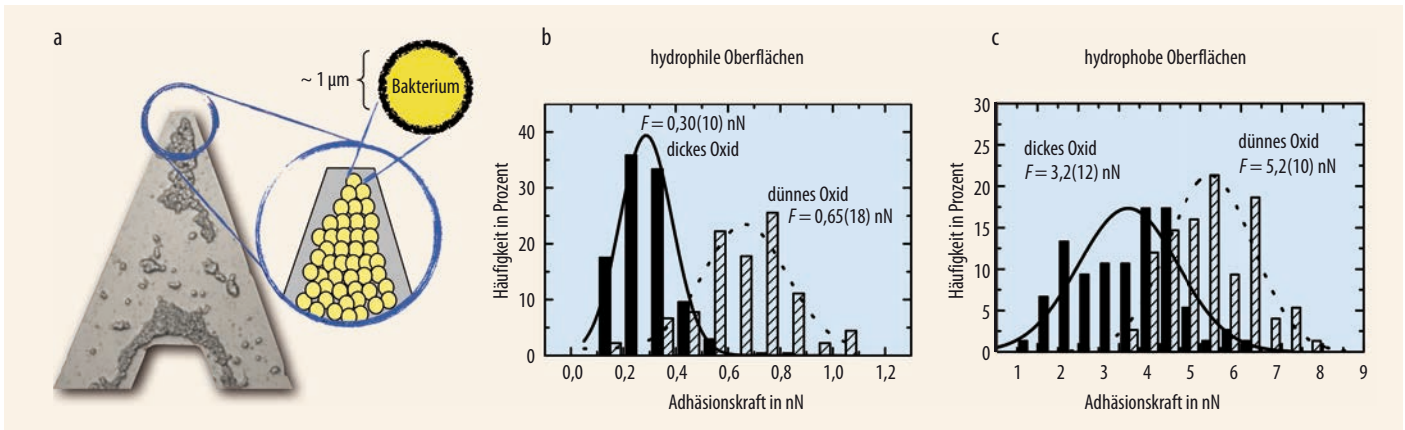


Abb. 4 Ein AFM-Federbalken, der mit Bakterien (hier: *S. carnosus*) bedeckt ist, erlaubt es, die Ad-

häsionskraft zu messen (a). Für hydrophile (b) und hydrophobe Oberflächen (c) beobachtet

man beim Übergang von dickem zu dünnem Oxid etwa die doppelte Adhäsionskraft.

Der Gecko an der Decke

Ein Beispiel, das experimentell zugänglich ist und sich gut theoretisch beschreiben lässt, ist die Haftung von Geckos: Geckopfoten weisen an der Unterseite Lamellenstrukturen auf, die Millionen kleiner Härchen beinhalten. Diese „Setae“ verzweigen sich feiner und feiner und besitzen an ihrem jeweiligem Ende ein kleines, spatelförmiges Plättchen. Diese „Spatula“ ist zwischen 10 und 20 nm dick und etwa $100 \times 200 \text{ nm}^2$ lang und breit. Jede Spatula trägt zur Haftung mit 10 bis 20 nN bei [14]. Der weniger als hundert Gramm wiegende Tokay Gecko (*Gekko gekko*) ist das größte Tier, das an einer Decke laufen kann (Abb. auf S. 37), und mit mehreren Milliarden Spatulae gut abgesichert [15]. Um die Haftkraft zu messen, werden $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ große Lamellenstrukturen vorsichtig von den Zehen lebender Geckos gelöst und mit einem speziellen Mikromanipulator über die Siliziumwafer mit dünner und dicker Oxidschicht gezogen (Abb. 5a). Der experimentelle Bewegungsablauf ist der natürlichen Bewegung eines Geckos nachempfunden.

Die Haftplättchen bestehen aus Keratin mit bekannten dielektrischen Eigenschaften, sodass sich der vdW-Anteil des Potentials in Abhängigkeit von der Oxidfilmstärke leicht berechnen lässt (Abb. 5b) [16]. Für die kurzreichweitigen Wechselwirkungen können wir auf die Erkenntnisse aus dem Polymersystem zurückgreifen. Zudem sollten sie auf den hydrophilen und auf

den hydrophoben Wafern jeweils identisch sein, da ja die chemische Zusammensetzung identisch ist [9].

Bei der Gecko-Haftung spielen neben der oben näher beschriebenen Normalkraft für die Fortbewegung auch Reibungskräfte eine entscheidende Rolle. Sollten diese Kräfte nicht auch von den vdW-Wechselwirkungen beeinflusst werden? Der Einfachheit halber untersuchten wir diese Frage an einem sehr einfach zugänglichen System: der Reibung einer AFM-Spitze (bestehend aus Si_3N_4) über unseren vier Modell-Wafern [17]. Auch hier zeigt die Analyse des effektiven Grenzflächenpotentials, dass jeweils auf den dünnen Oxidschichten, ob hydrophil oder hydrophobisiert, eine höhere Reibungskraft bei gleicher Auflagekraft auftritt. Mit anderen Worten, eine stärkere van der Waals-Kraft wirkt wie eine höhere Auflagekraft!

Fazit: Das Wechselspiel aller beteiligten intermolekularen Kräfte ist ausschlaggebend für dessen Verhalten. „Vorgefertigte“ Kraftfelder, wie sie oft in Simulationen genutzt werden, die eine (oder mehrere) Wechselwirkungen von vornherein nicht enthalten oder künstlich beschränken, werden die experimentelle Situation nie quantitativ beschreiben können, ja manche Effekte überhaupt nicht nachvollziehen können. Mit Hilfe einer geeigneten Experimentführung kann es jedoch gelingen, die intermolekularen Wechselwirkungen zu „typisieren“: In Experimenten zur Adhäsion, Adsorption oder Benetzung lassen

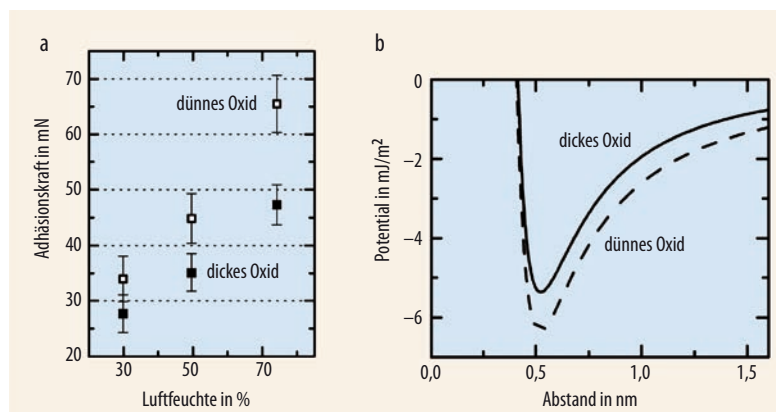


Abb. 5 Die Experimente zeigen, dass die Spatulae von Geckos auf hydrophilen Silizium-Wafern stärker auf dem dünnen als auf dem dicken Oxid haften (a). Daraus lässt sich das effektive Grenzflächenpotential für die Wechselwirkung einer Keratinprobe mit Siliziumwafern mit dünner und dicker Oxidschicht berechnen (b) [16].

sich lang- und kurzreichweitige Anteile durch eine geeignete Wahl der Oberflächenzusammensetzung auseinander halten und deren Stärke z. B. mit Hilfe von Haftkraftmessungen bestimmen. Insbesondere „lebende“ Systeme und die Anwesenheit von Wasser stellen eine deutlich erhöhte Komplexität dar, die es unbedingt erfordert, alle relevanten Parameter verlässlich zu kontrollieren.

Literatur

[1] *J. Israelachvili*, Intermolecular and Surface Forces, 2. Auflage, Academic Press, San Diego (1991)
 [2] *V. A. Parsegian*, Van der Waals Forces, Cambridge University Press, New York (2006)
 [3] *C. Wagner et al.*, Nat. Commun. **5**, 5568 (2014) sowie *V. V. Gobre und A. Tkatchenko*, ibid. **4**, 2341 (2013)
 [4] *A. Vrij*, Discuss. Faraday Soc. **42**, 23 (1966)
 [5] *K. Jacobs, S. Herminghaus und R. Seemann*, in: Thin Liquid Films, *O. Tsui und T. Russell* (Hrsg.), World Scientific (2008)
 [6] *V. A. Parsegian und B. W. Ninham*, J. Theor. Biol. **38**, 101 (1973)
 [7] *O. Bäumchen und K. Jacobs*, Soft Matter **6**, 6028 (2010)
 [8] *M. Bellion et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 404226 (2008)
 [9] *P. Loskill et al.*, Adv. Coll. Interf. Sci. **179-182**, 107 (2012)
 [10] *P. Loskill et al.*, Langmuir **28**, 7242 (2012)
 [11] *N. Thewes et al.*, Beilstein J. Nanotech **5**, 1501 (2014)
 [12] *E. Meyer, K. Rosenberg und J. Israelachvili*, PNAS **103**, 15739 (2006)
 [13] *P. Loskill et al.*, Langmuir **29**, 5528 (2013)
 [14] *G. Huber et al.*, PNAS **102**, 16293 (2005)
 [15] *R. Ruijbal und V. Ernst*, J. Morphol. **117**, 271 (1965)
 [16] *P. Loskill et al.*, J. R. Soc. Interface **10**, 20120587 (2013)
 [17] *M. Lessel et al.*, Phys. Rev. Lett. **111**, 035502 (2013)

DIE AUTOREN

Oliver Bäumchen, Hendrik Hähl und Peter Loskill (alle FV Chemische Physik und Polymerphysik, Biologische Physik) studierten Physik an der Universität des Saarlandes. Alle drei promovierten zwischen 2010 und 2012 in der Gruppe von **Karin Jacobs** auf dem Gebiet der Polymer-, der Protein- bzw. der bakteriellen Biofilme.



Oliver Bäumchen ist nach einem zweijährigen Postdocaufenthalt in Kanada (AG Dalnoki-Veress, McMaster University, Hamilton) seit 2013 Gruppenleiter am MPI für Dynamik und Selbstorganisation in der Abteilung von S. Herminghaus, wo er sich mit Mikro- und Nanofluidik sowie Wechselwirkungen an Grenzflächen in biologischen Systemen befasst.

Hendrik Hähl arbeitete von 2012 bis 2013 als Postdoc an der Uni Zürich (AG Seeger) an Protein-/Zellmembranwechselwirkungen. Er kehrte dann als Gruppenleiter in die AG Jacobs zurück und leitet jetzt Projekte zur Biofilmbildung im Rahmen des SFB 1027.



Peter Loskill ist seit 2013 Postdoc an der University of California at Berkeley (AG Healy) und leitet dort ein interdisziplinäres Projekt zur Entwicklung von menschlichen „Organ-on-a-Chip“-Systemen.

Karin Jacobs (FV Chemische Physik und Polymerphysik, Biologische Physik) studierte Physik und promovierte in Konstanz. Nach Stationen am MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Berlin, an der Universität Ulm, als Projektleiterin bei der Bayer AG in Leverkusen und Auslandsaufenthalten in Israel und Australien folgte sie 2002 einem Ruf an die Universität des Saarlandes. Seit 2014 ist sie zudem Fellow des Leibniz-Instituts für Neue Materialien in Saarbrücken. Sie koordinierte das SPP 1064, ist Mitglied des GRK 1276 und des SFB 1027 der DFG, in deren Rahmen auch die Studien hierzu gefördert wurden.

