



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN FÍSICA

**Propiedades Moleculares, Morfológicas y
Relajacionales de Copolímeros Bloque.**

Aldo D. Pezzutti

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2012



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN FÍSICA

**Propiedades Moleculares, Morfológicas y
Relajacionales de Copolímeros Bloque.**

Aldo D. Pezzutti

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2012

Prefacio

Esta tesis es presentada como parte de los requisitos para optar al grado académico de Doctor en Física, de la Universidad Nacional del Sur, y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otras. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el Departamento de Física, durante el periodo comprendido entre el 1 de Abril de 2007 y el 1 de Noviembre de 2011, bajo la dirección del Dr. Daniel A. Vega, Profesor Asociado del Departamento de Física , y la codirección del Dr. Marcelo A. Villar, Profesor Titular del Departamento de Ingeniería Química.

Aldo D. Pezzutti

Bahía Blanca, 15 de Febrero de 2012
Departamento de Física
Universidad Nacional del Sur

	<p>UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR</p> <p>Secretaría General de Posgrado y Educación Continua</p>
<p>La presente tesis ha sido aprobada el/...../....., Mereciendo la calificación de(.....)</p>	

Agradecimientos

A mis directores de tesis Dr. Daniel A. Vega y Dr. Marcelo A. Villar.
A la Agencia Nacional de Promoción de Científica y Tecnológica y al Consejo
Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).
Al Departamento de Física de la Universidad Nacional del Sur.
Y a mi familia.

Resumen

En esta tesis se estudian distintos aspectos relacionados con la dinámica de relajación y transiciones de fase de copolímeros dibloque. En el primer capítulo se hace un breve resumen de las características más importantes de los copolímeros, y algunas aplicaciones de los mismos, sobre todo en procesos de nanolitografía. Se detallan los modelos de Ginzburg-Landau y Brazovskii para un sistema de copolímero dibloque, los cuales utilizaremos extensivamente durante toda la tesis.

En el segundo y tercer capítulo se estudian la formación y la dinámica de defectos en estructuras hexagonales en films de copolímeros.

En los últimos tiempos los copolímeros han despertado un gran interés en aplicaciones nanotecnológicas. Los procesos de nanolitografía con copolímeros como molde es un campo tecnológico de interés creciente. El procedimiento básico consiste en transferir el orden estructural presente en el copolímero sobre un sustrato, generalmente de silicio. La aplicación de esta técnica ha posibilitado el desarrollo de arreglos de nanopuntos con densidades del orden de 10^{11} puntos por centímetro cuadrado. Para la implementación definitiva de la técnica es necesario generar patrones perfectamente ordenados en la estructura del copolímero. Una técnica de fácil aplicación consiste en controlar la densidad de defectos presentes en la estructura a través de un enfriamiento controlado durante la transición de fase del copolímero.

El segundo capítulo de esta tesis presenta los resultados obtenidos mediante simulación numérica, de la formación de estructuras hexagonales en copolímeros para diferentes velocidades de enfriamiento. Los resultados obtenidos se comparan con el modelo de Kibble-Zurek, desarrollado originalmente en el contexto del modelo standard.

El control de la densidad de defectos puede realizarse aplicando una deformación controlada sobre el film de copolímero. En el tercer capítulo se estudia la formación de inestabilidades sobre un sistema hexagonal de copolímeros fuera del equilibrio. Se identifican las zonas de estabilidad e inestabilidad. Mediante simulación numérica se estudia la dinámica de las inestabilidades generadas sobre la estructura hexagonal. Las inestabilidades de Eckhaus y Zig-Zag, son discutidas. Se analiza también la dinámica de dislocaciones bajo la aplicación de un campo de tensiones o deformaciones y el proceso de aniquilación entre dislocaciones.

En el cuarto capítulo se estudia la separación de fases de copolímeros confinados en bulk. Las simulaciones numéricas requieren un alto costo computacional, debido al tamaño del sistema simulado. Un algoritmo sumamente eficiente es requerido para resolver numéricamente el modelo de Ginzburg-Landau utilizado para modelar los copolímeros. En este capítulo se detalla la implementación de

un algoritmo incondicionalmente estable para sistemas gradientes, denominado algoritmo de Eyre. Se extiende el desarrollo a sistemas de copolímeros-solvente. En la parte final del capítulo se detallan algunos ejemplos de aplicación del modelo desarrollado. Se simuló la evolución temporal de un sistema de lamelas confinado entre un sustrato rígido y una superficie libre y la separación de fase de un copolímero confinado en nanogotas generadas por el proceso de dewetting espinodal.

En el quinto y sexto capítulo se estudia la dinámica de una membrana de copolímero. Se desarrolla el funcional de energía de Helfrich-Canham-Brazovskii para estudiar la evolución temporal de una membrana de copolímeros. Los procesos de inestabilidad elástica (buckling) son analizados. Específicamente en el quinto capítulo se estudia la dinámica de una membrana de copolímero con simetría hexagonal y en el sexto capítulo se analiza la dinámica de una membrana con simetría esmética.

Abstract

This thesis examines various aspects related to the dynamics of relaxation and process of phase transition in diblock copolymers. The first chapter provides a brief summary of the most important features of block copolymer systems and block copolymer thin films. Nano-technological applications of block copolymers, including pattern formation and the nanolithography process, are also discussed. Equilibrium and dynamic properties of block copolymer systems suffering a symmetry breaking phase transition are analyzed within the frame of the Ginzburg-Landau and Brazovskii theories. The second and third chapters explore the formation and dynamics of topological defects in block copolymer thin films with hexagonal symmetry.

The second chapter of this thesis analyzes the process of defect formation in a block copolymer thin film with hexagonal symmetry suffering an order-disorder transition via spinodal decomposition. The process of defect formation is analyzed as a function of the cooling rate through a time dependant Ginzburg-Landau model. The results are successfully compared with the Kibble-Zurek model employed in the literature to study the density of defect generated during a symmetry breaking phase transition.

In the third chapter, the appearance of pattern instabilities emerging as a consequence of external fields is studied through a linear instability analysis. By numerical simulation, the dynamics of Eckhaus and Zig-Zag, instabilities are explored. In this chapter, the dynamics of dislocations under the application of a stress or strain field and the process of defect annihilation is also studied.

The fourth chapter examines the process of phase separation in tri-dimensionally confined systems. To numerically solve the Ginzburg-Landau model that describes the diblock copolymer, a new algorithm is developed. This model, based on the unconditionally stable Eyre algorithm for gradient systems, is highly efficient as compared with the classical Cell Dynamic Model, widely used in the literature to study block copolymers. The Eyre algorithm is employed here to explore the equilibrium configurations of highly confined lamellar structures and nanodroplets of block copolymers with hexagonal symmetry produced through the spinodal dewetting mechanism.

The fifth and sixth chapters examine the dynamics of buckling instabilities in block copolymer membranes with hexagonal and smectic symmetries. To study the coupling between the block copolymer structure and the membrane's geometry, a new model, based on the Helfrich-Canham Hamiltonian and the Brazovskii functional is developed.

Publicaciones relacionadas con la tesis

Defect formation during a continuous phase transitions.

Pezzutti Aldo D; Gómez Leopoldo R; Villar Marcelo A; Vega Daniel A
EUROPHYSICS LETTERS. 2009. **87**, 66003.

Dynamics of dislocations in a two-dimensional block copolymer system with
hexagonal symmetry

Pezzutti Aldo D; Vega Daniel A; Villar Marcelo A.

PHILOSOPHICAL TRANSACTIONS OF THE ROYAL SOCIETY A-MATHEMATICAL
PHYSICAL AND ENGINEERING SCIENCES. 2011. **369** , 335.

Defect dynamics in crystalline buckled membranes

Pezzutti Aldo D; Vega Daniel A.

PHYSICAL REVIEW E. 2011. **84**, 111231.

Wrinkling and buckling transitions in smectic membranes.

Pezzutti Aldo D; Vega Daniel A; Villar Marcelo A.

PHYSICAL REVIEW LETTERS(2012)(En revisión).

Dynamics of wrinkling and buckling in smectic membranes.

Pezzutti Aldo D; Vega Daniel A; Villar Marcelo A.

PHYSICAL REVIEW E.(2012)(En preparación).

Presentaciones a congresos nacionales e internacionales

Mecanismos de Kibble-Zurek en copolímeros dibloque.

Pezzutti Aldo D; Gómez Leopoldo R; Villar Marcelo A; Vega Daniel A
ARCHIPOL 07. Los Cocos. Córdoba. (2007).

Ordenamiento de largo alcance durante descomposición espinodal.

Pezzutti Aldo D; Gómez Leopoldo R; Villar Marcelo A; Vega Daniel A
92 Reunión Nacional de Física. Merlo. San Luis. (2007).

Long range order during spinodal decomposition.

Pezzutti Aldo D; Gómez Leopoldo R; Villar Marcelo A; Vega Daniel A
MEDIFINOL 08. Punta del Este. Uruguay. (2008).

Dinámica de defectos en copolímeros con patrones hexagonales.

Pezzutti Aldo D; Villar Marcelo A; Vega Daniel A
CLICAP 09. San Rafael. Mendoza. (2009).

Buckling in block copolymer membranes.

Pezzutti Aldo D; Villar Marcelo A; Vega Daniel A
ARCHIPOL 09 Los Cocos. Córdoba. (2009).

Control de defectos topológicos en patrones hexagonales de copolímeros bloque.

Pezzutti Aldo D; Villar Marcelo A; Vega Daniel A
TREFEMAC 09. Santa Rosa. La Pampa. (2009).

Crumpling de membranas hexáticas de copolímeros bloque.

Pezzutti Aldo D; Villar Marcelo A; Vega Daniel A
AFA 09. La Plata. Buenos Aires. (2009).

Auto-organización en Sistemas Confinados con Curvatura

Pezzutti Aldo D; Garcia Nicola; Gomez Leopoldo R; Villar Marcelo A; Vega Daniel A
TREFEMAC 10. Santa Rosa. La Pampa. (2010).

Dinámica de defectos en membranas de copolímeros.

Pezzutti Aldo D; Villar Marcelo A; Vega Daniel A

6tas jornadas abietas de Física. Bahía Blanca. Buenos Aires. (2010).

Copolímeros confinados: dinámica y equilibrio.

Pezzutti Aldo D; Villar Marcelo A; Vega Daniel A

Simposio Argentino de Polímeros(SAP 2011). Bahía Blanca. Buenos Aires.
(2011).

Dinámica de defectos en membranas con simetría esméctica.

Pezzutti Aldo D; Villar Marcelo A; Vega Daniel A

TREFEMAC 2011. Santa Rosa. La Pampa. (2011).

Pattern formation and coarsening in crystalline membranes

Pezzutti Aldo D; Vega Daniel A

MAR11 Meeting of The American Physical Society. Boston. Estados Unidos.
(2011).

Defect in smectic membranes

Pezzutti Aldo D; Villar Marcelo A; Vega Daniel A

MAR12 Meeting of The American Physical Society. Boston. Estados Unidos.
(2012).

Índice general

Resumen	II
Resumen	IV
1. Copolímeros dibloque, propiedades generales	1
1.1. Introducción	1
1.2. Copolímeros	2
1.2.1. Copolímeros dibloque	2
1.2.2. Aplicaciones	4
1.2.3. Nanolitografía	5
1.3. Segregación fuerte vs. segregación débil.	8
1.4. Teoría de Ginzburg-Landau	9
1.4.1. Diagrama de fase, estructuras de equilibrio.	10
1.4.2. Evolución temporal. Ecuación de Cahn-Hilliard	13
1.5. Expansión Brazovskii. Diagrama de fase	15
1.5.1. Evolución temporal	17
1.6. Conclusión	18
2. Dinámica de enfriamiento continuo en copolímeros bloque	19
2.1. Introducción	19
2.2. Formación de defectos en transiciones de fase	20
2.3. Breve historia del universo	21
2.4. Mecanismos de Kibble-Zurek	21
2.5. Defectos topológicos	24
2.6. Disclinaciones	25
2.7. Dislocaciones	25
2.8. Defectos en sistemas hexagonales	25
2.9. Bordos de grano y puntos triples	27
2.10. Nucleación y crecimiento y descomposición espinodal	29
2.11. Descomposición espinodal en copolímeros bloque	31
2.12. Enfriamiento continuo en copolímeros bloque	33
2.13. Resultados y discusión	38
2.14. Conclusión	41
3. Dinámica de defectos en sistemas hexagonales de copolímeros.	43
3.1. Introducción	43
3.2. Inestabilidades en sistemas de copolímeros. Motivación	44
3.3. Inestabilidad de Eckhaus y Zig-Zag	44
3.4. Inestabilidades en patrones lamelares	44
3.5. Inestabilidades en patrones hexagonales	48

3.6. Inestabilidades en patrones hexagonales de copolímero bloque . . .	49
3.7. Simulación numérica	51
3.8. Resultados	51
3.9. Dinámica de defectos bajo deformación.Motivación	53
3.10. Dinámica de dislocaciones en fase esméctica bajo deformación. . .	54
3.11. Dinámica de dislocaciones en fase hexagonal bajo deformación. . .	55
3.12. Dinámica de dislocaciones en fase hexagonal en copolímeros di- bloque. Simulación numérica.	57
3.13. Resultados y discusión	58
3.14. Interacción de defectos	61
3.15. Simulación	62
3.16. Resultados y discusión	63
3.17. Conclusión	64
4. Copolímeros dibloque confinados en 3D.	65
4.1. Introducción	65
4.2. Ecuación de Cahn-Hilliard	66
4.2.1. Método CDS	67
4.2.2. Algoritmo de Eyre	67
4.3. Aplicación del algoritmo de Eyre a sistemas de copolímeros bloque	69
4.4. Comparación CDS vs. Eyre	70
4.5. Sistemas copolímeros-solvente	71
4.5.1. Sistemas ternarios	72
4.5.2. Energía libre de sistema copolímero-solvente	74
4.5.3. Resolución numérica del sistema copolímero-solvente usan- do Eyre	75
4.6. Aplicaciones	78
4.6.1. Sistema de copolímero en fase lamelar con superficie libre	78
4.6.2. Simulación	81
4.6.3. Estructuras de copolímeros confinados en nanogotas ob- tenidas por dewetting	85
4.6.4. Simulación	87
4.7. Conclusión	93
5. Membranas de copolímero con fase hexagonal.	95
5.1. Introducción	95
5.2. Parametrización de Monge, definiciones de geometría analítica . .	96
5.2.1. Operadores diferenciales	99
5.3. Cristalografía en superficies curvas	99
5.4. Buckling	102
5.4.1. Disclinaciones positivas	103
5.4.2. Disclinaciones negativas	107
5.4.3. Buckling en borde de grano	110
5.5. Modelo de Helfrich-Canham-Brazovskii para membrana de co- polímero	112
5.5.1. Evolución temporal	113
5.6. Simulaciones	115
5.7. Conclusión	128

6. Membranas de copolímero con fase lamelar.	129
6.1. Introducción	129
6.2. Fase esméctica	130
6.3. Buckling inducido por defectos $+1/2$	132
6.4. Buckling inducido por defecto $-1/2$	135
6.5. Extensión teoría de buckling	135
6.6. Asimetría en el proceso de buckling	138
6.7. Simulaciones	143
6.7.1. Dinámica de buckling	149
6.8. Conclusión	150
7. Conclusiones generales y trabajos futuros	152

Capítulo 1

Copolímeros dibloque, propiedades generales

1.1. Introducción

En este capítulo se detallan algunas de las características fundamentales que describen a un copolímero. Los conceptos básicos utilizados en copolímeros son heredados de la nomenclatura utilizada en polímeros.

Los polímeros son moléculas formadas por la unión de unidades básicas, denominadas monómeros, a través de enlaces covalentes. El número de monómeros N en la molécula se denomina grado de polimerización y es uno de los factores determinantes en las propiedades de los polímeros [RC03]. El rango de variación de N es muy grande desde $N \sim 10^1$ para moléculas cortas denominadas oligómeros hasta $N \sim 10^{36}$ para cromosomas. La masa molecular del polímero M viene dada por $M = M_{mom}N$, donde M_{mom} es la masa molecular de los monómeros [Gen86].

Dos características fundamentales determinan sus propiedades físicas, la estructura y el tipo de monómero.

La forma en que se unen los monómeros, define la estructura del polímero. Existe una gran variedad de estructuras posible, entre ellas se encuentran los polímeros lineales, anillos, ramificados formando cadenas estrellas, etc.

El tipo de monómero también constituye una característica fundamental en la física del polímero. Los polímeros puede estar formados por una o varias especies de monómeros, un ejemplo de este último son los copolímeros.

A escalas microscópicas, las interacciones monómero-monómero llevan a que el polímero sea una cadena con cierta rigidez. Sin embargo, como los enlaces covalentes tienen algún grado de libertad, a mayores escalas el polímero luce muy flexible y puede ser considerado idealmente como un camino aleatorio. La longitud de cadena mínima a partir de la cual no existen correlaciones entre los segmentos se denomina longitud de Khun. De esta forma, es posible representar una cadena de N monómeros con longitud de segmento l y distancia extremo-extremo media y máxima de $\langle R^2 \rangle$ y R_{max} , por una cadena equivalente sin correlaciones de N segmentos de Khun con longitud de segmento b , tal que se cumpla $Nb = R_{max}$ y $Nb^2 = \langle R^2 \rangle$ [DE88].

Una medida característica del tamaño del polímero es el radio de giro R_g

del mismo. En el modelo más simple se puede considerar a la cadena sin interacciones, formando una caminata aleatoria de N pasos de longitud b . En este caso el radio de giro es del orden de $R_g \sim bN^{1/2}$. En este modelo las cadenas se denominan gaussianas debido a que la densidad de probabilidad de distancias extremo-extremo sigue la ley $P(r) \sim \exp(-3r^2/2R_g^2)$ [GK90].

Si se considera un modelo más realista, donde la cadena no puede atravesarse a sí misma, se obtiene que el polímero se hincha un poco, tal que el radio de giro escala de la forma $R_g \sim bN^{3/5}$. Para cadenas ubicadas en solventes, estas se pueden hinchar (buenos solventes) o colapsar (malos solventes). En el caso de que la cadena esté inmersa en un fundido de cadenas similares (conocido como *melt*), el radio de giro adquiere el mismo valor que el de una cadena ideal $R_g \sim bN^{1/2}$. Esto se debe a que las interacciones con cadenas vecinas apantallan las interacciones del polímero con sí mismo.

1.2. Copolímeros

Los copolímeros bloque son macromoléculas compuestas por dos o más bloques de homopolímeros químicamente distintos. Dependiendo del número n de bloques constituyentes, reciben el nombre de dibloque ($n = 2$), tribloques ($n = 3$), etc. La arquitectura de los copolímeros son determinadas durante el proceso de síntesis, es posible fabricar una gran diversidad de arquitecturas como ser dibloques, tribloques, multibloques, copolímeros estrella y grafts. En esta tesis los copolímeros analizados serán únicamente dibloques.

1.2.1. Copolímeros dibloque

Los copolímeros dibloque son moléculas lineales formadas por dos subcadenas, unidas a través de una unión covalente. Las subcadenas están formadas por diferentes monómeros A y B.

A altas temperaturas, es decir por encima de la temperatura crítica T_c , las cadenas de copolímeros se encuentran mezcladas en forma homogénea. Por debajo de la temperatura crítica la mezcla de copolímero se separa formando dominios de orden nanométrico. Cuando la temperatura se reduce, la tendencia a separarse en fases es favorecida por la componente entálpica de la mezcla. La contribución entálpica de separación se relaciona con el parámetro de Flory-Huggins χ [Gen86], el parámetro χ es inversamente proporcional a la temperatura. La contribución entrópica depende del grado de polimerización N .

La transición desde el estado desordenado al estado ordenado es llamado de orden-desorden (ODT), y ocurre para un valor crítico de χN , dependiendo de la composición de copolímero f . Para un copolímero simétrico por ejemplo, el valor de χN es de 10,5 de acuerdo con la teoría de campo medio [Mat02].

En el estado ordenado, las estructuras formadas son lamelas, arreglos hexagonales de cilindros, estructuras cúbicas de esferas centradas en el cuerpo (BCC) y giroides $Ia\bar{3}d$, las cuales se consideran estructuras estables [Mat02],[MS94]. Por otro lado se han observado estructuras metaestables de lamelas perforadas [TO86], [IWH93].

En la figura 1.1 se ilustra el diagrama de fase obtenidos experimentalmente por el grupo de Bates [AKK95], para un copolímero poliestireno-polisopropeno, (PS-

PI). En la figura 1.2 se ilustran las diferentes estructuras observadas experimentalmente mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). [Ham98].

La precisión de los copolímeros para auto ensamblarse en estructuras ordenadas, con dominios del orden de los nanómetros, típicamente 10-100nm, los convierten en materiales ideales para el desarrollo de aplicaciones a escala nanométrica.

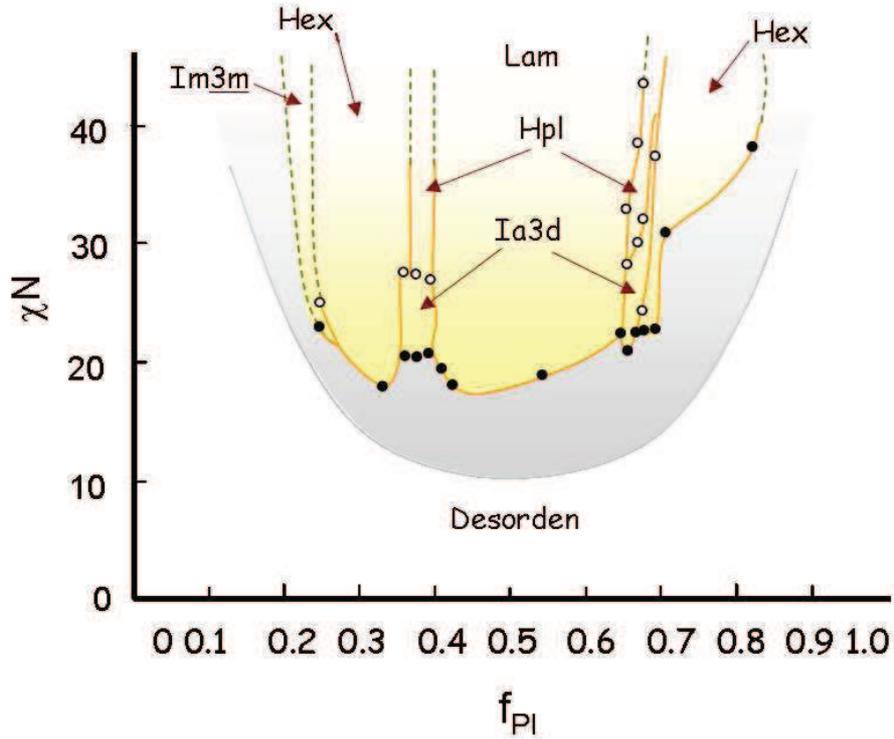


Figura 1.1: Diagrama de fase obtenido experimentalmente por Khandpur a colaboradores [AKK95] para un copolímero PS-PI. Las fases ordenadas son estructuras de esferas con arreglo BCC (Im3m), arreglo hexagonal de cilindros (Hex), lamelas (Lam), giroides (Ia3d) y lamelas perforadas (Hpl). En el eje de las abscisas se indica la fracción en volumen de bloque de polipropeno (PI), y en las ordenadas el parámetro de interacción χN . Las zonas sombreadas indican las zonas predichas por la teoría de campo medio.

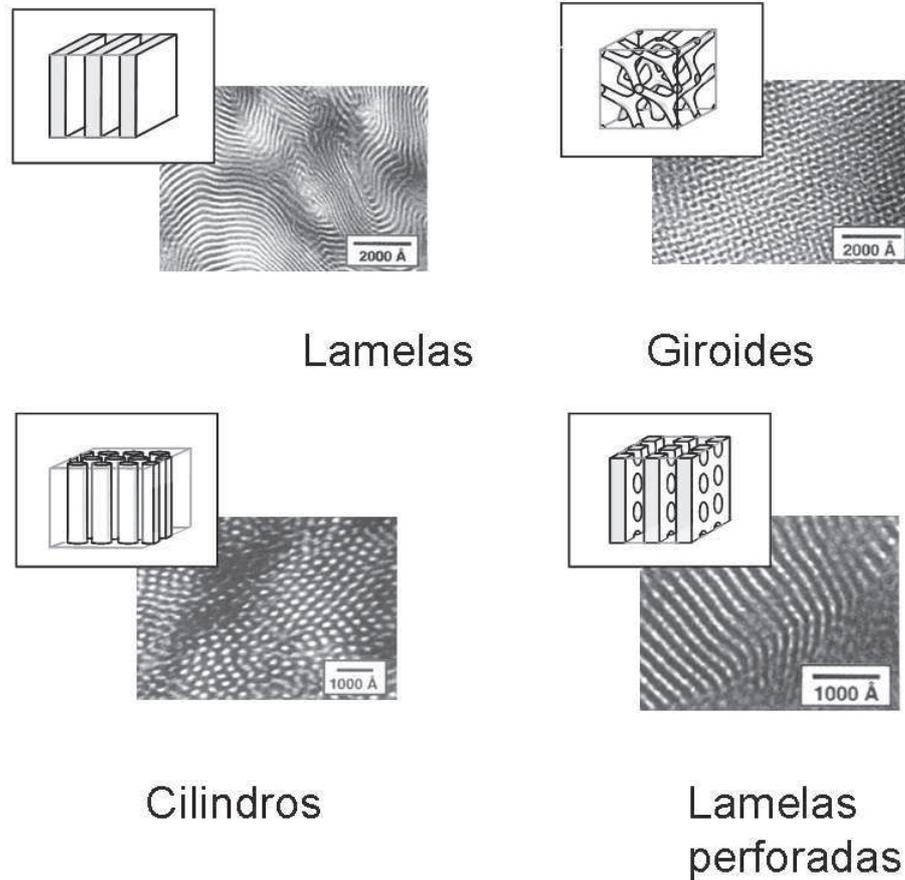


Figura 1.2: Diferentes morfologías obtenidas para copolímeros PS-PI. Las imágenes corresponden a microscopía TEM [Ham98].

1.2.2. Aplicaciones

Recientemente, los copolímeros han sido un foco de intenso estudio debido a las posibles aplicaciones de los mismos en nanotecnología, donde se requiere la fabricación de estructuras ordenadas con distancias típicas del orden de los nanómetros. Entre algunas de las posibles aplicaciones de copolímeros bloque en bulk se encuentran la formación de membranas con porosidad controlada y cristales fotónicos [Ham98]. En films delgados, los copolímeros han sido utilizados como máscaras para nanolitografía, donde mediante procesos litográficos es posible transferir estas morfologías a sustratos de silicio. Esta técnica permite desarrollar sistemas de almacenamiento de datos de ultra alta densidad [MTR05], microelectrónica [NAJ94], etc. Las nanoestructuras de los copolímeros han sido utilizadas también como nanoreactores para fabricar diminutas esferas metálicas [LBM99].

1.2.3. Nanolitografía

En 1965, Gordon Moore enunció una ley, según la cual, el número de transistores en un chip de silicio se duplicaría cada dos años, con lo cual en ese lapso de tiempo, la potencia de las computadoras se duplicaría, y el precio se mantendría prácticamente constante. Esta ley no ha dejado de cumplirse desde entonces. Sin embargo, las técnicas utilizadas para fabricar los chips están llegando a su límite. Las viejas 486, utilizaban tecnología de una micra, actualmente los procesadores Intel y AMD, han reducido este valor hasta 0,1 micras. De continuar la diminución de los elementos la técnica fotolitográfica dejará de ser útil. Esta técnica con que se fabrican los actuales chips permite obtener cientos de ellos en una hora y es una técnica económica, pero no es aplicable por debajo de los 100nm. La técnica sustituta deberá combinar rapidez y economía de aplicación. En este sentido, el grabado con haz de electrones no resulta útil, pues demandaría más de una semana en fabricar un chip. Una nueva tecnología que combina los requisitos de velocidad y bajo costo, es la nanolitografía mediante patrones de copolímeros. Con esta tecnología pueden lograrse grabados del orden de los 20nm de manera rápida y a bajo costo.

Uno de los primeros trabajos realizados en nanolitografía con copolímeros como patrón fue realizado por Park y su equipo de colaboradores [MP97]. Utilizando un copolímero PS-PI, transfirieron la estructura del film a un soporte de silicio. La técnica permite obtener arreglos de nanopuntos sobre el sustrato de silicio del orden de 10^{11} puntos por centímetro cuadrado.

La técnica utilizada se ha convertido en estándar para este tipo de procesos.

En esta técnica, una fina capa de copolímero, obtenida generalmente por spin coating o flowcoating es depositada sobre un soporte de silicio. Uno de los copolímeros más empleados para obtener patrones es en base a poliestireno (PS) y poliisopreno (PI). Los bloques del copolímero tienen distinta resistencia al ataque de iones reactivos. Si sometemos al copolímero a la acción del O_2 , el PI se degradará más rápidamente que el PS. Este es el punto de partida de la técnica de ataque por iones reactivos (RIE), la cual se utiliza para remover los dominios de PI.

Una vez realizado este proceso, queda una superficie agujereada de PS sobre el soporte de silicio. Para grabar el silicio se somete nuevamente el sistema a RIE pero en este caso se utiliza tetrafluorometano CF_4 . El proceso puede apreciarse en la figura 1.3.

También puede obtenerse el patrón inverso, es decir, degradar la matriz. Para este fin, el PI se estabiliza por entrecruzamiento con tetraóxido de osmio, entonces la matriz es degradada en vez de los dominios de PI. [TTA00].

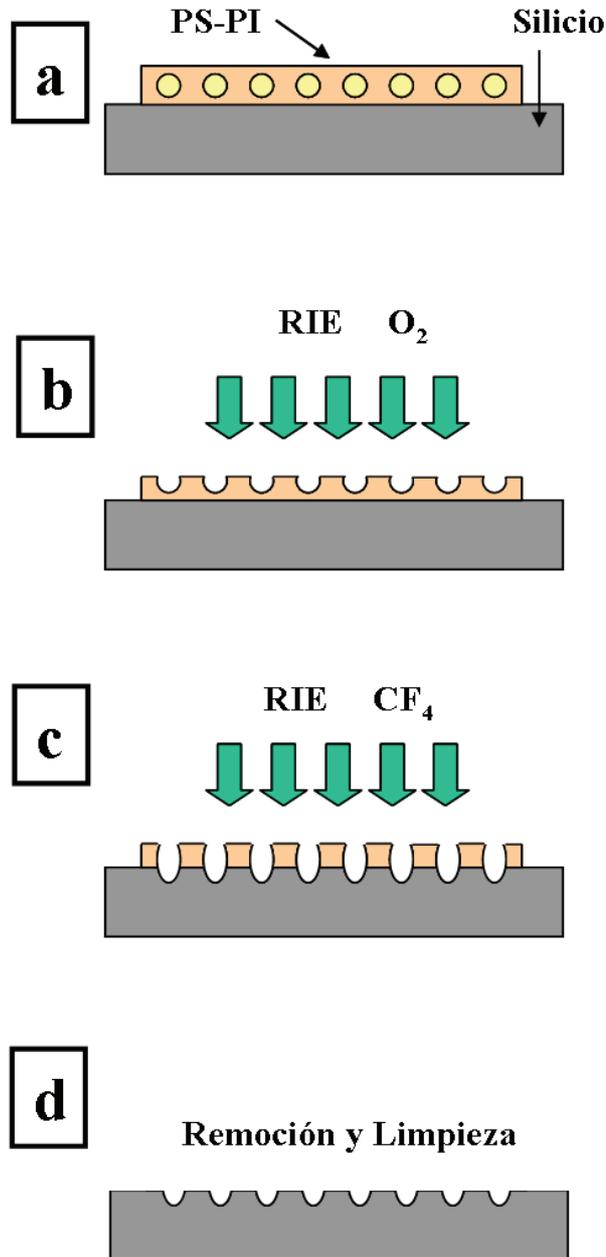


Figura 1.3: Proceso de nanolitografía con copolímero como templante. Una monocapa de copolímero PS-PI es depositada sobre un sustrato de silicio. Mediante ataque por iones reactivos (RIE) de O_2 , se degrada uno de los bloques del copolímero. Posteriormente se produce el grabado del sustrato de silicio mediante (RIE) de CF_4 . El proceso finaliza con la remoción y limpieza del sustrato de silicio.

CAPÍTULO 1. COPOLÍMEROS DIBLOQUE, PROPIEDADES GENERALES 7

Arreglos ultra densos de nanocolumnas también se obtienen con esta técnica. Turn y Albrecht [VS91] han fabricado arreglos ultra densos de nanocolumnas usando un copolímero poliestireno-polimetilmetacrilato PS-PMMA. La orientación de los cilindros de PMMA dentro de la matriz de PS se ha llevado a cabo mediante la aplicación de un campo eléctrico. Posteriormente, el PMMA ha sido degradado por radiación ultravioleta. Los restos de polímero han sido removidos por medio de ácidos. El resultado son nanoporos, los cuales se llenaron con cobalto mediante electro deposición.

Recientemente Russell [WCR09] ha desarrollado un método no litográfico para preparar arreglos de puntos. Usando PS-PMMA como primer dibloque, los cilindros de PMMA son removidos con RIE para formar una máscara porosa de PS. Luego, se evapora cromo directamente sobre la muestra, la matriz de PS y el exceso de cromo es removido, quedando un arreglo de diminutos puntos de cromo. El resultado puede observarse en la figura 1.4, donde se muestra la formación de nanopuntos de cromo sobre un sustrato de silicio. Observe que la estructura de los nanopuntos no se encuentra perfectamente ordenada, lo cual representa una de las limitaciones de este proceso de nanolitografía. La implementación definitiva de la técnica de nanolitografía con moldes de copolímeros requiere del desarrollo de técnicas que permitan controlar el ordenamiento de la estructura del copolímero usado como template.

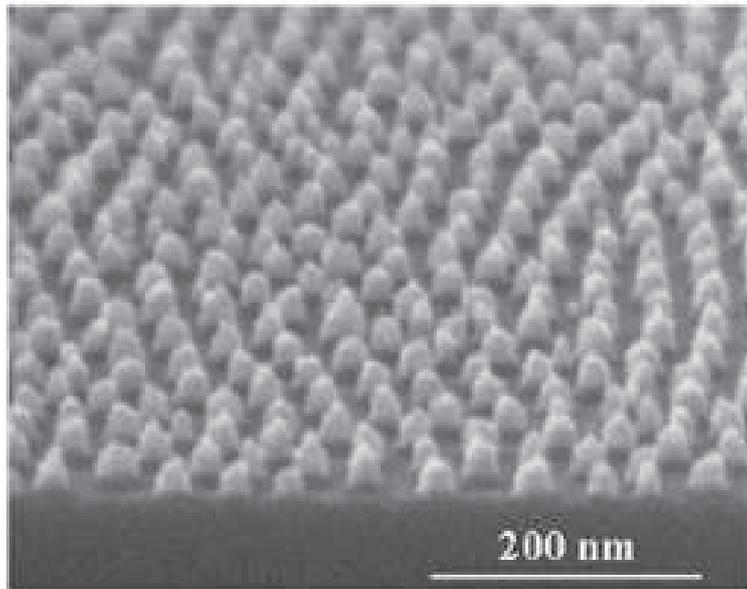


Figura 1.4: Imagen TEM. Nano puntos metálicos soportados sobre sustrato de silicio obtenidos mediante nanolitografía con copolímeros como template [WCR09].

1.3. Segregación fuerte vs. segregación débil.

En esta sección se discuten dos límites característicos del proceso de separación de fases, el límite de segregación débil, válido para cadenas cortas o temperaturas cercanas a la temperatura de orden desorden T_{ODT} , y el límite de segregación fuerte válido para cadenas muy largas o bajas temperaturas [Ham98].

La separación en fase de una mezcla copolímeros es favorecida por la entalpía de mezcla. La cual es proporcional al parámetro de Flory-Huggins χ , que se inversamente proporcional a la temperatura. Por otro lado una penalización entrópica es proporcionada por la contracción o plegado de la cadena, la cual es proporcional al grado de polimerización N . El producto χN expresa el balance entálpico-entrópico que caracteriza la separación de fase de una mezcla de copolímeros.

Dependiendo del valor de χN , se han establecido dos regiones llamadas de segregación débil y de segregación fuerte. Para un copolímero simétrico $f=0.5$, $\chi N = 10,5$ determina el fin de la zona de segregación débil, una zona intermedia comprendida entre 10,5 y 100, y una zona de segregación fuerte para valor mayores de χN [Mat02].

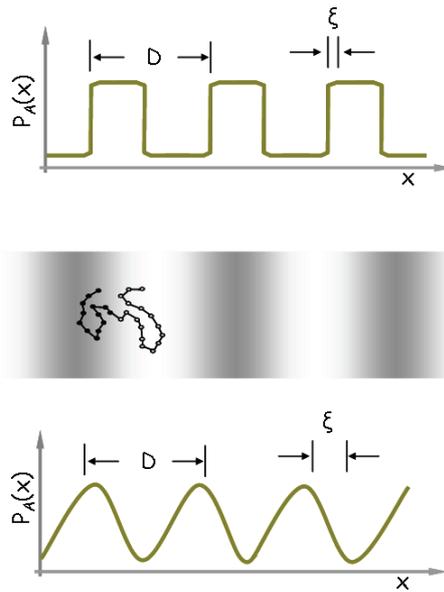


Figura 1.5: Perfil de composición en el régimen de segregación débil y segregación fuerte. La figura superior ilustra el perfil de composición en el régimen de segregación fuerte y el inferior corresponde al régimen de segregación débil. El espesor de la interface ξ , y la longitud de onda D son indicadas.

El límite de segregación fuerte ($\chi N > 100$) se caracteriza por una marcada separación entre bloques, ver figura 1.5. El borde o interfase entre ambos bloques es una zona muy pequeña comparada con el tamaño del dominio. De acuerdo con los resultados obtenidos por Senemov [BRFG88], para una cadena gaussiana tenemos una energía de formación de un dominio

$$\frac{F_{dominios}}{kT} \sim \frac{D^2}{l^2 N} \quad (1.1)$$

Donde D es el periodo del dominio, l un largo estadístico, k la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

Por otro lado la energía libre del dominio es balanceada por una energía libre de interfase

$$\frac{F_{interfase}}{kT} \sim \gamma \sigma \sim \frac{N l \chi^{1/2}}{D} \quad (1.2)$$

Donde γ es la tensión superficial y σ representa el tamaño del área por cadena. Minimizando la energía total, se obtiene el valor para el dominio

$$D \sim l N^{2/3} \chi^{1/6} \quad (1.3)$$

El cual es correcto en el límite de $\chi N \rightarrow \infty$. El espesor de la interfase es

$$\xi \sim l \chi^{-1/2} \quad (1.4)$$

Por otro lado, cerca de la transición de orden desorden, la composición de la estructura ordenada es aproximadamente sinusoidal ver figura 1.5. Esta región recibe el nombre de segregación débil. En esta región el espesor de la interfase se caracteriza por la relación $D \sim N^2$. El sistema es modelado de acuerdo con la teoría de Ginzburg-Landau, [QW97] donde la teoría de campo medio es aplicada en torno a un valor promedio de la composición.

1.4. Teoría de Ginzburg-Landau

En la zona de segregación débil, la energía libre es expresada en función del parámetro de orden ϕ , el cual expresa la diferencia en densidad entre los monómeros A y B que componen al copolímero dibloque A-B. [MN13].

$$\phi = \phi_A - \phi_B \quad (1.5)$$

donde ϕ_A es la fracción en volumen del monómero A y ϕ_B la fracción en volumen del monómero B. Si la condición de incompresibilidad es aplicada,

$$\phi_A + \phi_B = 1 \quad (1.6)$$

La expresión del funcional de energía libre puede expresarse como

$$F[\phi] = \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2} (\nabla \phi)^2 + W(\phi) \right] + \frac{\alpha}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') (\phi(\mathbf{r}) - \bar{\phi})(\phi(\mathbf{r}') - \bar{\phi}) \quad (1.7)$$

donde $\bar{\phi}$ representa la composición media y

$$W(\phi) = -\frac{\tau}{2}\phi^2 + \frac{g}{4}\phi^4 \quad (1.8)$$

Representa un potencial del tipo "doble pozo" [MN13].

El operador de Green $G = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, verifica la condición

$$-\nabla^2 G = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (1.9)$$

La ecuación anterior fue formulada inicialmente por Leibler [Lei80] y complementada posteriormente por Ohta-Kawasaki [TO86].

El orden mesoscópico es el resultado de la competencia entre una interacción atractiva de corto alcance, correspondiente al término gradiente de la ecuación 5.80 y una interacción repulsiva de largo alcance, correspondiente al segundo término de la ecuación que es impuesto para evitar la macroseparación de fases y fijar la periodicidad del copolímero.

La longitud de onda característica es $\lambda = 2\pi/k_c = \alpha^{-1/4}$ [MN13].

Los parámetros de la ecuación 5.80, se pueden expresar en función de los parámetros que caracterizan a un copolímero [TO86]. Así

$$\tau = \frac{\chi}{D_\phi} \quad (1.10)$$

$$\alpha = \frac{9}{D_\phi N^2 l^2 f^2 (1-f)^2} \quad (1.11)$$

$$g \propto \frac{1}{D_\phi} \quad (1.12)$$

$$D_\phi = \frac{a^2}{12f(1-f)} \quad (1.13)$$

Donde, χ es el parámetro de Flory-Huggins, N , el índice de polimerización, f la fracción del bloque A ($\bar{\phi} = 1 - 2f$) y l la longitud estadística de Kuhn.

1.4.1. Diagrama de fase, estructuras de equilibrio.

En la región de segregación débil, el parámetro de orden puede expandirse en torno al valor medio

$$\phi(\vec{r}) = \bar{\phi} + 2 \sum_{j=1}^{12} a_j \cos(\mathbf{q}_j \cdot \vec{r}) + 2 \sum_{k=1}^6 b_k \cos(\mathbf{p}_k \cdot \vec{r}) \quad (1.14)$$

Donde a_i , b_i las amplitudes reales de cada modo y \mathbf{p}_j , \mathbf{q}_k los vectores de la base recíproca. Mediante un set apropiado de vectores de la base recíproca, es posible representar las estructuras de lamelas, arreglos hexagonales de cilindros, estructuras BCC y giroides [QW96].

$$\mathbf{q}_1 = C_Q(2, -1, 1) \quad (1.15)$$

$$\mathbf{q}_2 = C_Q(-2, 1, 1) \quad (1.16)$$

$$\mathbf{q}_3 = C_Q(-2, -1, 1) \quad (1.17)$$

$$\mathbf{q}_4 = C_Q(2, 1, 1) \quad (1.18)$$

$$\mathbf{q}_5 = C_Q(-1, -2, 1) \quad (1.19)$$

$$\mathbf{q}_6 = C_Q(1, -2, 1) \quad (1.20)$$

$$\mathbf{q}_7 = C_Q(-1, 2, 1) \quad (1.21)$$

$$\mathbf{q}_8 = C_Q(1, 2, 1) \quad (1.22)$$

$$\mathbf{q}_9 = C_Q(1, -1, -2) \quad (1.23)$$

$$\mathbf{q}_{10} = C_Q(1, 1, -2) \quad (1.24)$$

$$\mathbf{q}_{11} = C_Q(-1, 1, -2) \quad (1.25)$$

$$\mathbf{q}_{12} = C_Q(1, 1, -2) \quad (1.26)$$

$$\mathbf{p}_1 = C_P(2, 2, 0) \quad (1.27)$$

$$\mathbf{p}_2 = C_P(2, -2, 0) \quad (1.28)$$

$$\mathbf{p}_3 = C_P(0, 2, 2) \quad (1.29)$$

$$\mathbf{p}_4 = C_P(0, -2, 2) \quad (1.30)$$

$$\mathbf{p}_5 = C_P(2, 0, 2) \quad (1.31)$$

$$\mathbf{p}_6 = C_P(-2, 0, 2) \quad (1.32)$$

Con

$$C_Q = \frac{Q}{\sqrt{6}} \quad (1.33)$$

$$C_P = \frac{P}{2\sqrt{2}} \quad (1.34)$$

Donde Q y P representan los módulos de los vectores \mathbf{q}_j y \mathbf{p}_k respectivamente. La fase lamelar se obtiene haciendo $a_1 = A_L$ y cero la amplitud de los otros modos.

Para la fase hexagonal $a_3 = -a_8 = a_9 = A_H$ y cero los restante modos.

De manera similar para la estructura BCC $a_j = 0 (j = 1, \dots, 12)$, $b_k = B_s (k = 1, \dots, 6)$. Finalmente la estructura giroide se construye con $|a_j| = A_G (j = 1, \dots, 12)$ y $|b_k| = B_G (k = 1, \dots, 6)$ con la condición

$$Q^2 = \frac{3}{4}P^2 \quad (1.35)$$

Sustituyendo la expresión de cada fase en el funcional de la energía libre, e ignorando armónicos de orden superior, se obtiene la expresión de la energía libre en bulk de cada fase. Así, para la fase lamelar se obtiene

$$F_L = F_{DES} + (Q^2 + \frac{\alpha}{Q^2} - \tau + 3g\bar{\phi}^2)A_L^2 + \frac{3}{2}gA_L^4 \quad (1.36)$$

La energía de la fase hexagonal

$$F_H = F_{DES} + 3(Q^2 + \frac{\alpha}{Q^2} - \tau + 3g\bar{\phi}^2)A_H^2 + 3g(4\bar{\phi}A_H^3 + \frac{15}{2}A_H^4) \quad (1.37)$$

Para la estructura BCC

$$F_B = F_{DES} + 6(Q^2 + \frac{\alpha}{Q^2} - \tau + 3g\bar{\phi}^2)A_B^2 + 3g(16\bar{\phi}A_B^3 + 45A_B^4) \quad (1.38)$$

y para la fase giroide

$$F_G = F_{DES} + 12(\frac{3}{4}Q^2 + \frac{4\alpha}{3Q^2})A_G^2 + 6(Q^2 + \frac{\alpha}{Q^2} - \tau + 3g)B_G^2 + 3g[102A_G^4 + 72A_G^2B_G^2 + 45B_G^4 + 16\bar{\phi}(A_G^3 + B_G^3) - 24\bar{\phi}A_G^2B_G] \quad (1.39)$$

Donde F_{DES} representa la energía de la fase desordenada.

$$F_{DES} = -\tau\frac{\bar{\phi}^2}{2} + g\frac{\bar{\phi}^4}{4} \quad (1.40)$$

El diagrama de fase construido comparando la energía de cada fase para diferentes valores de $\bar{\phi}$ y τ , se muestra en la figura 1.6.

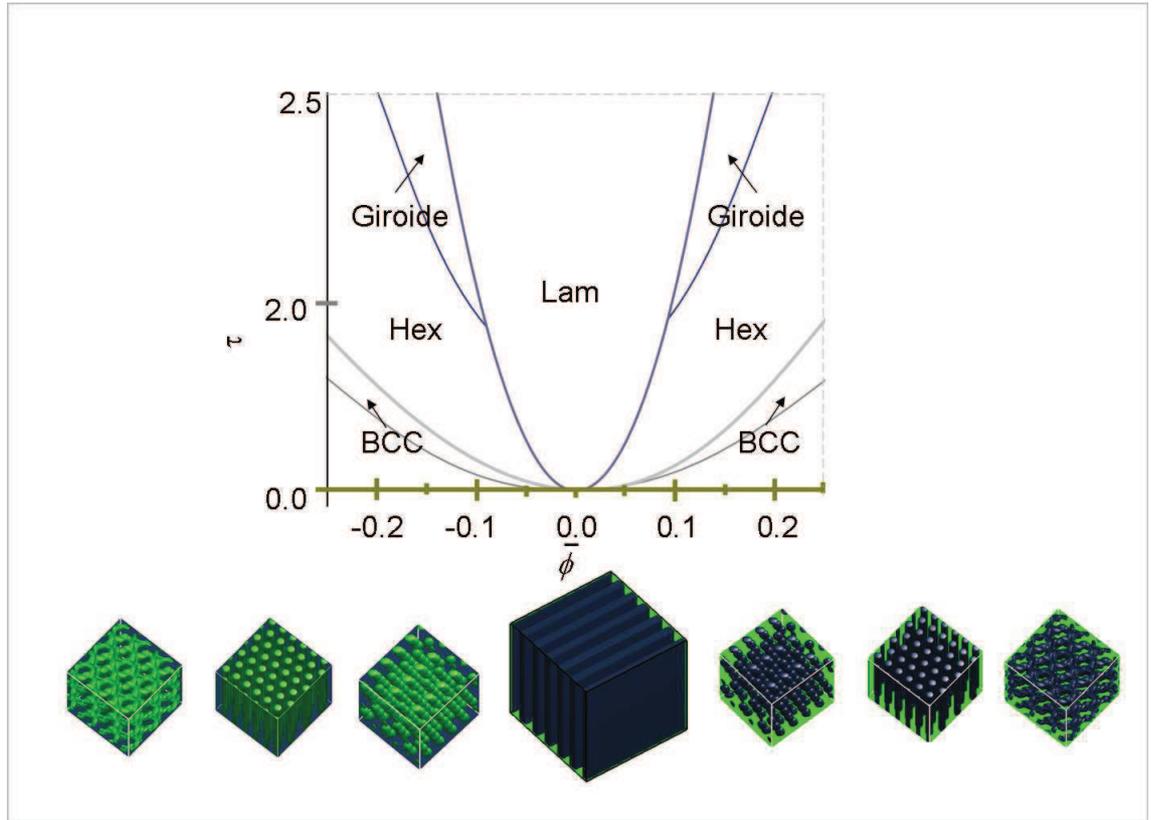


Figura 1.6: Diagrama de fase del funcional de energía de Ginzburg-Landau. En este caso se utilizó $g = 1$ y $\alpha = 1$. Las fases ordenadas son lamelas, arreglos hexagonales de cilindros, estructuras BCC de esferas y fase giroide.

1.4.2. Evolución temporal. Ecuación de Cahn-Hilliard

La evolución temporal del parámetro de orden responde a una dinámica difusiva para un parámetro de orden conservado [QW97], [TO90]. La evolución temporal del parámetro de orden es determinada por la ecuación

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = M \nabla^2 \mu = M \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta \phi} \quad (1.41)$$

Donde μ representa el potencial químico y M la movilidad.

Considerando $M = 1$ y reemplazando F por la expresión de la energía libre de Ginzburg-Landau, obtenemos

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta \phi} = \nabla^2 (-\nabla^2 \phi - \tau \phi + g \phi^3) - \alpha (\phi - \bar{\phi}) \quad (1.42)$$

La ecuación recibe el nombre de Cahn-Hilliard [KYO04].

El funcional de energía libre presentado en la ecuación 5.80, no sólo representa un fundido de copolímeros, también representa a sistemas magnéticos [Mur02a], densidad de polímero cargado en soluciones de polielectrolitos [L.L80b], densidad de electrones o huecos en ondas de densidad de carga [VYB88], superficies catalíticas [HKW⁺99], concentración de especies químicas [VE93], etc. Que pertenecen a una clase de sistemas con interacciones de largo alcance del tipo coulombianas.

Notar que si $\alpha = 0$ obtenemos la expresión de la energía libre de una mezcla binaria, utilizada en el estudio de separación de fases [Bar02]. Es interesante notar que debido a la singularidad de la transformada de Fourier del potencial de largo alcance para $\vec{k} = 0$, el efecto del potencial tipo coulombiano es significativo para longitudes de escala grandes, aún para valores de $\alpha \ll 1$ [Mur02b].

Para analizar el efecto del potencial coulombiano en el proceso de separación de fases tomemos una perturbación sobre el valor medio $\delta \phi = \phi - \bar{\phi}$. En Fourier, la correlación de pares de las fluctuaciones en densidad será

$$\langle |\delta \phi_{\vec{k}}|^2 \rangle \propto \frac{V}{|\vec{k}|^2 + 3\bar{\phi}^2 - 1 + \alpha |\vec{k}|^{-2}} \quad (1.43)$$

Donde $\langle \rangle$, representa el promedio sobre los vectores de igual magnitud.

Cuando $|\vec{k}| \sim 1$, $\alpha |\vec{k}|^{-2} \ll |\vec{k}|^2$, para $\alpha \ll 1$. Se pueden descartar los términos de largo alcance de la ecuación 4.43, obteniéndose una función de correlación de pares

$$\langle |\delta \phi_{\vec{k}}|^2 \rangle \propto \frac{V}{m^2 + |\vec{k}|^2} \quad (1.44)$$

con $m^2 = 3\bar{\phi}^3 - 1$ la longitud de escala característica l , es independiente de α [LL80a].

$$l \sim 1 \quad (1.45)$$

Por otro lado cuando $|\vec{k}| \ll 1$

$$\langle |\delta \phi_{\vec{k}}|^2 \rangle \propto \frac{V}{m^2 + \alpha |\vec{k}|^{-2}} = \left(\frac{V}{m^2}\right) \left[1 - \frac{\alpha}{\alpha + m^2 |\vec{k}|^2}\right] \quad (1.46)$$

El primer término representa las fluctuaciones locales del parámetro de orden, mientras que el segundo es la función de correlación de Debye-Huckel. La longitud de escala es la longitud de apantallado L [PG94].

$$L \sim \alpha^{-1/2} \quad (1.47)$$

En sistemas con $\alpha \ll 1$, el mismo se compone de dominios de longitud $\sim R$, separados por una pared o interface de largo $\sim l$. Claramente las interacciones de largo alcance no afectan de manera significativa al parámetro de orden de forma local, sin embargo afectan la localización de paredes. El tamaño del dominio queda determinado por la competencia entre la energía de superficie $\sim R^{d-1}$, y por la energía de la interacción de largo alcance αR^{d+2} , siendo d la dimensión del sistema [Mur97]. Se obtiene así, la longitud característica de los dominios $R \sim \alpha^{-1/3}$.

Para sistemas gradientes la dinámica consiste en la relajación hacia el mínimo de la energía libre F . Los funcionales de Lyapunov, cumplen con la condición [LL80a]

$$\frac{\partial F[\phi(\vec{r}, t)]}{\partial t} \leq 0 \quad (1.48)$$

Son llamados sistemas potenciales o gradientes. Es fácil comprobar que el funcional de energía libre 5.80, cumple dicha condición.

En Fourier, la ecuación 3.1 se expresa de la siguiente manera

$$\frac{\partial \phi_{\vec{k}}}{\partial t} = -k^2 \frac{\partial F}{\partial \phi_{-\vec{k}}} \quad (1.49)$$

Por otro lado

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\delta F}{\delta \phi} \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (1.50)$$

Combinando con la ecuación anterior obtenemos

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial t} = \int \left\langle \frac{\partial F}{\partial \phi_{\vec{k}}} \cdot \frac{\partial \phi_{-\vec{k}}}{\partial t} \right\rangle d\vec{k} \quad (1.51)$$

Donde $\epsilon = \frac{\langle F \rangle}{V}$ es la energía por unidad de volumen.

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial t} = - \int k^{-2} \left\langle \frac{\partial \phi_{\vec{k}}}{\partial t} \cdot \frac{\partial \phi_{-\vec{k}}}{\partial t} \right\rangle d\vec{k} \quad (1.52)$$

Además

$$\left\langle \frac{\partial \phi_{\vec{k}}}{\partial t} \cdot \frac{\partial \phi_{-\vec{k}}}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial^2}{\partial t \partial t} \left\langle \phi_{-\vec{k}}(t) \phi_{-\vec{k}}(\dot{t}) \right\rangle \quad (1.53)$$

Donde

$$S(k, t) = \left\langle \phi_{-\vec{k}}(t) \phi_{-\vec{k}}(\dot{t}) \right\rangle \quad (1.54)$$

Se denomina factor de estructura, el cual puede escribirse de la siguiente manera [BS74].

$$S(k, t) = l(t)^\eta H(kl(t)) \quad (1.55)$$

Siendo $H(kl(t))$ una función genérica.

Finalmente

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial t} \leq 0 \quad (1.56)$$

En sistemas gradientes la energía libre del sistema siempre disminuye en el tiempo, la evolución temporal dada en la ecuación 1.48, se cumple para sistemas modelados con la energía libre de Ginzburg-Landau.

1.5. Expansión Brazovskii. Diagrama de fase

En el límite de segregación suave, la expresión de la energía libre de Ginzburg-Landau (ecuación 5.80), puede expandirse en un entorno del valor crítico $k = k_c$, donde $k_c^4 = \frac{\alpha}{D_\phi}$, en la ecuación 5.80 hemos utilizado $D_\phi = 1$ [FB89], [KS08].

La expresión

$$\frac{D_\phi}{2} (\nabla \phi)^2 + \frac{\alpha}{2} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') (\phi(\mathbf{r}) - \bar{\phi})(\phi(\mathbf{r}') - \bar{\phi}) \quad (1.57)$$

expresada en Fourier es

$$\frac{D_\phi}{2} k^2 \phi_{\mathbf{k}} + \frac{\alpha}{2} \phi_{\mathbf{k}} \frac{1}{k^2} \phi_{-\mathbf{k}} \quad (1.58)$$

Con $\phi_{\mathbf{k}}$ la transformada de Fourier de parámetro de orden.

Una función genérica puede expandirse en serie de potencias en torno a un valor a , de acuerdo con la expresión [Spe99]

$$f(x) = f(a) + f'(a)(x - a) + \frac{1}{2} f''(a)(x - a)^2 + \dots \quad (1.59)$$

Utilizando la expresión anterior podemos expandir la función

$$f(x) = \frac{1}{k^2} \quad (1.60)$$

En el entorno de $k^2 = k_c^2$. Reemplazando

$$a = k_c^2 \quad (1.61)$$

Obtenemos

$$\frac{1}{k^2} \approx \frac{1}{k_c^2} - \frac{1}{k_c^4} (k^2 - k_c^2) + \frac{1}{k_c^6} (k^2 - k_c^2)^2 + \dots \quad (1.62)$$

El potencial presentado en la ecuación 1.57, se puede aproximar por

$$\frac{D_\phi}{2} (\nabla \phi)^2 + \frac{\alpha}{2} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') (\phi(\mathbf{r}) - \bar{\phi})(\phi(\mathbf{r}') - \bar{\phi}) \approx -\frac{\alpha}{k_c^4} (\nabla \phi)^2 + \frac{3}{2} \frac{\alpha}{k_c^2} \phi^2 + \frac{\alpha}{2k_c^6} (\nabla^2 \phi)^2 \quad (1.63)$$

Por simplicidad, la ecuación anterior puede adimensionalizarse, resultando la siguiente expresión para la energía libre

$$F[\phi(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} [2(\nabla^2 \phi^2)^2 - 2(\nabla \phi)^2 + \frac{\tau}{2} \phi^2 + \frac{1}{4} \phi^4] \quad (1.64)$$

con un valor crítico

$$k_c = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (1.65)$$

Un análisis similar al realizado en la sección 3, permite obtener la energía en bulk de cada fase [KY20].

Para la fase lamelar:

$$F_L = F_D + 3Q^4 A_L^2 - 4Q^2 A_L^2 + \tau A_L^2 + 3\bar{\phi}^2 A_L^2 \quad (1.66)$$

Fase hexagonal:

$$F_H = F_D + 12Q^4 A_H^2 - 12Q^2 A_H^2 + 3\tau A_H^2 + 9\bar{\phi}^2 A_H^2 + 12\bar{\phi} A_H^3 + \frac{45}{2} A_H^4 \quad (1.67)$$

Fase BCC:

$$F_S = F_D + 24P^4 B_s^2 - 24P^2 B_s^2 + 6\tau B_s^2 + 18\bar{\phi}^2 B_s^2 + 48\bar{\phi} B_s^3 + 135B_s^4 \quad (1.68)$$

Fase giroide:

$$\begin{aligned} F_G = F_D & 48Q^4 A_G^2 + 24P^2 B_G^2 - 48Q^2 A_G^2 - 24 \\ & P^2 B_G^2 + 12\tau A_G^2 + 6\tau B_G^2 + 36\bar{\phi}^2 A_G^2 + 18\bar{\phi}^2 B_G^2 + \\ & 306A_G^4 + 216A_G^2 + 135B_G^4 - 48\bar{\phi} A_G^3 + 48\bar{\phi} B_G^3 - 72\bar{\phi} A_G^2 B_G \end{aligned} \quad (1.69)$$

Donde F_D representa la energía de la fase desordenada.

$$F_D = \frac{\tau}{2} \bar{\phi}^2 + \frac{1}{4} \bar{\phi}^4 \quad (1.70)$$

La amplitud de cada modo se obtiene de minimizar la energía libre de la fase respectiva. Por ejemplo para la fase lamelar, se tiene

$$A_L = \sqrt{\frac{1 - \tau}{3}} \quad (1.71)$$

La amplitud de la fase hexagonal resulta

$$A_H = \frac{1}{5} \left(-\bar{\phi} + \sqrt{\frac{5 - 5\tau - 12\bar{\phi}^2}{3}} \bar{\phi}^2 \right) \quad (1.72)$$

Estas expresiones para la energía libre permiten analizar tanto las zonas de estabilidad como de inestabilidad de cada fase y el diagrama de fase mostrado en la figura 1.7 equivale al mostrado en la figura 1.6.

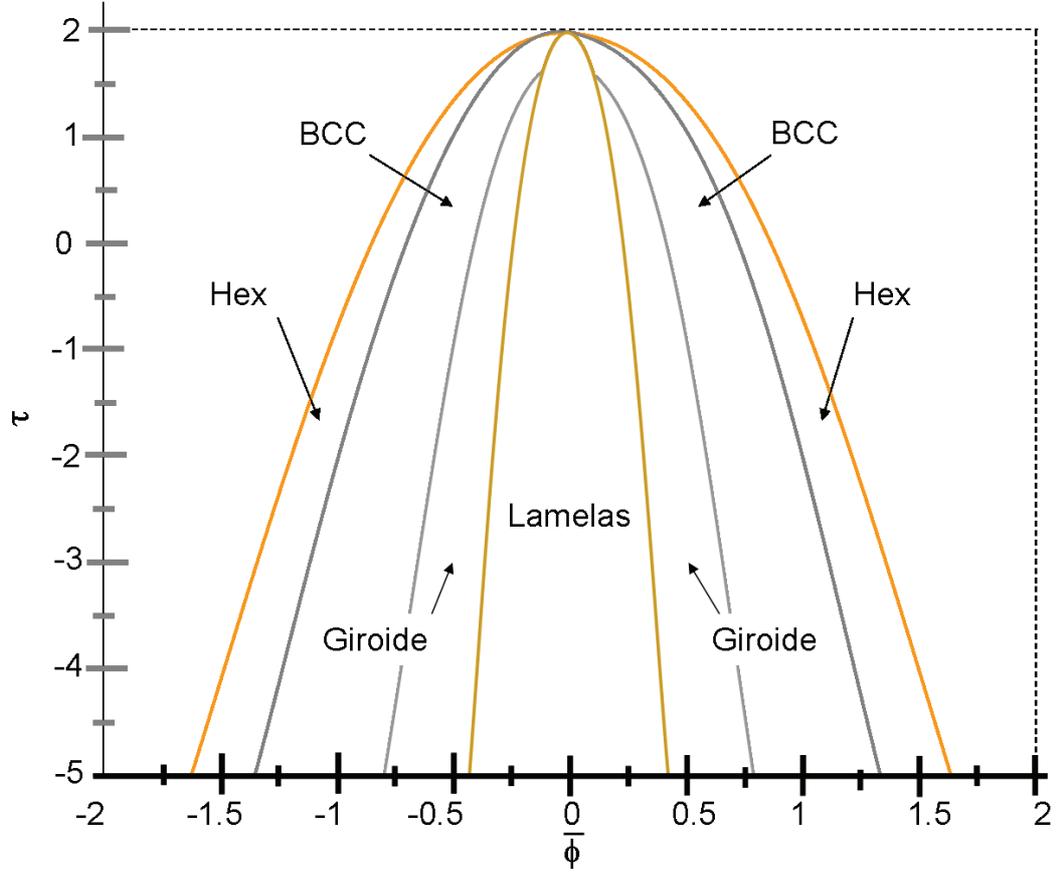


Figura 1.7: Diagrama de fase realizado para el funcional de Brazovskii de energía libre. Las fases ordenadas son lamelas, arreglos hexagonales de cilindros, estructuras BCC de esferas y fase giroide

1.5.1. Evolución temporal

La evolución temporal del parámetro de orden responde a una dinámica difusiva para un parámetro de orden conservado. Para el funcional de energía libre de Brazovskii, la evolución temporal del parámetro de orden es determinada por la ecuación

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta \phi} = \nabla^2 [4\nabla^4 \phi + 4\nabla^2 \phi + \tau \phi + \phi^3] \quad (1.73)$$

La ecuación 1.73 ha sido utilizada para describir la films Lagmuir [NAS97], sistemas magnético [GD82], microemulsiones [GS90], etc.

1.6. Conclusión

En este capítulo se expone de manera resumida, las características principales de los copolímeros y sus potenciales aplicaciones en procesos de nanolitografía. Se identifican las zonas de segregación fuerte y débil, resaltando las características del parámetro de orden en ambas zonas.

Se realiza una detallada descripción del modelado de una mezcla copolímeros bajo la teoría de Ginzburg-Landau, en el régimen de segregación débil.

Se analizan las características principales del funcional de energía caracterizado por la interacción de un término atractivo de corto alcance y un término repulsivo de largo alcance del tipo coulombiano.

En el resto de la tesis se hará un extenso uso de los conceptos detallados en este capítulo.

Específicamente en los capítulos 2 y 3, se estudian la dinámica de formación de dominios e interacción de defectos para un sistema de copolímero modelado bajo teoría de Ginzburg-Landau.

En el capítulo 4 se explora las propiedades de un sistema gradiente, para optimizar su resolución numérica.

En el contexto de la segregación débil, la energía de Ginzburg-Landau, puede aproximarse por una expansión en torno al valor crítico k_c . La expresión se conoce con el nombre de expansión de Brazovskii. En este capítulo se detalla su deducción y principales características. La energía de Brazovskii será extensamente utilizada en los últimos capítulos de esta tesis.

Capítulo 2

Dinámica de enfriamiento continuo en copolímeros bloque

2.1. Introducción

Una de las características más importantes de los copolímeros bloque es su capacidad de autoensamblarse en estructuras bien definidas. Esta capacidad ha permitido el desarrollo de importantes aplicaciones en nanotecnología.

Sin embargo cuando una muestra de copolímero es utilizada para preparar un film, por ejemplo por spin-coating, el resultado es un policristal. Los dominios o granos se presentan orientados de forma azarosa, en detrimento de un estado perfectamente orientado requerido en la mayoría de las aplicaciones.

La fase mesoscópica se caracteriza por la presencia de defectos topológicos, presentes en arreglos denominados bordes de grano y en dislocaciones y diclinaciones aisladas. Consecuentemente en general, no hay un alto orden orientacional ni traslacional.

Por otro lado los defectos determinan la dinámica del sistema fuera del equilibrio, produciendo largos tiempos de relajación hacia el estado de equilibrio termodinámico.

Las aplicaciones tecnológicas requieren de una configuración bien ordenada, grandes zonas libres de defectos. Por esta razón se han diseñado una gran variedad de métodos para eliminar los defectos presentes en el sistema y obtener un alto grado de orden orientacional. Podemos mencionar la aplicación de campos de corte [VKGK96], campos eléctricos [VOB09], graphoepitaxy [CRL00], etc.

La formación de un film delgado de copolímero se realiza básicamente por evaporación de solvente [GÓ9].

En el proceso la densidad inicial de defectos depende de la profundidad del tratamiento térmico y de la historia térmica del sistema durante la transición de fase desde el estado desordenado al estado ordenado.

La densidad de defectos topológicos producidos durante una transición de fase desde un estado desordenado a un estado ordenado, o donde interviene un quiebre de simetría no es relevante solo para films de copolímeros sino que

además, es un área de interés de múltiples ramas de la física incluyendo materia condensada, materia blanda, mecánica estadística y cosmología.

En cosmología por ejemplo, los defectos topológicos producidos durante la etapa inicial de formación del universo, son conocidos con el nombre de cuerdas cósmicas [AV00].

Los fenomenos comparten una descripción común basada en el quiebre de simetría de un potencial genérico que gobierna el parámetro de orden del sistema.

Por ejemplo, las estimaciones de densidad de cuerdas cósmicas desarrolladas por Kibble [Kib80] bajo el modelo standard, han sido utilizadas por Zurek [Zur85] en sistemas de materia condensada.

El modelo se conoce actualmente bajo el nombre de mecanismo de Kibble-Zurek, y es aplicado en diferentes ramas de la física para estimar la densidad de defectos producidos durante un quiebre de simetría.

En este capítulo se estudia la formación de defectos durante la transición de fase desde el estado desordenado al estado ordenado para un sistema de copolímeros con estructura hexagonal, para diferentes velocidades de enfriamiento.

El capítulo se comienza con una descripción de la teoría de Kibble-Zurek.

Posteriormente se describen los diferentes defectos que aparecen en una estructura hexagonal.

Se describen también los procesos de nucleación y crecimiento y descomposición espinodal y en la parte final del capítulo se detalla la formulación de la descomposición espinodal en un sistema de copolímeros, y los resultados sobre la densidad de defectos para diferentes velocidades de enfriamiento obtenidas por simulación numérica de un sistema de copolímeros bajo la teoría de Ginzburg-Landau.

2.2. Formación de defectos en transiciones de fase

La formación de defectos durante una transición de fase, es un campo de la física de alto interés no solo en su formulación teórica sino también en aplicaciones prácticas y tecnológicas.

Los defectos tienen un profundo impacto en las propiedades mecánicas, ópticas y de transporte en diferentes materiales [Phi01].

Controlar la densidad de defectos, permite el desarrollo de materiales con propiedades físicas totalmente novedosas y con un profundo impacto en el desarrollo de nuevas tecnologías.

En el capítulo anterior describimos el proceso de nanolitografía usando un film de copolímero como molde. Una limitación importante en la implementación del proceso es la existencia de defectos sobre el patrón hexagonal utilizado como molde. El control sobre la densidad de defectos es de vital importancia para la implementación masiva de la técnica.

En esta sección se estudian las estimaciones desarrolladas por Kibble y Zurek para la densidad de defectos producidos durante una transición de fase en función de la velocidad de enfriamiento. La sección se divide en dos partes.

En la primer parte se realiza una breve descripción del problema estudiado por Kibble y Zurek en el contexto del modelo standard.

En la segunda parte se plantea formalmente el modelo de Kibble-Zurek, y se determina la relación entre la densidad de defectos producidos después de una transición de fase y la velocidad de enfriamiento.

2.3. Breve historia del universo

Una fracción de segundo después del Big Bang, cuando el universo se expandía y enfriaba, el campo de las fuerzas fundamentales, las cuales se encuentran unificadas a altas temperaturas, sufría una serie de transformaciones de fase con quiebre de simetría [AV00].

La consecuencia es la selección de un mínimo particular, el actual Universo, con interacciones gravitatorias, electromagnéticas, interacciones débiles y fuertes y diferentes clases de partículas elementales. Formular la evolución del Universo a través de quiebres de simetría plantea la existencia de defectos topológicos. De existir los defectos serían regiones del Universo gobernadas por leyes físicas totalmete distintas a las que conocemos hoy día [SCHR99].

El problema fue estudiado primeramente por Kibble quien predijo la existencia de defectos como monopolos, cuerdas cósmicas y paredes [Kib85], aunque actualmente no existe evidencia observacional de defectos topológicos en el universo [AV00].

En materia condensada, el quiebre en la simetría y la formación de defectos está presente en la descripción de la transición de fase en sistemas de cristales líquidos, superconductores, superfluidos, etc [PMC94].

Zurek [Zur85] en 1985, sugirió testear los mecanismos de transición en sistemas de materia condensada, en particular testear las estimaciones teóricas desarrolladas por Kibble [Kib80], [Kib85] en 1976 sobre la formación de cuerdas cósmicas.

Las primeras pruebas se realizaron sobre sistemas de cristales líquidos [MJBS94], [CTY91], posteriormente se realizaron experimentos en helio-4 (He^4) [PCHW94] y helio-3 (He^3) [CBP96], y en superconductores [PBGV03], estudiando la densidad de vórtices producidos después de la transición de fase .

2.4. Mecanismos de Kibble-Zurek

Desarrollada inicialmente para estudiar la formación y densidad de cuerdas cósmicas, la teoría de Kibble-Zurek, puede extenderse a otras ramas de la física que involucren quiebres de simetría [LZ97].

Por tal razón en esta sección se describirá la teoría de Kibble-Zurek, para un sistema genérico modelado por un parámetro de orden bajo la acción de un potencial efectivo, que experimenta un quiebre de simetría durante la transición de fase a una temperatura crítica T_c .

El quiebre de simetría es inducido por un cambio en la forma del potencial efectivo.

Por encima de la temperatura crítica T_c , el potencial tiene un único mínimo, en el origen. El valor del parámetro de orden fluctua en el entorno de un único valor, correspondiente al mínimo, ver figura 2.1

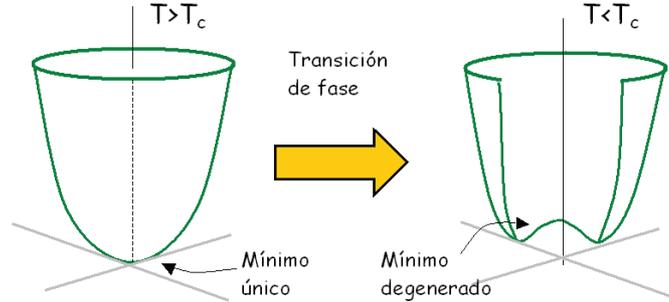


Figura 2.1: Transición de fase. El potencial presenta un solo mínimo en función del parámetro de orden cuando la temperatura se encuentra por encima de la temperatura crítica. Por debajo de la temperatura crítica, el potencial presenta un mínimo degenerado. La configuración de la derecha suele referirse como "sombbrero mejicano".

Por debajo de la temperatura crítica, el mínimo del potencial es un anillo. La forma del potencial suele llamarse del tipo "sombbrero mejicano", en la figura 2.1 se grafica el potencial antes y después de la transición de fase.

La fase del parámetro de orden complejo puede tomar cualquier dirección dentro del anillo que representa el mínimo del potencial. Como consecuencia diferentes dominios con diferentes orientaciones crecerán después de la transición de fase.

El tamaño de los dominios es caracterizado por la longitud de correlación ξ , que en el equilibrio crece y diverge cuando la temperatura se aproxima a la temperatura crítica.

Específicamente la longitud de correlación se relaciona con la temperatura absoluta T de la siguiente manera

$$\xi(T) \propto \left(\frac{T - T_c}{T_c}\right)^{-\nu} \quad (2.1)$$

donde el exponente ν depende del sistema considerado [GM03].

Las fluctuaciones térmicas están caracterizadas por un tiempo característico

$$\tau(T) \propto \left(\frac{T - T_c}{T_c}\right)^{-\mu} \quad (2.2)$$

El exponente μ depende del sistema considerado.

Para un enfriamiento continuo, el tamaño final de los dominios dependerá de la velocidad de enfriamiento. Si el sistema se acerca a la temperatura crítica T_c muy lentamente, la longitud de correlación diverge al infinito y el sistema se encuentra libre de defectos. Para determinar la relación entre la longitud de correlación y la velocidad de enfriamiento, podemos expresar la temperatura en función del tiempo t de la siguiente manera

$$T(t) = \left(1 - \frac{t}{\tau_Q}\right)T_c \quad (2.3)$$

Donde $1/\tau_Q$, representa la velocidad de enfriamiento.

El tamaño de la longitud de correlación, y el tiempo de relajación se expresan en función de la velocidad de enfriamiento y del tiempo de la siguiente manera

$$\xi(t) \sim \left(\frac{|t|}{\tau_Q}\right)^{-\nu} \quad (2.4)$$

$$\tau(t) \sim \left(\frac{|t|}{\tau_Q}\right)^{-\mu} \quad (2.5)$$

Cuando el tiempo de relajación τ coincide con el tiempo restante para alcanzar la transición de fase \hat{t} , el sistema no tendrá tiempo de adaptarse a su condición de equilibrio, el sistema estará fuera del equilibrio. El tiempo donde esto sucede se denomina tiempo de Zurek.

$$\tau(\hat{t}) = |\hat{t}| \quad (2.6)$$

Reemplazando el valor del tiempo de Zurek en la ecuación 2.4, obtenemos

$$\hat{\xi} = \xi(\hat{t}) \propto (\tau_Q)^{\nu/(1+\mu)} \quad (2.7)$$

Que representa el valor de la longitud de correlación que tendrá el sistema después de la transición de fase.

Ocurrida la transición de fase, dominios con distintos valores de fase en el parámetro de orden aparecen en el sistema, con una longitud característica $\hat{\xi}$. La colisión de tales dominios determinan la formación de defectos topológicos. En la figura 2.2 se grafica el sistema formado luego de la transición de fase y la localización de los defectos en los puntos de colisión de los dominios.

La longitud de correlación $\hat{\xi}$, determina el número inicial de defectos, N_d , presentes después del enfriamiento. La relación $N_d \sim \xi^{-1}$ [GM03] puede entenderse perfectamente observando la figura 2.2.

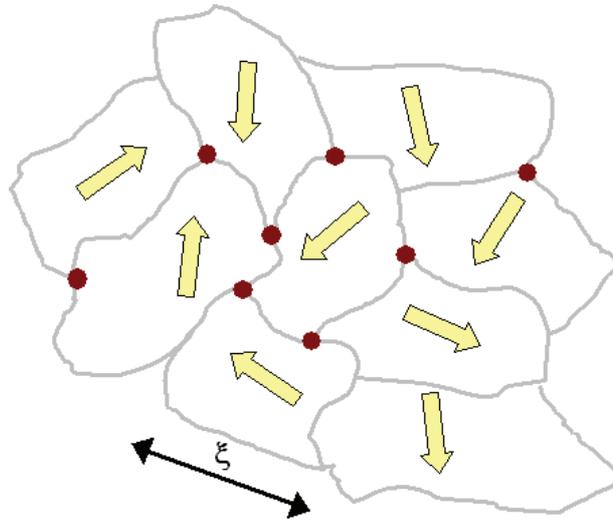


Figura 2.2: Después de la transición de fase el sistema se encuentra formado por dominios de longitud promedio ξ . La colisión de dominios con diferentes orientaciones conlleva la formación de defectos topológicos. La densidad de defectos puede determinarse en función de la longitud de correlación. Las flechas indican la orientación promedio dentro de cada dominio y los puntos rojos los defectos formados por la colisión de dominios.

2.5. Defectos topológicos

Vórtices, dislocaciones, disclinaciones, son términos que se utilizan en materia condensada para describir un mismo fenómeno, los defectos topológicos. Los defectos se producen en sistemas ordenados causando un incremento local de la simetría [PMC94].

Las fluctuaciones térmicas no remueven fácilmente los defectos, hecho que los distinguen de las deformaciones espontáneas que pueda sufrir el material.

En sistemas de cristales líquidos los defectos, disclinaciones, aparecen como una variación en la orientación del vector director, en otras palabras, existe una ruptura en la simetría rotacional.

En sistemas de copoliméricos la palabra disclinación se utiliza de manera análoga para caracterizar las alteraciones en el orden rotacional de una zona del material. Cuando la alteración topológica se produce en la traslación del sistema, el defecto se conoce con el nombre de dislocación de igual forma que en sistemas cristalinos.

2.6. Disclinaciones

Las disclinaciones están asociadas a sistemas de cristales líquidos. Por ejemplo la fase nemática debe su nombre a la palabra griega $\nu\eta\mu\alpha$, que significa hilo, en alusión a la forma de los defectos, disclinaciones, que aparecen en materiales nemáticos [Cha93]. En la fase nemática los centros de gravedad de las moléculas carecen de cualquier tipo de orden. Al igual que en un líquido la difracción por rayos X no muestra ningún pico característico de Bragg. Las posiciones de las moléculas son similares a las de un líquido, de hecho, el sistema fluye igual que un líquido. Sin embargo existe un orden a nivel macroscópico, debido a que las moléculas del sistema tienden a alinearse en torno a un eje común [MJBS94].

La orientación de las moléculas esta caracterizada por un vector, que en promedio representa la orientación de los ejes moleculares. Este vector se conoce con el nombre de vector director.

Cuando en una región del material el vector director no tiene una dirección definida, se dice que en esa zona existe un defecto. En ese punto el vector director no tiene una dirección definida. Las disclinaciones se clasifican de acuerdo al valor que se obtiene de hacer una integral cerrada sobre una determinada región del sistema que contenga al defecto

$$\oint d\theta = \int_{\Gamma} \nabla\theta = s \quad (2.8)$$

Donde $\theta(\vec{r})$, es el ángulo de orientación del vector director y $s = 2\pi/n$ la carga topológica, con $n=2$ para un sistema nemático. Los valores $s = 0, \pm\pi, ..$ caracterizan los diferentes defectos. En dos dimensiones, la integral se realiza por convención en sentido contrario a la de las agujas del reloj.

2.7. Dislocaciones

En sistemas cristalinos los defectos están asociados con la destrucción de la simetría de la red. Estas distorsiones en la red cristalina ocurren como consecuencia de la roto-traslación de una parte del cristal con respecto a otra. Esta distorsión produce un solapamiento de las líneas que contienen a los átomos provocando una destrucción local del orden cristalino.

En sistemas cristalinos el campo de desplazamiento $\vec{u}(\vec{r})$, es análogo al ángulo de orientación $\theta(\vec{r})$, y se utiliza para describir las distorsiones sobre la red cristalina.

Para caracterizar una dislocación se evalúa un circuito cerrado sobre el defecto

$$\oint du_k = \oint \partial_i u_k dx_i = b_k \quad (2.9)$$

Donde \vec{b} , representa el vector de Burgers, que caracteriza la dislocación. Las dislocaciones provocan una alteración en la isotropía traslacional del sistema.

2.8. Defectos en sistemas hexagonales

En sistemas triangulares perfectamente cristalinos cada punto de la red esta rodeado de 6 puntos vecinos. La alteración de la periodicidad de la red ocurre

como consecuencia de que algún átomo contiene un número mayor o menor de átomos vecinos. Esta alteración en una pequeña parte del sistema se conoce con el nombre de disclinación. En la red tringular ($n = 6$), los valores $\pm\frac{\pi}{6}$ representan disclinaciones en el sistema hexagonal.

Así, un átomo que contenga 5 vecinos producirá una alteración en la rotación del sistema, del mismo modo que un átomo cuyos vecinos sumen 7.

Los puntos que contienen 5 vecinos se denominan disclinaciones positivas ($s = \frac{\pi}{6}$), y los que contiene 7 disclinaciones negativas ($s = -\frac{\pi}{6}$). Los defectos se ilustran en la figuras 2.3y 2.4.

Las dislocaciones formadas por una disclinación positiva y una negativa separadas por un elemento de red, introducen dos líneas extras de átomos dentro del cristal. En la figura 2.5 se ilustra una dislocación indicando su vector de Burgers y las líneas extras de átomos. Las dislocaciones afectan o destruyen el orden traslacional del sistema pero practicamente no afectan el orden rotacional.

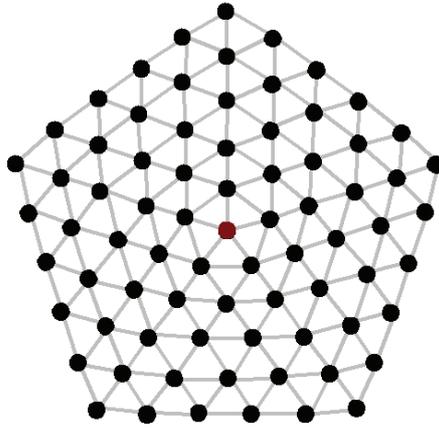


Figura 2.3: Disclinación positiva en una red hexagonal. El átomo central está rodeado por cinco átomos vecinos.

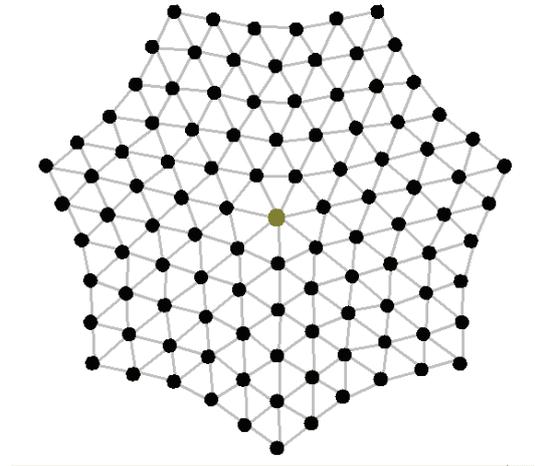


Figura 2.4: Disclinación negativa en una red hexagonal. El átomo central está rodeado por siete átomos vecinos.

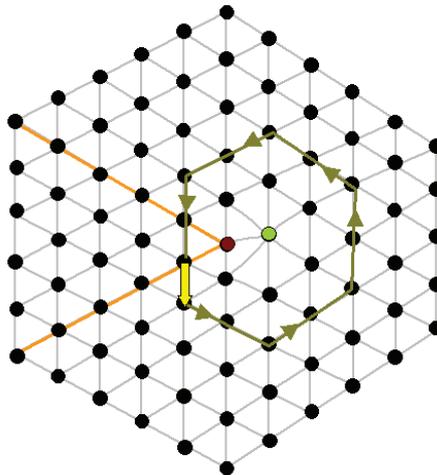


Figura 2.5: Dislocación. En verde se ha señalado un camino que rodea el defecto, caracterizado por un vector de Burgers (amarillo). Las líneas naranjas indican las líneas extras de átomos introducidas por el defecto sobre la red hexagonal.

2.9. Bordes de grano y puntos triples

La energía de una disclinación en un sistema hexagonal calculada mediante la teoría de elasticidad en un medio continuo resulta [PMC94]

$$F_s = \frac{K_0 s^2}{32\pi} R^2 \quad (2.10)$$

Donde K_0 representa el módulo de Young, s la carga topológica y R el tamaño del sistema.

Este valor de energía es prohibitivamente alto en un sistema plano. Por esta razón, las disclinaciones aparecen rodeadas por arreglos de dislocaciones, que apantallan el campo de deformación producido por las disclinaciones. De esta manera la energía diverge en forma lineal con el tamaño R del sistema. En la figura 2.6 se ilustra la disclinación rodeada de arreglos de dislocaciones, llamados bordes de grano. Los bordes de grano separan los dominios del sistema de distinta orientación.

Consideremos un borde de grano formado por dos granos con una diferencia de orientación θ . Se establece la siguiente relación [Tra03]

$$2R\text{sen}(\theta/2) = nb \quad (2.11)$$

Con n el número de dislocaciones y b módulo del vector de Burgers. Asumiendo un espaciado constante entre dislocaciones D , la ecuación anterior resulta

$$2\text{sen}\left(\frac{\pi}{6m}\right) = \frac{b}{D} \quad (2.12)$$

donde m representa el número de bordes de granos que rodea a la disclinación. Por ejemplo en la figura 2.6, la disclinación está rodeada por tres bordes de grano $m = 3$.

La energía total del conjunto formado por la disclinación y los bordes de granos que la rodean resulta

$$F = \frac{(s - mb/D)^2}{32\pi} K_0 R^2 + cR \quad (2.13)$$

Donde c es una constante, (para más detalles consulte la referencia [Tra03]).

De la ecuación anterior se obtiene una carga efectiva $s - mb/D$. Para un apantallado perfecto, $s = mb/D$, el término cuadrático en R se hace nulo y la divergencia de la energía resulta lineal con el tamaño del sistema.

De la ecuación anterior podemos observar una característica muy interesante sobre la formación de puntos triples, La relación entre el número de bordes de granos que forman el arreglo m y la separación D entre las dislocaciones que conforman cada borde de grano. Los puntos triples desempeñan un papel muy importante en la dinámica hacia el equilibrio, en etapas avanzadas de coarsening [G09].

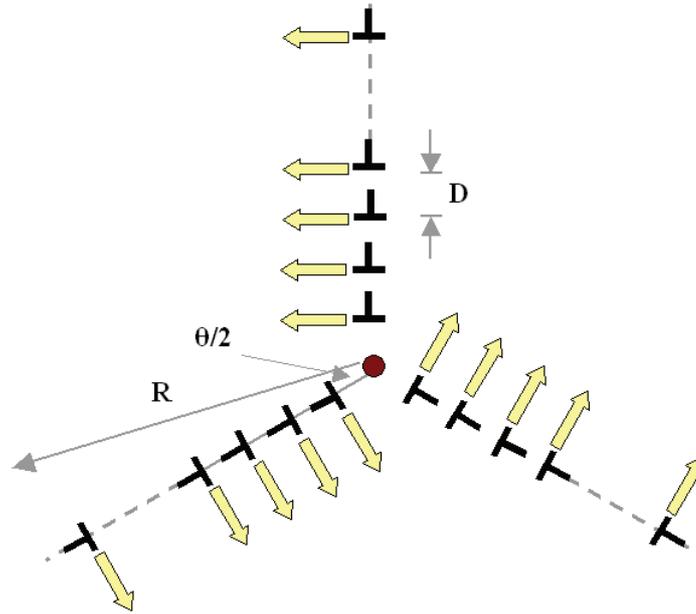


Figura 2.6: Punto triple. Una disclinación aislada presenta una energía de configuración prohibitivamente alta en un sistema plano. Por esta razón las disclinaciones aparecen apantalladas por líneas de dislocaciones conocidas como bordes de grano. En la figura se detallan las líneas de dislocaciones indicando su vector de Burgers con flechas amarillas. La distancia entre dislocaciones D depende del número de bordes de grano que rodean a la disclinación m . En la figura, R representa el tamaño del sistema y θ , el ángulo del borde de grano. Ver texto.

2.10. Nucleación y crecimiento y descomposición espinodal

El proceso de separación de fases puede ocurrir por dos mecanismos, nucleación y crecimiento y descomposición espinodal. En el proceso de nucleación y crecimiento, para que se produzca la transición de fase, las fluctuaciones necesitan formar una gota o dominio de baja simetría y con un tamaño superior al radio crítico para que fase se propague y crezca.

En el proceso de descomposición espinodal, el radio crítico decae a cero, cualquier fluctuación desestabiliza el sistema y crece exponencialmente en el tiempo [Bra02a].

Para definir los procesos de nucleación y crecimiento y descomposición espinodal utilizaremos como ejemplo un sistema binario de composición A y B.

La expresión para la energía libre para un sistema binario

$$F = \frac{\phi_A}{N_A} \ln(\phi_A) + \frac{(1-\phi_A)}{N_B} \ln(1-\phi_A) + \chi\phi_A(1-\phi_A) \quad (2.14)$$

En la cual, ϕ_A representa la fracción en volumen del componente A, si la condición $\phi_A + \phi_B = 1$ es aplicada. El parámetro χ , es el parámetro de inter-

acción de Flory-Huggins y N_A y N_B representan la cantidad de moléculas de cada especie.

La transición desde el estado desordenado al estado ordenado puede ocurrir a través de nucleación y crecimiento o por descomposición espinodal. A temperaturas superiores a la temperatura de orden-desorden T_{OD} , la energía libre del sistema presenta un solo mínimo como función de ϕ_A , representa un sistema en un estado desordenado. Cuando la temperatura desciende se produce la separación de fase y la energía libre tiene dos mínimos (modelo de Gibbs), ver figura 2.7. En esta situación pueden coexistir mezclas de diferentes composiciones. Para que esto ocurra el potencial químico debe ser igual en ambas mezclas. El potencial químico se define como la derivada de la energía libre F , respecto a la composición ϕ_A .

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial \phi_A} \quad (2.15)$$

De acuerdo con la expresión anterior, los puntos que verifican

$$\frac{\partial F}{\partial \phi_A} \Big|_{\phi_0} = 0 \quad (2.16)$$

son

$$\chi_{binodal} = \frac{-\ln(1 - \phi_A)}{N(1 - 2\phi_A)} \quad (2.17)$$

Donde $N = N_A + N_B$.

La ecuación anterior determina la curva binodal [Bra02a]. Dentro de esta zona, el sistema cambia de fase a través de un proceso de nucleación y crecimiento. En la región metaestable, se crean por fluctuaciones térmicas, gotas o dominios cuya composición representa un mínimo de la energía libre. Los dominios crecerán o decaerán dependiendo de su tamaño.

Existe un radio crítico, por encima del cual los dominios crecen creando regiones con la nueva fase de equilibrio. La formación de dichas gotas, se denomina nucleación.

La transición puede ocurrir también por descomposición espinodal. Esto ocurrirá cuando el sistema se encuentre dentro de la campana espinodal [Bra02a]. La curva espinodal se determina de acuerdo con la condición

$$\frac{\partial^2 F}{\partial^2 \phi_A} \Big|_{\phi_0} = 0 \quad (2.18)$$

para la energía libre presentada en la ecuación 2.14 obtenemos

$$\chi_{espinodal} = \frac{1}{2N\phi_A(1 - \phi_A)} \quad (2.19)$$

En la figura 2.7 se ilustra la transición de fase para una mezcla binaria.

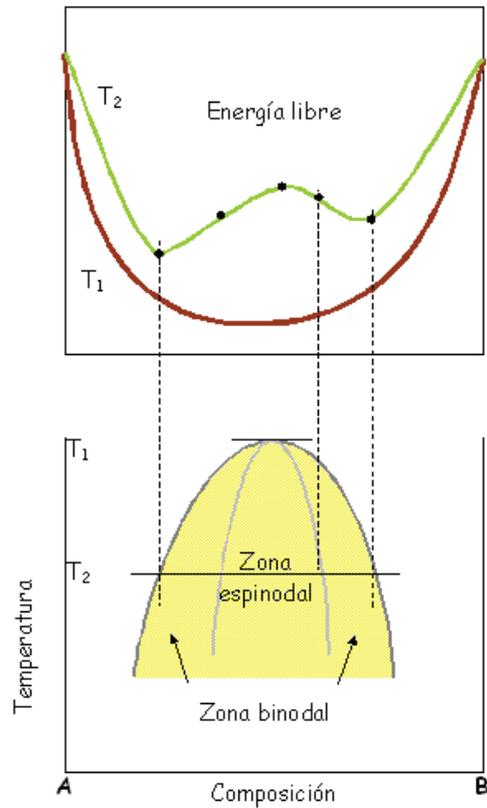


Figura 2.7: Nucleación y crecimiento y descomposición espinodal. La energía libre presenta un solo mínimo por encima de la temperatura crítica. El sistema se encuentra en un estado desordenado. Por debajo de la temperatura crítica, la energía presenta dos mínimos, se produce el proceso de separación de fases. En la figura inferior se indican las zonas binodales y espinodales.

2.11. Descomposición espinodal en copolímeros bloque

Los procesos de separación de fases en copolímeros son esencialmente los mismos que para mezclas binarias. La diferencia más notable es la presencia de un potencial de largo alcance, establecido por el tamaño de la molécula, que introduce una longitud característica y genera estructuras periódicas.

Esta etapa se caracteriza porque las fluctuaciones crecen en vez de decaer y por lo tanto no requiere una energía de activación en contraste con el proceso de nucleación y crecimiento.

Recordemos la expresión de la ecuación de Cahn-Hilliard para un copolímero dibloque

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta \phi} = \nabla^2(-\nabla^2 \phi - \tau \phi + g\phi^3) - \alpha(\phi - \bar{\phi}) \quad (2.20)$$

En la ecuación anterior el parámetro τ (temperatura reducida) regula la transición desde el estado desordenado al estado ordenado.

Para $\tau < 0$, el sistema se encuentra en un estado desordenado, cuando $\tau > 0$, las fluctuaciones son amplificadas, de acuerdo con la inestabilidad espinodal. Para analizar la dinámica inicial de la descomposición espinodal realizaremos un análisis lineal de la ecuación 2.20. Usando

$$\phi = \bar{\phi} + \delta \quad (2.21)$$

donde δ es una perturbación respecto del valor de equilibrio $\bar{\phi}$, obtenemos la aproximación lineal de la ecuación 2.20.

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} = \nabla^2(-\nabla^2 \delta - \tau \delta + g3 < \delta^2 >) - \alpha \delta \quad (2.22)$$

donde el término $3 < \delta^2 >$ es la contribución del término no lineal ϕ^4 del doble pozo.

Realizando la transformada de Fourier en la ecuación anterior

$$\delta(t, \vec{k}) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{x} \exp[i\vec{k} \cdot \vec{x}] \delta(t, \vec{x}) \quad (2.23)$$

La ecuación anterior resulta

$$\dot{\delta}(t, \vec{k}) = k^2(-\tau - k^2)\delta - \alpha \delta \quad (2.24)$$

Con $\tau < 0$, todos los modos que caracterizan la fluctuación son estables. Sin embargo para $\tau > 0$, algunos modos son inestables y crecen exponencialmente. Sea

$$\delta_k = \exp(mt) \quad (2.25)$$

reemplazando en la ecuación 2.24, resulta

$$m = k^2(-\tau - k^2) - \alpha \quad (2.26)$$

Donde m representa el factor de amplificación de cada modo, siendo positivo para algunos valores de k y negativos para otros. Esto determina el crecimiento o decaimiento de los diferentes modos de Fourier.

El máximo de amplificación se obtiene para

$$k_{max}^2 = \frac{\tau}{4} \quad (2.27)$$

por lo tanto

$$m = k_{max}^2(-\tau - k_{max}^2) - \alpha = -5 \frac{\tau^2}{16} - \alpha \quad (2.28)$$

Observar que el número de modos inestables crece con la reducción de la temperatura (aumento de τ). También se observa que para $\tau \sim 0$, existe una gran selectividad de modos y solo aquellos en la vecindad del k_{max} serán amplificadas.

El análisis lineal será válido hasta que la contribución de la parte no lineal sea comparable a los términos lineales.

$$(-\tau - k_{max}^2 - \frac{\alpha}{k_{max}}) = 3 < \delta^2 > \quad (2.29)$$

En la figura 2.8 se ilustra el factor de crecimiento de los distintos modos de Fourier que componen el sistema.

Aquellos modos fuera de la zona de inestabilidad ($m < 0$), decaerán exponencialmente, mientras que aquellos con ($m > 0$), serán amplificados.

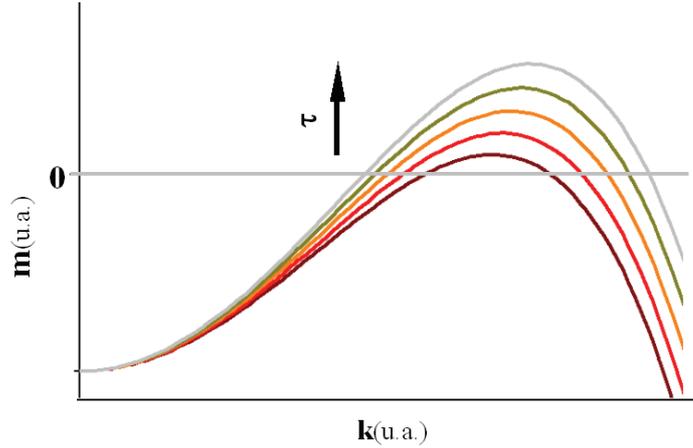


Figura 2.8: Representación del factor de amplificación de los distintos modos que conforman al sistema. La gráfica indica un valor creciente de τ .

2.12. Enfriamiento continuo en copolímeros bloque

Como se discutió en la sección anterior, el proceso de separación de fases se realiza a través de nucleación y crecimiento o por descomposición espinodal.

En la etapa inicial, la profundidad del tratamiento térmico y la historia térmica determinan la densidad de defectos y el tamaño de los dominios del sistema formado. Posteriormente el sistema evoluciona por interacción y aniquilación de defectos, mediante un proceso llamado coarsening [G09].

En esta sección se detalla el estudio realizado mediante simulación numérica, sobre un sistema de copolímero modelado con la teoría de Ginzburg-Landau, para diferentes velocidades de enfriamiento.

En el modelo de Otha-Kawasaki detallado en el capítulo 1, el parámetro τ , representa el parámetro crítico, relacionado con la temperatura.

En este estudio se simuló un descenso lineal de temperatura de la forma

$$\tau(t) = (V_q)t + \tau_0 \quad (2.30)$$

Donde V_q representa la velocidad de enfriamiento y τ_0 el valor crítico espinodal.

Mediante simulación numérica se estudió la formación de patrones hexagonales de copolímeros para diferentes velocidades de enfriamiento. Para la simulación se empleó el algoritmo CDS [G09].

Se simuló el sistema con un grillado de 1024×1024 , con $\Delta x = 1$, $\Delta t = 0.01$ y condiciones de borde periódicas. Para el copolímero se utilizó $g = 1$, $\alpha = 1$ y $\bar{\phi} = 0.1$ la estructura de equilibrio en bulk corresponde a una formación BCC de esferas, en el sistema 2D estudiado, corresponde a un arreglo hexagonal.

La condición inicial correspondió a una fluctuación aleatoria en el parámetro de orden.

Las velocidades de enfriamiento se eligieron en un rango donde el tamaño del dominio final no sea menor que el tamaño de red de la fase hexagonal y no mayor a $1/4$ del tamaño del dominio simulado, para evitar errores asociados a las condiciones de borde.

En la figura 2.9 se ilustra la evolución temporal de $\langle \phi^2 \rangle$, donde podemos observar la evolución temprana del sistema mediante el proceso de descomposición espinodal. En la figura también se grafica la evolución temporal de $\langle \phi^2 \rangle$, predicha por la aproximación lineal descrita en la sección anterior.

Es interesante notar la fuerte similitud entre ambos valores para tiempos menores que el tiempo de Zurek t_z .

En la figura se ha señalado el tiempo de Zurek t_z . El tiempo de Zurek se asocia en este sistema con el tiempo que dura la descomposición espinodal, de acuerdo con la aproximación lineal detallada en la sección anterior.

En la figura 2.10, se ilustra la evolución temporal del sistema de copolímeros con simetría hexagonal.

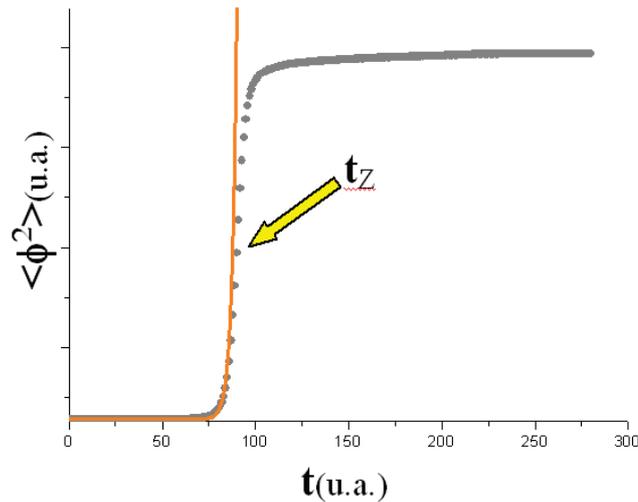


Figura 2.9: Gráfica de $\langle \phi^2 \rangle$, donde se observa una etapa inicial de crecimiento exponencial relacionada con el proceso de descomposición espinodal, seguido de una saturación producida por la acción de los términos no lineales. Los puntos grises corresponden al sistema simulado. La línea naranja representa la aproximación lineal. Se indica el tiempo de Zurek.

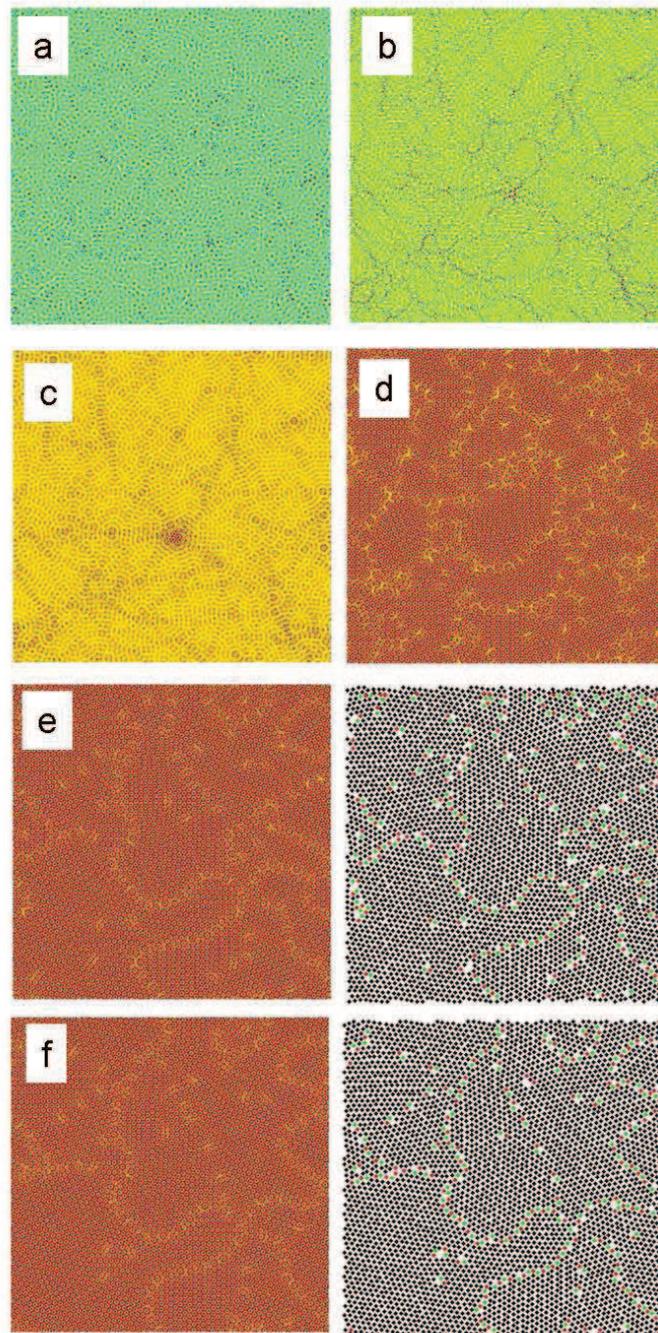


Figura 2.10: Evolución temporal del proceso de separación de fase espinodal en un patrón hexagonal de copolímeros dibloque. Partiendo desde un estado desordenado, el sistema evoluciona mediante el proceso de descomposición espinodal y posteriormente mediante el proceso de coarsening. Los tiempos graficados **a**=0, **b**=50, **c**=70, **d**=90, **e**=500, **f**=1000. A la derecha de los graficos e y f se identifican los defectos presentes en el sistema. En verde se indican las diclinaciones negativas y en rojo las positivas.

Resulta útil analizar la evolución temporal mediante el factor de estructura, el cual definimos como

$$S(k) = \langle \phi(\vec{k})\phi(\vec{k})^* \rangle \quad (2.31)$$

Donde $\langle \rangle$ representa el valor promedio radial para cada valor de $|\vec{k}|$.

En la figura 2.11 se grafica la evolución temporal del factor de estructura. Se observa un pico centrado en el valor $k = k_{max} = \frac{1}{2}\sqrt{\tau}$, correspondiente al valor máximo predicho en la teoría de descomposición espinodal, (ver ecuación 2.27).

Los picos ubicados en $\sqrt{3}k_{max}$ y $\sqrt{4}k_{max}$, $\sqrt{7}k_{max}$ caracterizan la estructura hexagonal y han sido observados experimentalmente en sistemas de copolímeros dibloque en fase hexagonal.

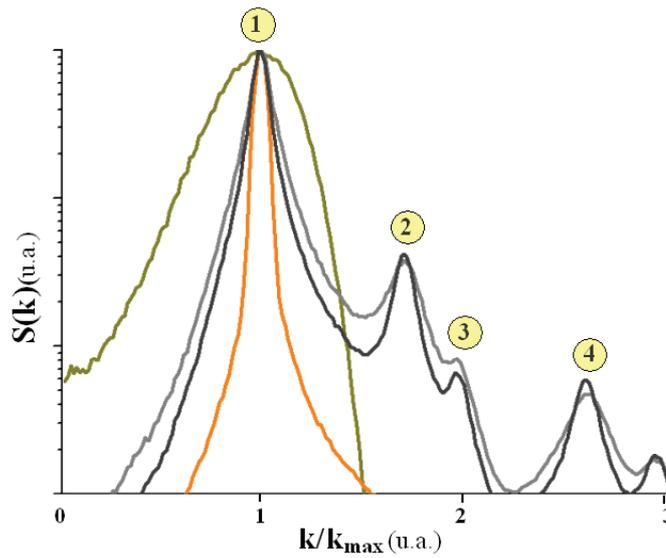


Figura 2.11: Factor de estructura obtenido para un sistema de copolímero dibloque con simetría hexagonal. La evolución temporal muestra un marcado crecimiento de los modos de Fourier predichos por la teoría de descomposición espinodal. A tiempos avanzados se observa claramente la formación de cuatro picos ubicados en k_{max} , $\sqrt{3}k_{max}$, $\sqrt{4}k_{max}$ y $\sqrt{7}k_{max}$, marcados con los puntos amarillos 1, 2, 3 y 4 respectivamente. La línea verde corresponde al tiempo $t=10$, la línea naranja al tiempo $t=50$, la línea gris $t=90$ y la línea negra $t=200$.

El tamaño de los dominios que componen el sistema se calculó a través de la longitud de correlación orientacional ξ_6 [GÓ9].

Para calcular dicha magnitud, primeramente se extrajo la posición de los centros de las esferas.

A continuación se realizó una tringulación de Delaunay, obteniéndose la orientación de cada celda que compone la red hexagonal, (ver figura 2.12).

El sistema se caracterizó a través del parámetro orientacional $\psi_6 = \exp(6i\theta(\vec{r}))$, donde $\theta(\vec{r})$ representa la orientación local de la red, ver figura 2.13.

Del análisis de la función de correlación orientacional se observa que la misma decae exponencialmente con la distancia, entonces, se calculó ξ_6 , la longitud

de correlación orientacional ajustando la función de correlación orientacional promediada para distintos ángulos $g_6(r) = \langle \psi_6(\vec{0})\psi_6(\vec{r}) \rangle$ con la expresión

$$g_6(r) \sim \exp(-r/\xi_6) \quad (2.32)$$

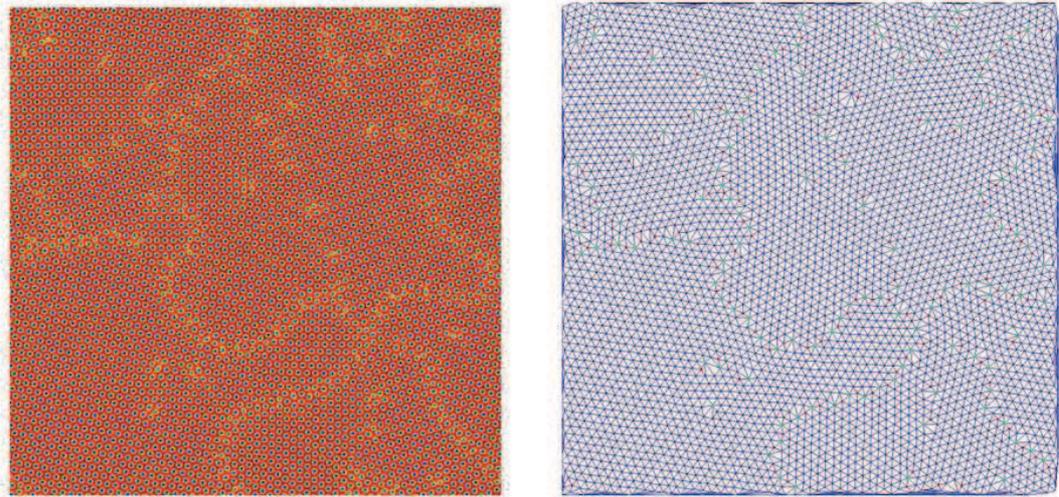


Figura 2.12: La triangulación de Delaunay permite identificar los puntos cuyos vecinos difieren de seis. En patrones con simetría hexagonal, los puntos con cinco vecinos se llaman disclinaciones positivas y con siete disclinaciones negativas. En la gráfica, las disclinaciones positivas se muestran en rojo y las negativas en verde. Observe la formación de bordes de grano que decoran los dominios con diferentes orientaciones.

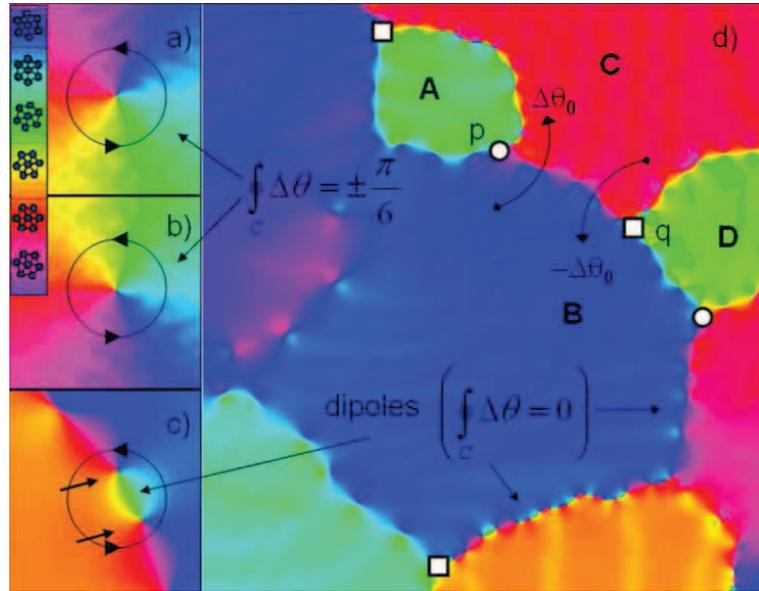


Figura 2.13: Representación del campo de orientación $\theta(\vec{r})$. Obsérvese las distintas clases de defectos presentes en un sistema hexagonal. El mapa de color de las orientaciones se indica en el extremo superior izquierdo. Los inset a, b y c ilustran la ruptura orientacional producida por disclinaciones positivas, negativas y disclinaciones. Los puntos triples indicados con cuadrados y círculos, se detallan en el texto.

2.13. Resultados y discusión

En la etapa inicial de la descomposición espinodal, cercana al tiempo cero, el parámetro de orden se caracteriza como una superposición de modos de alta temperatura de diferente amplitud orientación y longitud de onda.

La fuerte selectividad en modos k , generada por la descomposición espinodal, restringe los valores de los modos a un entorno reducido del valor $k_{max} = \frac{1}{2}\sqrt{\tau}$, en un breve periodo de tiempo luego de iniciada la descomposición espinodal.

Contrariamente a la intuición física, la superposición de modos con k constante y amplitudes, fase y direcciones aleatorias, no resulta en una distribución del tipo speckle, sino que exhiben una red de fluctuaciones definidas, conocidas con el nombre de Scarlets [VG09]. Las etapas incipientes del proceso pueden observarse en la figura 2.10, en los inset a y b. La formación de Scarlets se observa claramente.

Como consecuencia de la amplificación continua del parámetro de orden, a medida que transcurre el tiempo, los términos no lineales, adquieren una importancia relativa y la dinámica no-lineal comienza a tener peso en la evolución. Sin embargo debido a la presencia de scarlets, el efecto de las no linealidades no es homogéneo. Aunque hay una continua amplificación del valor del parámetro de orden en todo el sistema, este se amplifica en mayor medida sobre los scarlets.

Este proceso de "nucleación", en el régimen de descomposición espinodal se describe detalladamente en [VG09].

El crecimiento exponencial del parámetro de orden ocurre hasta la saturación producida por los efectos no-lineales.

En este momento los dominios coherentes formados inicialmente sobre los scarlets propagan rápidamente sobre el sistema con perfecto orden traslacional y orientacional.

Identificamos el tiempo que dura el proceso de descomposición espinodal, de acuerdo con la expresión $(-\tau - k_{max}^2 - \frac{\alpha}{k_{max}}) \approx 3 \langle \phi^2 \rangle$, es decir el tiempo en que las contribuciones no lineales cobran un papel preponderante en el proceso de separación de fase.

Este tiempo se asocia con el tiempo de Zurek, descrito en la sección 2, que refería al tiempo donde el sistema se "congela", determinando una longitud de correlación característica para los dominios que presenta el sistema inmediatamente posterior a la transición de fase.

Se midió el tiempo de Zurek para diferentes velocidades de enfriamiento. Los resultados se ilustran en la figura 2.14. Las mediciones corresponden a un promedio sobre 10 sistemas simulados con diferentes condiciones iniciales, para cada valor de velocidad.

El ajuste de los datos se realizó con una ley de potencia entre la velocidad de enfriamiento V_q y el tiempo de Zurek t_z medido. Concretamente del ajuste se obtuvo $t_z = V_q^{-0,44 \pm 0,01}$. La temperatura de Zurek τ_z , se midió de manera análoga. La temperatura de Zurek se asocia con el valor de temperatura en la cual finaliza la etapa lineal.

Los resultados se ilustran en la figura 2.14, donde se observa que τ_z escala con la velocidad de enfriamiento de acuerdo con $\tau_z = V_q^{0,55 \pm 0,01}$.

En el panel e de la figura 2.10, se ilustra la forma final del sistema al tiempo t_z . Se aprecia claramente los dominios con diferentes orientaciones que conforman el sistema. El tamaño promedio de dichos dominios se calculó con la longitud de correlación orientacional ξ_6 . Los resultados se ilustran en la figura 2.15. Se obtuvo una relación de ley de potencia entre la velocidad de enfriamiento y la longitud promedio de los dominios, $\xi_6 = V_q^{-0,34 \pm 0,02}$.

En sistemas hexagonales de copolímeros se han determinado los exponentes críticos para la longitud de correlación $\xi_6 \sim (\frac{T-T_C}{T_C})^{-2/3}$ y el tiempo de relajación $\tau \sim (\frac{T-T_C}{T_C})^{-1}$ [VHA+05].

entonces el modelo de Kibble-Zurek predice para dichos valores, $\xi \sim V_q^{-\nu/(1+\mu)} \sim V_q^{-1/3}$, en excelente acuerdo con el valor obtenido numéricamente.

La longitud de correlación orientacional representa el valor promedio del tamaño de los dominios en el sistema. Los dominios se caracterizan por presentar una orientación muy uniforme dentro de los mismos, donde los defectos se encuentran confinados en los bordes de grano que separan los dominios con diferentes orientaciones, entonces las disclinaciones libres son fuertemente apantalladas por un arreglo de bordes de grano en buen acuerdo con las predicciones teóricas.

En una red hexagonal, las disclinaciones libres conforman los puntos triples. La densidad de disclinaciones libres se midió para diferentes velocidades de enfriamiento.

Dado que en la mayoría de los defectos se encuentran en arreglos lineales a lo largo de los bordes de grano, en un sistema caracterizado por dominios de longitud promedio ξ , el número de defectos N_d se espera inversamente proporcional

a dicha longitud $N_d \sim \xi^{-1}$ [LZ97].

Concretamente se obtuvo una relación con la velocidad de enfriamiento $N_d = V_q^{0.31 \pm 0.02}$.

Los resultados se ilustran en la figura 2.15, en excelente acuerdo entre con los resultados obtenidos $\xi_6 \sim V_q^{-1/3}$ y $N_d \sim V_q^{1/3}$.

Como parte final de la discusión es importante remarcar las diferencias y semejanzas entre la teoría de Kibble-Zurek y el proceso de descomposición espinodal.

El mecanismo de Kibble-Zurek utiliza argumentos de escala para sistemas en equilibrio. El proceso de descomposición espinodal describe un proceso fuera del equilibrio. Sin embargo los exponentes predichos teóricamente concuerdan satisfactoriamente con los determinados numéricamente en este trabajo. Resultados similares se han obtenido en sistemas similares como ser sistemas modelados por la ecuación de Swift-Hohenberg [GM03] y en sistemas experimentales de Bénard-Marangoni [H.B00].

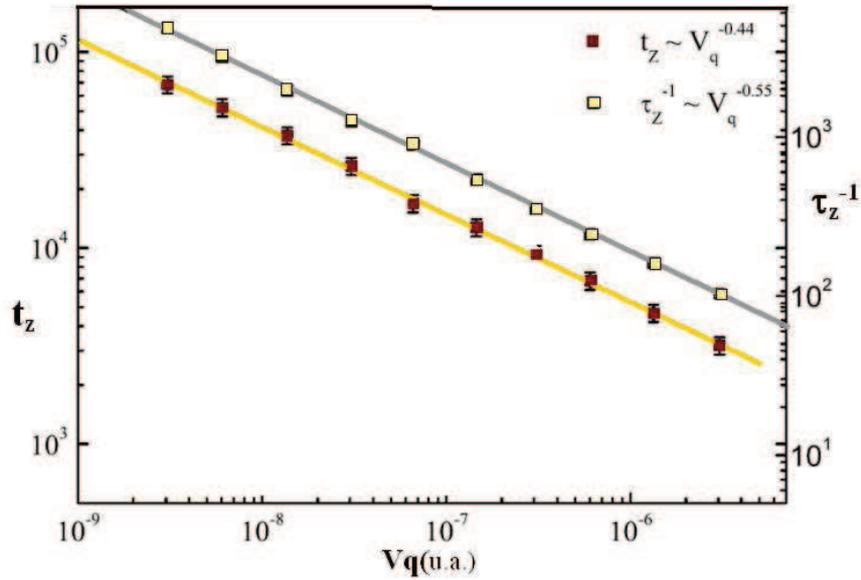


Figura 2.14: Tiempo de Zurek t_Z vs. velocidad de enfriamiento V_q . Sobre el margen derecho se indica la temperatura correspondiente a cada valor de velocidad.

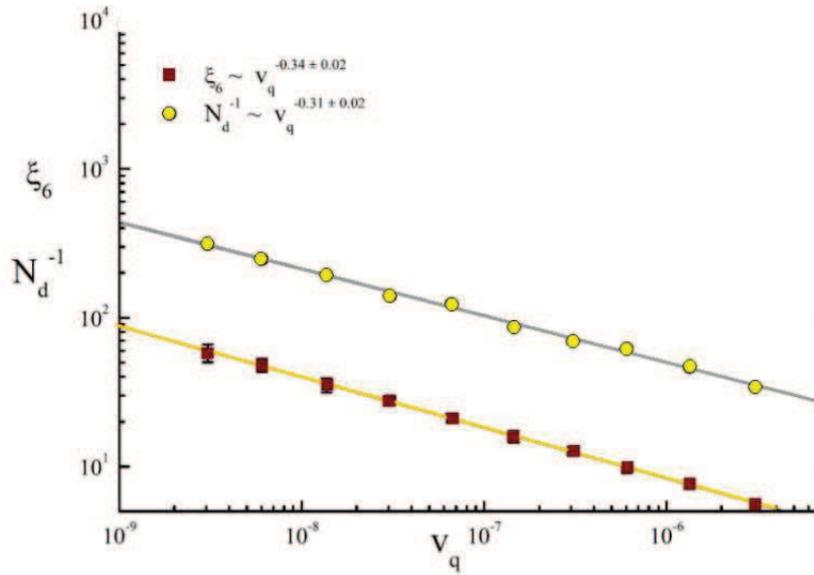


Figura 2.15: Longitud de correlación ξ_6 vs. velocidad de enfriamiento V_q . Inversa de la densidad de defectos N_d vs. velocidad de enfriamiento.

2.14. Conclusión

En este capítulo se estudió la formación de defectos durante una transición de fase para diferentes velocidades de enfriamiento.

El sistema estudiado corresponde a un copolímero modelado bajo la teoría de Ginzburg-Landau. Mediante simulación numérica se estudió la formación de defectos en un sistema de fase hexagonal, para diferentes velocidades de enfriamiento.

Partiendo desde un estado homogéneo por encima de la temperatura crítica se analizó la dinámica de descomposición espinodal.

Los resultados obtenidos se comparan con las predicciones desarrolladas por Kibble y Zurek.

En este caso asociamos el tiempo de Zurek al tiempo donde la aproximación lineal deja de ser válida.

El sistema formado durante este periodo se caracteriza por presentar dominios donde la orientación de la red hexagonal es uniforme, separados por bordes de grano.

El tamaño promedio de dichos dominios caracterizados con la longitud de correlación orientacional ξ_6 , se asocia con la longitud de correlación predicha por Kibble-Zurek.

En excelente acuerdo con la teoría, la relación entre la velocidad de enfriamiento y la longitud de correlación orientacional responde a una ley de potencia donde $\xi_6 \sim V_q^{-1/3}$.

El número de disclinaciones libres está directamente relacionada con el número de puntos triples formados en el sistema luego de la transición de fase.

CAPÍTULO 2. DINÁMICA DE ENFRIAMIENTO CONTINUO EN COPOLÍMEROS BLOQUE42

Mediante un simple argumento geométrico se puede predecir una relación inversamente proporcional entre el número de defectos y la longitud promedio de los dominios.

En este caso se obtuvo $N_d \sim V_q^{1/3}$, con lo cual se comprueba la relación entre la cantidad de disclinaciones libres presentes en el sistema y la longitud de los dominios. $N_d \sim \xi_6^{-1}$.

Los resultados anteriores tienen una gran importancia a nivel teórico y práctico.

A nivel teórico los copolímeros han demostrado ser candidatos ideales para testear teorías de formación de defectos como por ejemplo los modelos de transición de fase mediados por defectos, KTHNY y XY .[You79], [NH79] .

A nivel práctico o tecnológico, el control de defectos por medio de un tratamiento térmico es de fácil implementación. Los resultados muestran un gran potencial para la fabricación de films con estructura hexagonal con grandes regiones libres de defectos, mediante un adecuado tratamiento térmico.

Capítulo 3

Dinámica de defectos en sistemas hexagonales de copolímeros.

3.1. Introducción

Una gran variedad de sistemas exhiben una modulación periódica en su formación. Por ejemplo, celdas de convección de Rayleigh-Bénard [H.B00], Bénard-Marangoni [Pea58], patrones de solidificación [Vic89], sistemas químicos dominados por procesos de reacción-difusión [QO91], en dunas de arena [MUS95], óptica no lineal [AKNS73], sistemas granulares [PBU98], de copolímeros [VHA⁺05], biológicos [Mur89], etc. Dichos sistemas muestran una característica común en la formación de patrones periódicos.

En particular, un sistema de Rayleigh-Bénard consiste en una fina capa de fluido confinada entre dos placas sujeta a un gradiente de temperatura ∇T , donde el parámetro de control es el número de Rayleigh R . Para un número bajo de Rayleigh, el calor se transfiere desde la placa inferior a la superior por conducción. Para un cierto valor crítico de R , el fluido experimenta un fenómeno de convección. En este caso, el movimiento del fluido forma un patrón de rollos con una longitud de onda característica k , formándose en el líquido, un patrón de con simetría esméctica (rolls) con una bien definida longitud de onda.

Cuando un patrón se forma fuera del equilibrio, es decir, con una longitud de onda que no corresponde con el valor óptimo, diferentes inestabilidades aparacen sobre él para modular y corregir la longitud de onda.

Los primeros trabajos teóricos y experimentales en el estudio de las inestabilidades producidas en sistemas convectivos de Rayleigh-Bénard, fueron realizados por Busse, quien identificó una zona en el espacio de R y q en el la cual el sistema permanece estable, zona que recibe el nombre de balón de Busse [H.B00]. La formación de inestabilidades también sucede en sistemas con simetría triangular o hexagonal, en los cuales y de manera análoga a lo que sucede en sistemas con simetría esméctica, difentes inestabilidades aparecen fuera del equilibrio.

En este capítulo se estudian los diferentes procesos que experimenta un sistema hexagonal de copolímeros fuera del equilibrio.

De manera similar a los sistemas de Rayleigh-Bénard, aquí encontramos mecanismos de re-equilibración equivalentes y donde los defectos topológicos juegan un papel fundamental.

Se observa que los defectos topológicos también intervienen en la reconversión del vector de onda de un sistema fuera del equilibrio. En la segunda parte de este capítulo se estudia la dinámica de defectos bajo la acción de un campo externo que induce una deformación del patrón hexagonal.

3.2. Inestabilidades en sistemas de copolímeros. Motivación

Una de las técnicas desarrolladas para ordenar y alinear films de copolímero en fase de lamelas es la aplicación de un campo de corte [Doi96].

La aplicación de un campo de corte, brinda una buena respuesta en cuanto se alcanza un alto orden orientacional. Sin embargo la técnica tiene un defecto, la compresión del patrón de lamelas genera la aparición de inestabilidades que causan una deformación sobre el patrón de lamelas.

Esto ha motivado un gran número de estudios, teóricos y experimentales, sobre la generación de inestabilidades en sistemas de copolímeros en fase de lamelas. Un excelente trabajo puede consultarse en la referencia [Doi96].

En patrones con simetría hexagonal, una técnica similar se aplica para ordenar la estructura hexagonal [APM07].

Sin embargo las inestabilidades en estructuras hexagonales en sistemas de copolímeros no han sido exploradas.

En esta sección se estudia la formación de inestabilidades en una estructura hexagonal de copolímeros, mediante simulación numérica.

Primeramente se realiza un breve resumen de las inestabilidades de Eckhaus y Zig-Zag [Eck65]. Para su descripción se ejemplifica sobre un sistema de lamelas.

Posteriormente se analizan las inestabilidades sobre un sistema hexagonal.

En la parte final de esta sección se determinan las diferentes zonas de estabilidad e inestabilidad en un sistema de copolímeros dibloque modelados bajo la teoría de Ginzburg-Landau. La formación y evolución temporal de las inestabilidades se estudia con simulación numérica.

3.3. Inestabilidad de Eckhaus y Zig-Zag

En esta sección se describen las inestabilidades de Eckhaus y Zig-Zag. [Eck65],[LK87].

Por simplicidad primeramente se definen las inestabilidades sobre un sistema de lamelas. Posteriormente se analizan las inestabilidades sobre sistemas hexagonales.

3.4. Inestabilidades en patrones lamelares

Cuando se aplica una perturbación sobre el valor óptimo del vector de onda de las lamelas, crecen y propagan inestabilidades sobre el sistema que modifican el vector de onda desde el valor modificado hacia el valor óptimo.

Recordemos la ecuación de Cahn-Hilliard para un sistema de copolímeros

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta \phi} = \nabla^2 (-\nabla^2 \phi - \tau \phi + g \phi^3) - \alpha(\phi - \bar{\phi}) \quad (3.1)$$

La solución para una estructura de lamelas es

$$\phi(\vec{x}, t) = [A(x, y, t)e^{ik_c x} + c.c.] + \mathcal{O}(\epsilon) \quad (3.2)$$

donde hemos considerado un sistema de lamelas bidimensional orientado perpendicular al eje x. Con un valor del vector de onda

$$k_c = \alpha^{1/4} \quad (3.3)$$

La amplitud A es una función compleja que varía suavemente respecto de las coordenadas espaciales y temporales.

Reemplazando en la ecuación 3.1 obtenemos

$$\frac{\partial A}{\partial t} = \epsilon A + (\partial_x - (\frac{i}{2k_c})\partial_y^2)^2 A - |A|^2 A \quad (3.4)$$

Con

$$\epsilon = (\tau - 2k_c^2)/k_c^2 \quad (3.5)$$

parámetro que mide la distancia desde el valor crítico $\tau_c = 2k_c^2$.

La ecuación anterior se obtiene por perturbación y expandiendo respecto de $\epsilon^{1/2}$, la ecuación de Cahn-Hilliard.

La ecuación 3.4 es idéntica a la ecuación de Swift-Hohenberg [CH93] para describir la convección de Rayleigh-Bénard y se conoce con el nombre de ecuación de amplitud.

Una solución de la ecuación de amplitud para $\epsilon > 0$, puede expresarse como

$$A_k(x) = a_k e^{ikx} \quad (3.6)$$

con amplitud

$$a_k = (\epsilon - k^2)^{1/2} \quad (3.7)$$

La ecuación anterior representa un sistema de lamelas con un vector de onda distinto al vector óptimo, la variación respecto al valor óptimo se cuantifica con el valor k .

Calculemos la estabilidad lineal de la ecuación anterior, introduciendo una pequeña perturbación $\delta A(\vec{x}, t)$ [CH93] sobre la solución expresada en la ecuación 3.6

$$A(\vec{x}, t) = A_k(\vec{x}) + \delta A(\vec{x}, t) \quad (3.8)$$

Donde la perturbación es de la forma

$$\delta A(\vec{x}, t) = e^{ikx} [\delta a_+(t)e^{i\vec{Q}\cdot\vec{x}} + \delta a_-(t)e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{x}}] \quad (3.9)$$

Sustituyendo en la ecuación 3.4 y linealizando respecto de los parámetros δa_{\pm} , obtenemos

$$\partial_t \delta a_+ = -(p^2 + U_+) \delta a_+ - p^2 \delta a_- \quad (3.10)$$

$$\partial_t \delta a_- = -(p^2 \delta a_+ - (p^2 + U_-) \delta a_-) \quad (3.11)$$

con $p^2 = \epsilon - k^2$, y $U_{\pm} = [(k \pm Q_x)^2 + \frac{Q_y^2}{2k_0}] - k^2$.

La razón de crecimiento $\sigma_k(\vec{Q})$ de los distintos modos de la perturbación resulta

$$\delta a_{\pm} \sim e^{(\sigma_k(Q)t)} \quad (3.12)$$

donde

$$\sigma_k(Q) = -p^2 - \frac{1}{2}(U_+ + U_-) \pm [p^4 + \frac{1}{4}(U_+ - U_-)^2]^{1/2} \quad (3.13)$$

Los modos con $\sigma(Q) < 0$, decaen exponencialmente en el tiempo. Estos modos son estables. La región del plano ϵ, k donde se cumple la condición $\sigma(Q) < 0$, se denomina balón de estabilidad de Busse [CH93].

Dentro de esta región, el sistema permanece estable bajo perturbaciones.

La curva de neutralidad N es

$$k_N^2 = \epsilon \quad (3.14)$$

La curva de neutralidad se obtiene de igualar a cero la amplitud A_k dada en la ecuación 3.6. Esto significa que fuera de la curva de neutralidad, la amplitud de la lamela decae a cero, es decir las perturbaciones sobre el vector de onda destruyen la estructura lamelar.

Las inestabilidades de Eckhaus, corresponden a inestabilidades en la dirección longitudinal $\vec{Q} = Q\vec{x}$, [Eck65]. Ver figura 3.2

Las inestabilidades de Eckhaus aparecen en la zona delimitada por la curva

$$k_E^2 = \frac{1}{3}k_N^2 = \frac{\epsilon}{3} \quad k > 0 \quad (3.15)$$

Dentro de la zona de inestabilidad de Eckhaus, $k > k_E$, el modo que crece más rápidamente es

$$Q_{max} = \frac{3}{4}(k^2 - \frac{\epsilon}{3})(\epsilon + k^2)k^{-2} \quad (3.16)$$

con una velocidad de crecimiento de

$$\sigma_k(Q_{max}) = \frac{9}{4}(k^2 - \frac{\epsilon}{3})^2 k^{-2} \quad (3.17)$$

La inestabilidad de Zig-Zag, [LK87] corresponde a una modulación transversal al vector de onda Ver figura 3.2.

La condición que delimita las inestabilidades de Zig-Zag es

$$k_Z = 0 \quad (3.18)$$

con $\vec{Q} = Q\vec{y}$. En este caso, el modo de mayor crecimiento es

$$Q_{max}^2 = 2k_0|k| \quad (3.19)$$

con una razón de crecimiento

$$\sigma_k(Q_{max}) = 3k^2 \quad k < 0 \quad (3.20)$$

El balón de estabilidad y las zonas de inestabilidad se ilustran en la figura 3.1.

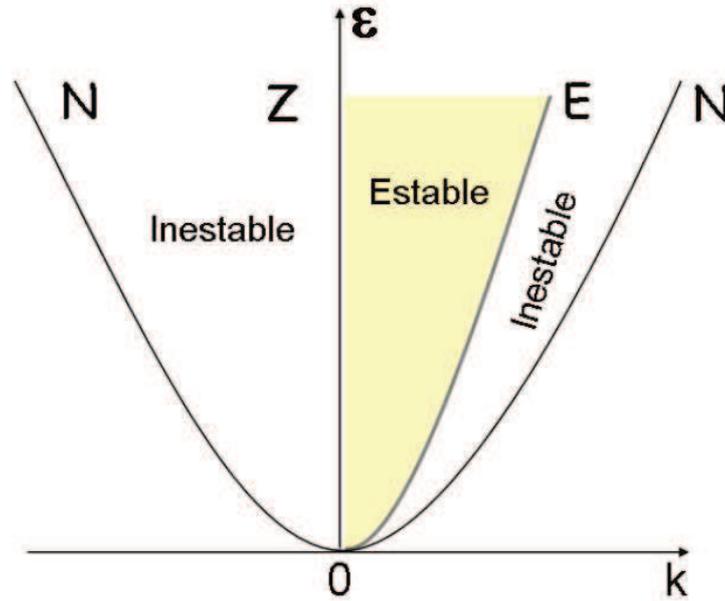


Figura 3.1: Límites de estabilidad para un sistema de lamelas. Se grafica el parámetro de control reducido ε vs. la desviación del vector de onda desde el valor crítico k . Las abreviaturas corresponden a N neutral, Z zig-zag, E Eckhaus

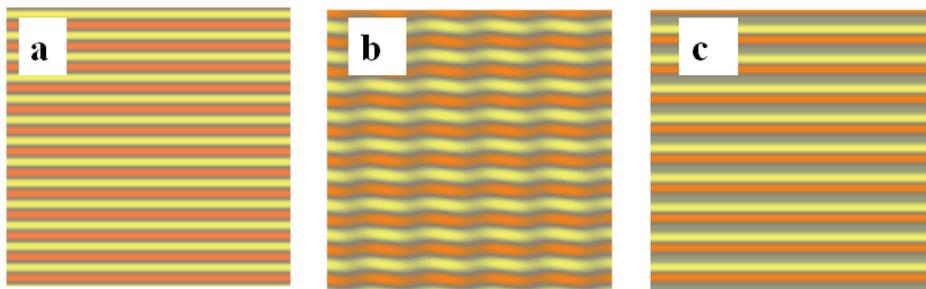


Figura 3.2: Inestabilidades de Eckhaus y Zig-Zag. a-Patrón inicial libre de inestabilidades. b-Inestabilidad de Zig-Zag. c-Inestabilidad de Eckhaus.

La limitación del análisis anterior se encuentra en que solo permite analizar las inestabilidades para una dirección definida, en este caso en la dirección x.

Un análisis más completo se realiza con el método de dinámica de fases [ST94]. El método de dinámica de fases se utiliza en la siguiente sección para analizar las perturbaciones sobre un sistema hexagonal.

3.5. Inestabilidades en patrones hexagonales

Un patrón hexagonal se describe como la superposición de tres modos con una orientación relativa entre ellos de $2\pi/3$, que cumplen con la condición de resonancia $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3 = 0$. De manera similar a la sección anterior, la ecuación de amplitud para la formación de un patrón hexagonal es [ST94]

$$\frac{\partial A_1}{\partial t} = \epsilon A_1 + (\vec{n}_1 \cdot \nabla)^2 A_1 + \alpha_0 \bar{A}_2 \bar{A}_3 - \gamma(|A_2|^2 + |A_3|^2)A_1 + |A_1^2|A_1^2 \quad (3.21)$$

Donde A_1 representa la amplitud del modo 1. De igual manera para los restantes modos A_2 y A_3 .

El valor de los parámetro γ , α_0 , ϵ , los definiremos en la próxima sección adaptandolos para describir un sistema de copolímeros en fase hexagonal.

Consideremos una solución de las ecuaciones anteriores con un vector de onda k ligeramente distinto al valor óptimo k_c .

$$A_i = \hat{A}_i e^{i\vec{q}_i \cdot \vec{r}} \quad (3.22)$$

con $\vec{q}_i = \vec{k}_i - \vec{k}_c$, la perturbación sobre el vector de onda y $\hat{A}_1 = \hat{A}_2 = \hat{A}_3 = H \neq 0$ la amplitud de los modos.

La estabilidad de esta solución es determinada considerando una perturbación de la forma

$$A_i = H e^{iq_i \cdot x_i} (1 + r_i + i\phi_i) \quad (3.23)$$

donde r_i y ϕ_i , son la amplitud y la fase de la perturbación.

Reemplazando en la ecuación 3.21 y linealizando respecto de los valores r_i y ϕ_i , obtenemos

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial t} = \partial_1^2 \phi_1 + 2q\partial_1 \phi_1 - \alpha_0 H (\phi_2 + \phi_3 - \phi_1) \quad (3.24)$$

Donde se uso la notación $\partial_i = \vec{n}_i \cdot \nabla$, de manera similar se obtienen las ecuaciones para los restantes ϕ_i , r_i .

La ecuación puede manipularse adecuadamente para transformarse en dos ecuaciones difusivas, para la parte transversal y longitudinal de la fase. La fase se reescribe como

$$\vec{\phi} = (-(\phi_2 + \phi_3), \frac{1}{\sqrt{3}}, (\phi_2 - \phi_3)) \quad (3.25)$$

Con lo cual se obtiene

$$\partial_t \vec{\phi}_l = D_{\parallel} \nabla^2 \vec{\phi}_l \quad (3.26)$$

$$\partial_t \vec{\phi}_t = D_{\perp} \nabla^2 \vec{\phi}_t \quad (3.27)$$

La deducción explícita se encuentra en la referencia [ST94]. Donde D_{\parallel} y D_{\perp} representa a los coeficientes de difusión y $\vec{\phi}_l, \vec{\phi}_t$, la parte longitudinal y transversal de la fase respectivamente.

La expresión de cada coeficiente es

$$D_{\perp} = \frac{1}{4} - \frac{q^2}{2u} \quad (3.28)$$

$$D_{\parallel} = \frac{3}{4} - \frac{q^2(4u + v)}{2uv} \quad (3.29)$$

con

$$u = H^2(1 - \gamma) + \alpha_0 \quad (3.30)$$

$$v = 2H^2(1 + 2\gamma) - \alpha_0 \quad (3.31)$$

El análisis lineal muestra que el sistema es estable bajo perturbaciones de la fase cuando $D_{\perp} > 0$ y $D_{\parallel} > 0$. La zona delimitada por $D_{\perp} > 0$ y $D_{\parallel} > 0$, corresponde a la zona de estabilidad denominada balón de Busse. Dentro de esta zona el sistema es estable bajo perturbaciones o modificaciones del vector de onda.

La curva $D_{\perp} = 0$, delimita la zona donde el sistema es inestable. En esta zona aparecen inestabilidades del tipo Zig-Zag, que desestabilizan el sistema.

La curva $D_{\parallel} = 0$ representa la zona de inestabilidad del tipo Eckhaus.

Un análisis similar puede realizarse sobre las perturbaciones en amplitud r_i , obteniéndose la condición de inestabilidad en amplitud. La zona está delimitada por la condición $u = 0$. La curva delimita la zona donde el patrón hexagonal es inestable, la perturbación sobre el vector de onda produce la transición del sistema hexagonal al sistema desordenado.

En la siguiente sección identificaremos las zonas antes descritas para un sistema de copolímeros modelado bajo la teoría de Ginzburg-Landau.

3.6. Inestabilidades en patrones hexagonales de copolímero bloque

Las regiones de inestabilidad, presentadas en la sección anterior, pueden reescribirse para un sistema de copolímeros bloque con simetría hexagonal modelada con la teoría de Ginzburg-Landau. En este caso se utiliza la notación K para indicar la perturbación del vector de onda respecto del valor óptimo k_c y τ como parámetro crítico. En la figura 3.3 se ilustran las diferentes regiones de estabilidad en el plano K, τ .

La línea que delimita el balón de estabilidad (zona I) corresponde a la expresión

$$K^2 = \frac{1}{4(1 + 2\gamma)} \left[1 + 4\mu + 8\mu\gamma - \frac{[-\gamma - 2 + (1 + 2\gamma)\sqrt{24\mu(1 + \gamma) + 1}]^2}{9(1 + \gamma)^2} \right] \quad (3.32)$$

Donde $\mu = 3[\tau - 3\bar{\phi}^2 - 2\sqrt{\alpha}]/[36\bar{\phi}]$ y $\gamma = 2\mu$

La estructura será inestable sobre la línea (zona IV)

$$K^2 = \frac{[\tau - 3\bar{\phi} - 2]}{12[\bar{\phi}]^2} + \frac{1}{4(1 + 2\gamma)} \quad (3.33)$$

Esta línea representa la transición hacia el estado desordenado.

Por otro lado, la zona delimitada entre ambas líneas se divide en dos partes, con la expresión

$$\tau^* = \frac{3}{8} \frac{3\gamma + 1 + \sqrt{2}(\gamma + 1)^{3/2}}{(1 + 2\gamma)(\gamma - 1)^2} [3\bar{\phi}]^2 + 3\bar{\phi}^2 + 2\sqrt{\alpha} \quad (3.34)$$

Aquí, las inestabilidades que se producen sobre el sistema son las inestabilidades de Eckhaus y Zig-Zag. Las primeras producen una alteración del patrón y la formación espontánea de defectos topológicos (zona II), mientras que las segundas desestabilizan el sistema produciendo una transición hacia un patrón de lamelas (zona III).

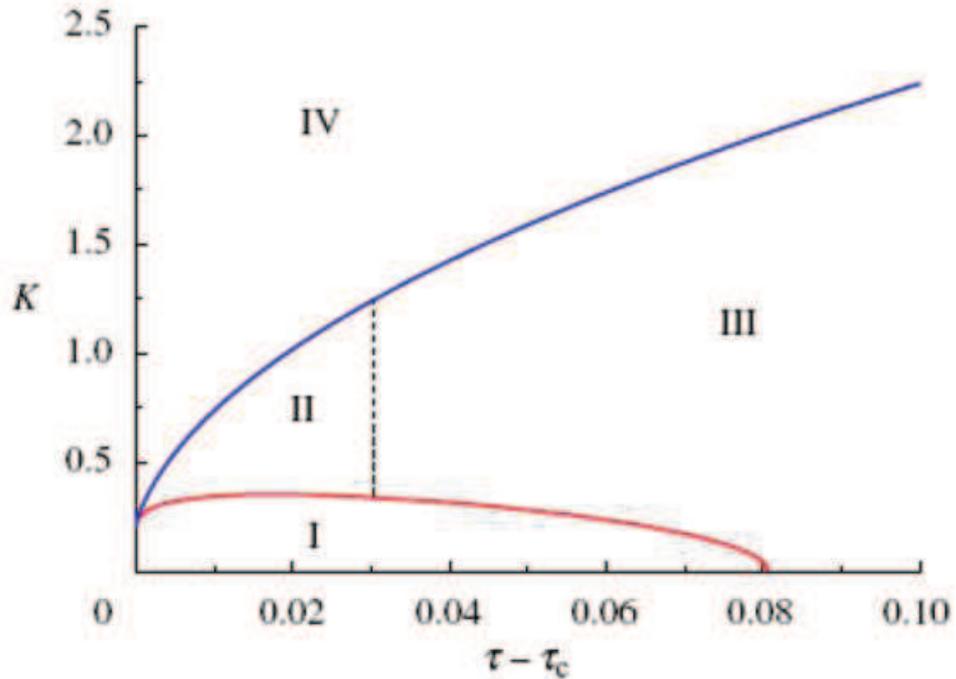


Figura 3.3: Región de estabilidad. La zona I representa el balón de estabilidad. En dicha región el patrón hexagonal permanece estable para pequeñas perturbaciones en su vector de onda. La zona II delimita la región donde el sistema experimenta inestabilidades, que reconstruyen el patrón con un vector de onda óptimo a través de la creación de defectos. La zona III presenta inestabilidades que destruyen la simetría hexagonal, y conforman un nuevo sistema con estructura lamelar y un vector de onda óptimo. En la zona IV, el patrón hexagonal es completamente inestable y decae al estado desordenado.

Las formación de inestabilidades se estudió mediante simulación numérica, explorando las diferentes regiones de estabilidad e inestabilidad.

3.7. Simulación numérica

Se utilizó el método CDS [G09] para resolver numéricamente la ecuación de Cahn-Hilliard para describir la evolución temporal del sistema de copolímeros modelado bajo la teoría de Ginzburg-Landau.

Se simuló el sistema con un grillado de 1024×1024 , con $\Delta x = 1$, $\Delta t = 0.01$ y condiciones de borde periódicas.

Para el copolímero se utilizó $g = 1$, $\alpha = 1$ y $\bar{\phi} = 0.1$. La estructura de equilibrio en bulk corresponde a una formación BCC de esferas. En el sistema 2D estudiado, corresponde a un arreglo hexagonal.

Las condiciones iniciales fueron generadas mediante diferentes patrones hexagonales con vectores de onda diferentes al vector de onda óptimo k_c .

3.8. Resultados

Para analizar la evolución temporal del patrón hexagonal inicial, se determinó el factor de estructura $S(k)$ del sistema en distintas etapas de la evolución temporal.

El factor de estructura permite diferenciar claramente las modificaciones sobre el valor del vector de onda y la transición entre diferentes estructuras.

Las simulaciones realizadas sobre una región comprendida por el valor $K = 0.1$, y $(\tau - \tau_c) = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$, mostraron la estabilidad de la configuración hexagonal inicial.

En esta región el sistema se encuentra dentro del balón de estabilidad, zona I.

Las simulaciones realizadas en la región $(\tau - \tau_c) = 0.02$, $K = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ (zona II), mostraron la formación de inestabilidades del tipo Eckhaus, las cuales inducen sobre el sistema la formación de defectos. Los defectos propagan modificando la estructura inicial y el vector de onda al valor óptimo. En la figura 3.4, se ilustra el proceso de formación de defectos para los valores $K = 0.5$ y $\tau - \tau_c = 0.02$. En la figura 3.5, se ilustra para el mismo sistema el factor de estructura de la configuración inicial y la configuración final. Se observa claramente la modificación del valor del vector de onda, producido por las inestabilidades que propagan sobre el sistema induciendo la formación de defectos.

La zona (III), se estudió para los valores $\tau - \tau_c = 0.06$ y $K = 0.5, 0.6, 0.7, 1, 1.1, 1.3$. En esta zona las inestabilidades del tipo Zig-Zag desestabilizan el sistema hexagonal produciendo una transición hacia el estado de lamelas. En la figura 3.5, se ilustra el factor de estructura para la configuración inicial y final de un sistema con $K = 0.6$ y $\tau - \tau_c = 0.06$.

Puede observarse la modificación del pico principal, relacionado con el valor del vector de onda principal, y los picos secundarios, que caracterizan la estructura. En este caso se observa la transición desde el estado hexagonal al estado de lamelas.

Las zona IV, se estudió para los valores $\tau - \tau_c = 0.04$ y $K = 1.5, 1.6, 2.2, 1$. En todos los casos el sistema mostró una transición desde el estado hexagonal

inicial hacia el estado desordenado.

Resultados similares se han sido observados experimentalmente en celdas convectivas en sistemas de Bénard-Marangoni. [ST94],[SS04].

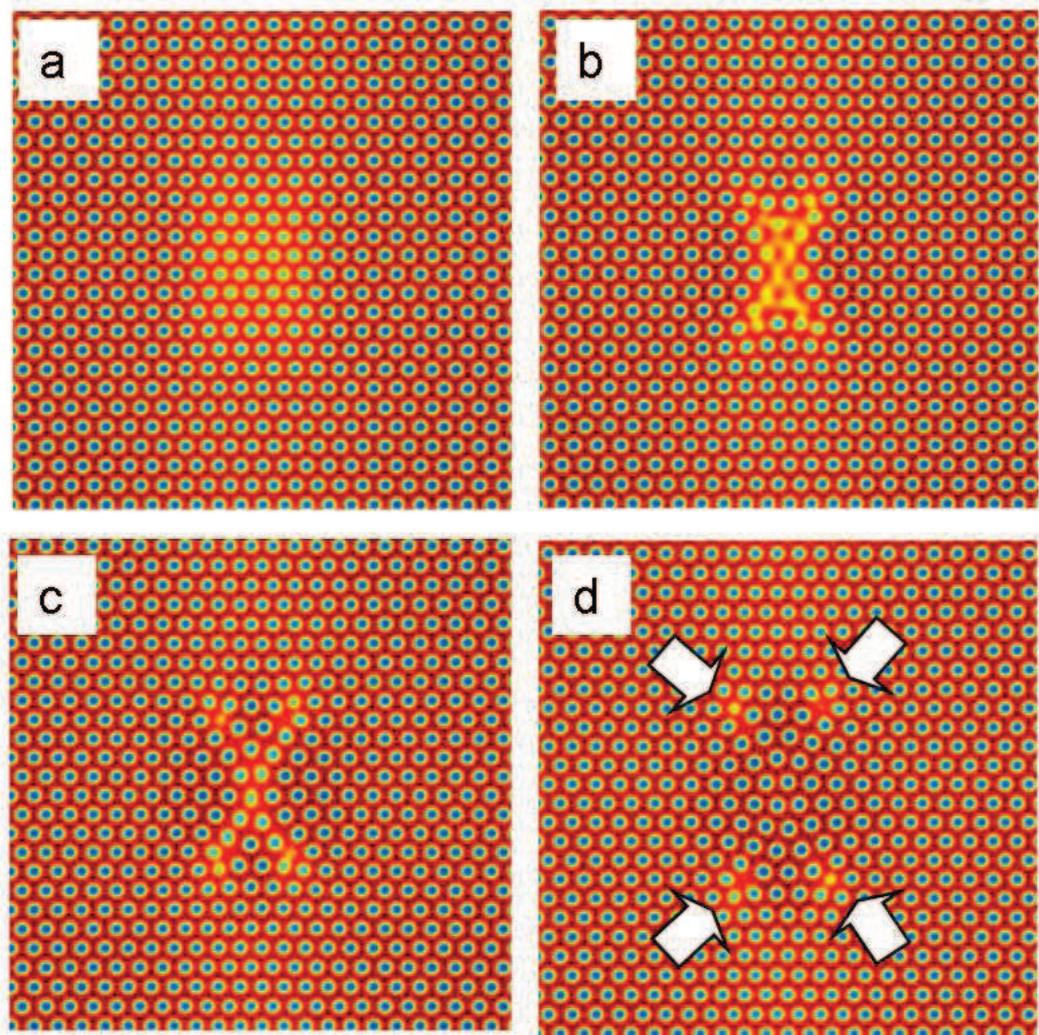


Figura 3.4: Partiendo desde un sistema hexagonal con una perturbación del vector de onda, correspondiente a la zona II de inestabilidad, se dejó evolucionar el sistema hexagonal. Como resultado se ilustra la aparición de pares de dislocaciones que transforman el patrón en un nuevo patrón con un vector de onda óptimo. Note la conservación de la carga topológica.

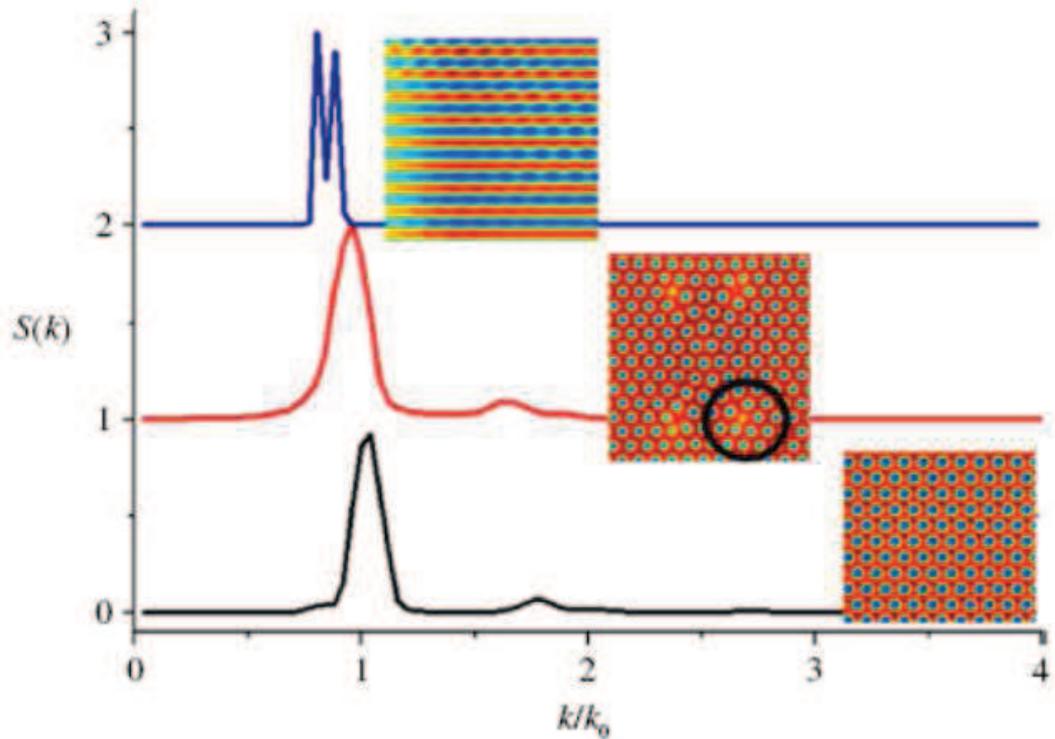


Figura 3.5: Representación de la evolución temporal del sistema a través del factor de estructura. En la imagen superior se ilustra el patrón final de lamelas (inestabilidad correspondiente a la zona III). En la imagen central se ilustra el proceso de nucleación de pares de dislocaciones (zona II). La imagen inferior muestra el patrón hexagonal inicial. Observe la corrección del valor del vector de onda y la modificación de los picos característicos que identifican la estructura hexagonal y lamelar.

3.9. Dinámica de defectos bajo deformación. Motivación

La dinámica de dislocaciones bajo un campo externo de deformaciones, es una herramienta potencial en el control de defectos sobre un sistema en el cual se desea obtener un patrón perfectamente ordenado. La aplicación de una deformación controlada permitiría dirigir el movimiento de los defectos, agrupándolos y generando zonas perfectamente ordenadas.

por esta razón resulta fundamental conocer la respuesta de los defectos a la deformación aplicada en el sistema.

En esta sección se detalla primeramente la dinámica de dislocaciones en sistemas esmécticos y a continuación la dinámica de dislocaciones en sistemas hexagonales.

Se detallan los resultados obtenidos mediante simulación numérica de la dinámica de dislocaciones para un sistema de copolímeros en fase hexagonal modelado bajo la teoría de Ginzburg-Landau.

3.10. Dinámica de dislocaciones en fase esméctica bajo deformación.

La microestructura de una fase condensada y la distribución de defectos topológicos determinan la respuesta mecánica, de transporte y termodinámicas de las configuraciones fuera del equilibrio [TC86]. En el caso de un sistema de lamelas, las dislocaciones juegan un rol importante en el proceso de selección de longitudes características.

Una dislocación aislada en un sistema de lamelas divide el patrón en dos regiones. En cada región la longitud de onda es distinta. Vease figura 3.6.

Dividamos la región que contiene la dislocación en dos partes A y B, donde, la región A contiene una lamela extra introducida por el defecto. A cada región le asignaremos un vector de onda de magnitud k_A y k_B , respectivamente con $k_A > k_B$.

Recordemos que los sistemas convectivos de Rayleigh-Bénard como los sistemas de copolímeros se caracterizan por la formación de un patrón con una longitud de onda perfectamente definida que denominamos k_c .

Si el patrón lamelar donde está contenido el defecto tiene un vector de onda distinto al óptimo ($k_c - k$), con k la perturbación sobre el valor óptimo, el movimiento del defecto dependerá de la magnitud de la perturbación k .

Si la magnitud se encuentra comprendida entre $k_A < k - k_c < k_B$, el defecto no se moverá [AG90].

Cuando el vector de onda se encuentra fuera de dicho intervalo una fuerza, denominada fuerza de Peach-Kohler [AG90] actuará sobre el defecto; el cual comenzará a moverse.

El movimiento de los defectos tiene como objetivo reestablecer el valor óptimo del vector de onda que ha sufrido una perturbación.

Si $k_c - k < k_B$, el defecto se moverá sobre el sector B, a fin de adecuar el vector de onda del patrón. Por otro lado si $k_c - k > k_A$, el defecto se moverá sobre el sector A, removiendo la lamela extra y modificando el vector de onda.

El movimiento de dislocaciones en dirección perpendicular al vector de Burgers, se denomina movimiento Climb. El movimiento en dirección paralela al vector de Burgers se denomina Glide. El movimiento Glide no introduce una variación sobre la longitud de onda del patrón de lamelas [AG90] y en general, es el que menor energía de activación requiere para moverse.

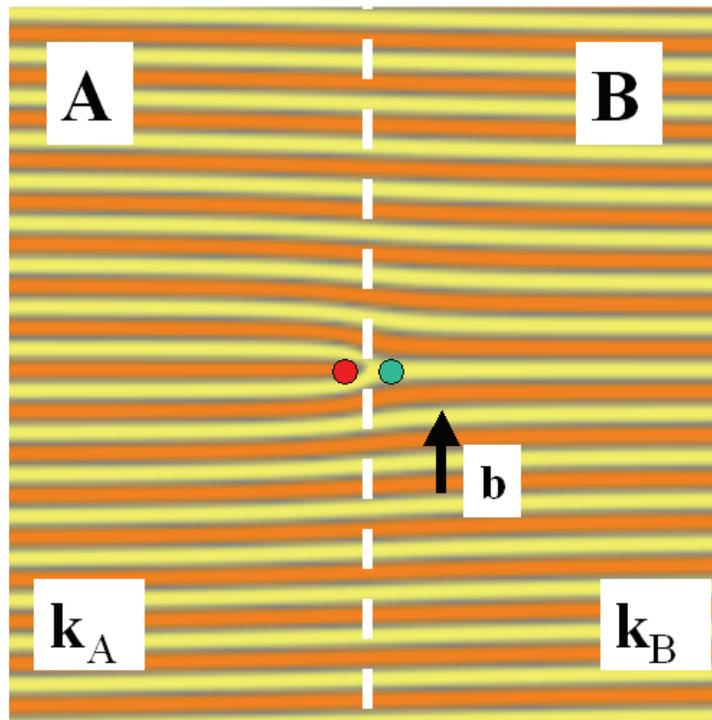


Figura 3.6: Dislocación en fase esméctica. Una dislocación se compone de un defecto $+1/2$ indicado con el punto rojo y un defecto $-1/2$ indicado con el punto verde. El vector de Burgers que caracteriza la dislocación se indica con la letra b . El patrón esméctico se ha dividido en la región A y B para indicar la diferencia de longitud de onda, en ambos lados. La zona A presenta un vector de onda k_A y la zona B un vector de onda k_B .

3.11. Dinámica de dislocaciones en fase hexagonal bajo deformación.

En un sistema con simetría hexagonal, los defectos más comunes son las dislocaciones formadas por un punto del patrón con cinco vecinos (disclinación positiva) y un punto con siete vecinos (disclinación negativa), separados por una distancia de red. De manera análoga a las dislocaciones en fase esméctica, las dislocaciones en fase hexagonales se caracterizan a través de un vector de Burgers. En la figura 3.7 se ilustra una dislocación en fase hexagonal.

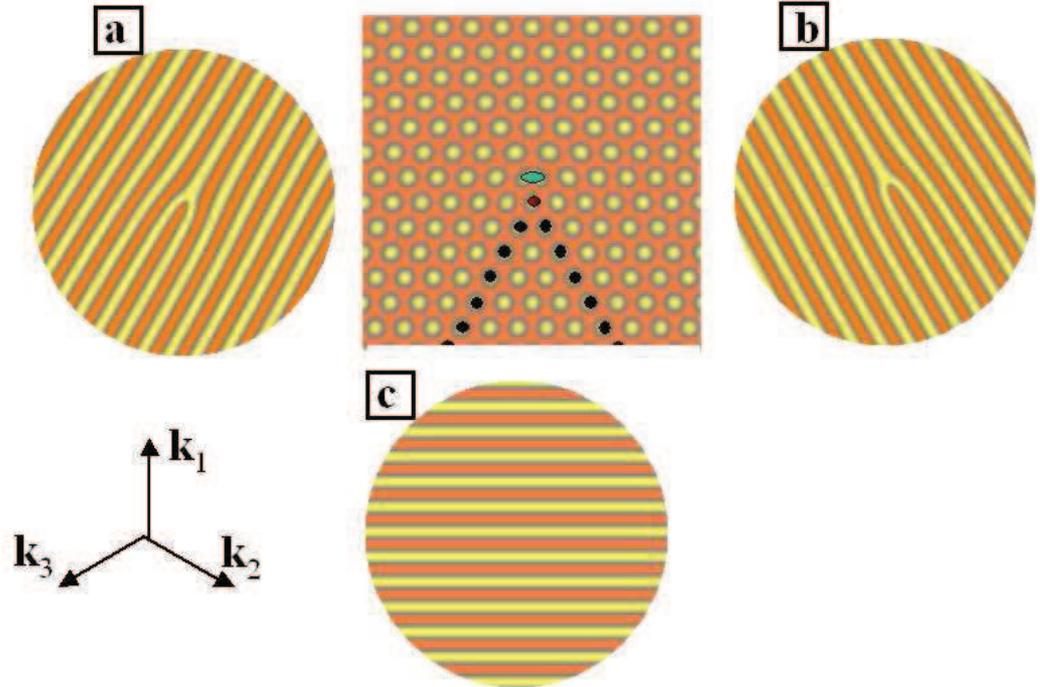


Figura 3.7: Dislocación en un sistema hexagonal. El par de disclinaciones positivas y negativas que conforman al defecto se indican con los puntos rojos y verdes respectivamente. Los puntos negros indican las líneas extras introducidas en el sistema. El patrón hexagonal ha sido dividido en sus tres modos. Como se observa, la formación de una dislocación en una fase hexagonal corresponde a la suma de dos dislocaciones sobre dos de sus modos. Se indican los vectores de cada modo k_1 , k_2 , k_3 .

Una dislocación en un sistema hexagonal puede expresarse también como la suma de dos dislocaciones sobre dos de sus modos. Recordemos que un patrón hexagonal se obtiene como la suma de tres vectores de onda que distan $2/3\pi$, entre ellos. En este caso utilizaremos la notación k_1 , k_2 , k_3 para referirnos a los vectores $(0, 1)$, $(-\sqrt{3}/2, -1/2)$ y $(\sqrt{3}/2, -1/2)$.

En la figura 3.7 se muestra la descomposición del patrón hexagonal en sus tres modos.

El movimiento de las dislocaciones en un sistema hexagonal bajo una deformación aplicada responde a la combinación dos fuerzas de Peach-Kohler que actúan sobre las dislocaciones de cada modo.

De manera análoga a la nomenclatura utilizada en sistemas esmécticos, cuando el movimiento de la disclinación es perpendicular al vector de Burgers, el movimiento se denomina Climb. Cuando es paralelo recibe el nombre de Glide.

El movimiento de Climb requiere de creación y aniquilación de elementos de la red hexagonal, mientras que el movimiento Glide , solo una reestructura-

ción, por esta razón el movimiento Glide predomina sobre el movimiento Climb [Eck65]. El proceso se describe detalladamente en la referencia [DW84], mediante procesos llamados T1 y T2.

Tsimring [Tsi95] ha realizado un estudio teórico y simulación numérica de la dinámica de dislocaciones inmersas en un patrón hexagonal fuera del equilibrio modelados con la ecuación de amplitud.

Para simplificar el problema Tsimring asume una velocidad constante del defecto.

En el patrón hexagonal formado por los vectores k_1, k_2, k_3 , (ver figura 3.7), la deformación de cada modo se nota con las letras K_1, K_2, K_3 , la velocidad y dirección de movimiento del defecto respecto del vector k_1 , se denota con V y ψ respectivamente.

Después de un árduo trabajo algebraico y numérico, Tsimring obtiene un conjunto de ecuaciones algebraicas no lineales que relacionan la deformación introducida en el sistema K_1, K_2, K_3 , la magnitud de la velocidad del defecto V , y el ángulo de desplazamiento ψ

$$\frac{5}{2}V \ln(w_1 V) + V \ln(w_2 V) \cos(2\psi) = -2K_2 \operatorname{sen}(\psi - \frac{3}{2}\pi) + 2K_3 \operatorname{sen}(\psi + \frac{2}{3}\pi) \quad (3.35)$$

$$V \ln(w_3 V) \operatorname{sen}(2\psi) = 2K_2 \cos(\psi - \frac{2}{3}\pi) - 2K_3 \cos(\psi + \frac{2}{3}\pi) \quad (3.36)$$

con $w_1 = 1,24, w_2 = 1,14, w_3 = 2,00$

Los cálculos numéricos realizados para la obtención de las ecuaciones anteriores se realizaron para valores particulares de la ecuación de amplitud [Tsi95]. Por esta razón las ecuaciones anteriores no pueden ser utilizadas para ajustar los valores obtenidos en las simulaciones realizadas sobre sistemas de copolímeros. Podemos sin embargo inferir el comportamiento de los defectos bajo determinadas condiciones. Por ejemplo, podemos ver que para $K_2 \approx K_3$, obtenemos $\psi = 0$, es decir el defecto se moverá con dirección paralela al vector libre de defectos k_1 .

Trabajos experimentales han sido realizados en celdas convectivas de Benard-Marangoni, corroborando las predicciones anteriores, pero observando una variación en la celeridad de los defectos durante su movimiento. En concreto Semwogerere [ST94],[SS04] describe los procesos involucrados en el movimiento de los defectos como colapso de celdas y mitosis de celdas. Un proceso similar hemos observado en la dinámica de defectos en sistemas de copolímeros con simetría hexagonal, el cual discutiremos en la siguiente sección.

3.12. Dinámica de dislocaciones en fase hexagonal en copolímeros dibloque. Simulación numérica.

Se utilizó el método CDS para resolver numéricamente la ecuación de Cahn-Hilliard para describir la evolución temporal del sistema de copolímeros modelado bajo la teoría de Ginzburg-Landau.

Se simuló el sistema con un grillado de 1024×1024 , con $\Delta x = 1$, $\Delta t = 0.01$ y condiciones de borde periódicas. Se utilizaron los mismos parámetros detallados en la sección 7 de este capítulo

La condición inicial se trataba de un patrón hexagonal con una dislocación en el centro del sistema. La dinámica de los defectos se estudiaron para diferentes magnitudes y direcciones de la deformación aplicada sobre el sistema.

La magnitud de la deformación se eligió en un intervalo con un valor mínimo debajo del cual la dinámica del defecto era extremadamente lenta, con tiempos de simulación excesivos, y un valor máximo por encima del cual la deformación introducida provocaba inestabilidades en el sistema simulado.

Mediante triangulación de Delaunay, se localizó la posición del defecto y se midió la posición a intervalos regulares de tiempo.

3.13. Resultados y discusión

Partiendo desde un sistema hexagonal con una dislocación se estudió la evolución temporal para diferentes compresiones aplicadas sobre el sistema.

Cuando la perturbación se aplicó de igual manera sobre los modos k_2 y k_3 , las dislocaciones se movieron en dirección paralela al vector k_1 , en concordancia con la teoría, a este movimiento lo denominamos Climb. La magnitud de la deformación se nota con K .

La velocidad del defecto v se midió para diferentes magnitudes de la deformación K . En la figura 3.8 se detallan los resultados obtenidos.

El movimiento en el mismo sentido del vector k_1 , se realiza en a través de la creación de nuevos elementos en la red hexagonal, utilizando la misma notación que la utilizada en la referencia [ST94], el proceso se denomina mitosis.

La secuencia es la siguiente: el punto rodeado por siete vecinos, se divide en dos puntos, un punto se encuentra rodeado por seis vecinos y el otro por cinco. La presencia del punto con cinco vecinos conlleva a que el punto inmediatamente superior contenga siete vecinos. Posteriormente este punto con siete vecinos repetirá la secuencia anterior, provocando el movimiento ascendente del defecto.

En la figura 3.9 panel (b), se muestra este proceso.

Cuando la deformación produce un movimiento descendente, en sentido opuesto al vector k_1 , el proceso se realiza mediante la eliminación de elementos de red.

La secuencia es la siguiente: el punto rodeado por cinco vecinos, colapsa dejando el punto inferior a el rodeado por cinco vecinos. El proceso se repite nuevamente sobre este punto, resultando en el movimiento del defecto en dirección descendente.

En la figura 3.9 panel (a), se muestra este proceso. Este proceso a sido observado en sistemas de Benard-Marangoni donde recibe el nombre de colapso de celda.

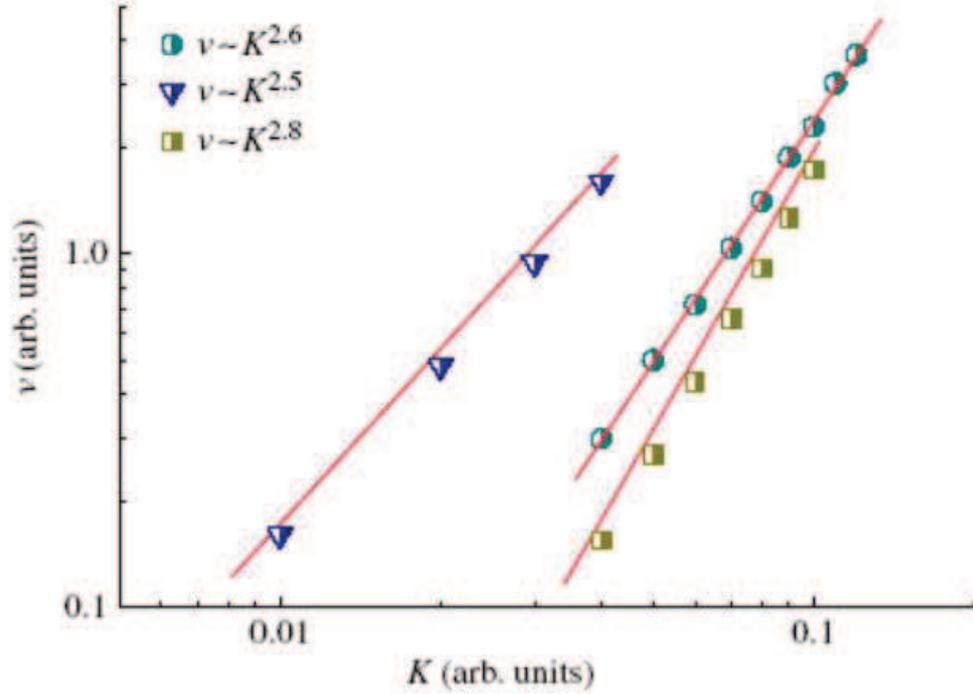


Figura 3.8: Velocidad del defecto vs. deformación. El movimiento Glide se representa con puntos triangulares. El movimiento Climb descendente corresponde a los puntos circulares y los puntos cuadrados representa el movimiento Climb ascendente. Observese la diferencia de velocidad entre el movimiento Climb ascendente y descendente.

La creación de dominios de la red hexagonal (mitosis), demanda un tiempo mayor al tiempo de eliminación (colapso). Por esta razón la velocidad de los defectos resulta mayor en la dirección descendente. Aquí se encontró que tanto el movimiento de Climb como el de Glide siguen una ley de potencia con la deformación. Para el caso del movimiento Climb descendente se obtuvo

$$v = K^{2,6 \pm 0,1} \quad (3.37)$$

Para el movimiento Climb ascendente

$$v = K^{2,8 \pm 0,1} \quad (3.38)$$

Puede apreciarse que la velocidad en la dirección descendente es la mayor. Cuando la compresión o perturbación se aplica de manera opuesta sobre los vectores de onda k_2 y k_3 , el resultado es el movimiento del defecto en la dirección perpendicular al vector k_1 , (Glide).

El movimiento Glide solo requiere de la reordenación de los elementos de red (ver figura 3.9 panel c), por esta razón el movimiento resulta más rápido

que el movimiento Climb. En este caso, los resultados arrojaron también una relación de ley de potencia entre la velocidad del defecto v y la magnitud de la deformación K para el movimiento Glide

$$v = K^{2,5 \pm 0,1} \quad (3.39)$$

Esto concuerda perfectamente con la dinámica de dislocaciones estudiada en sistemas afines. Por ejemplo en el modelo de Swinft-Hohenberg, la velocidad de Climb resulta proporcional a $K^{3/2}$ [CH93], por otro lado, para simetrías hexagonales, cuadradas, o dodecagonal, modeladas bajo la dinámica de Lifshitz-Petrich, la relación entre la velocidad de Climb y la deformación resulta en exponentes menores $v \sim K$ [TC86], a los observados aquí.

Experimentalmente, se ha establecido una relación entre la velocidad v de los defectos presentes en diferentes metales y la deformación o tensión aplicada K , $v \sim K^m$, Donde m se encuentra en el rango de 1-5 para metales puros [AG90].

En todos los casos la relación entre velocidad y deformación presenta una ley de potencia, cuyo exponente depende del sistema considerado.

En este sentido la universalidad del proceso concuerda perfectamente con los resultados obtenidos.

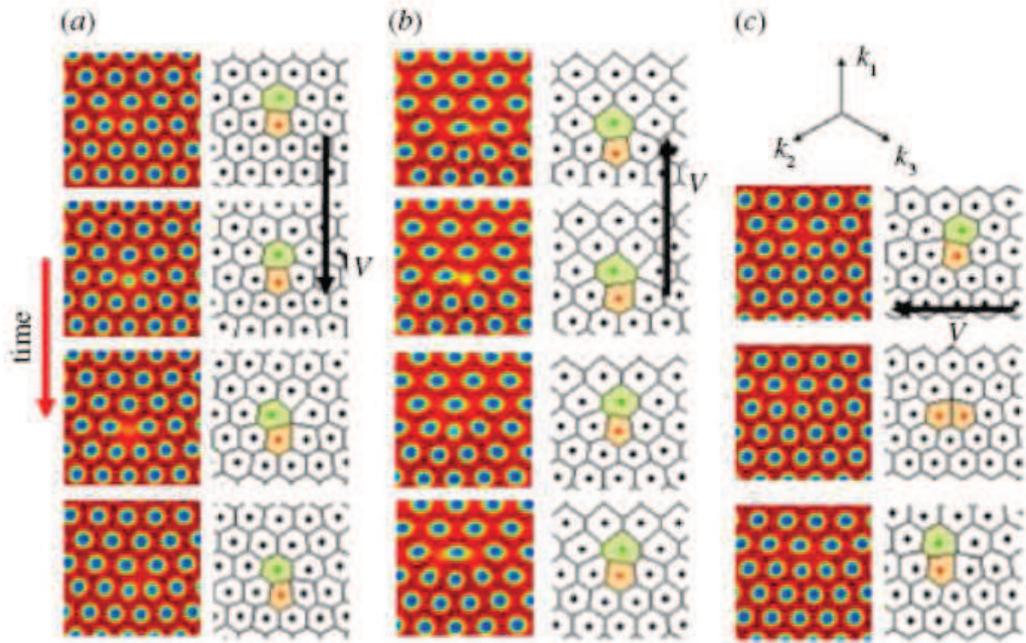


Figura 3.9: Movimiento Climb y Glide. En la figura de la izquierda se muestra el movimiento del tipo Climb descendente, el cual requiere de la formación de vacancias. El grafico central corresponde la movimiento Climb ascendente, el cual se realiza introduciendo elementos extras de la red hexagonal. En la imagen de la derecha se ilustra el movimiento Glide, este movimiento solo implica reordenamiento de elementos de la red.

3.14. Interacción de defectos

La energía de configuración en un sólido 2D de un par de dislocaciones esta dada por [Eck65]

$$E = \frac{Y a_0}{4\pi} \left(\ln\left(\frac{R}{a_0}\right) - \cos^2(\theta) \right) \quad (3.40)$$

Donde a_0 representa la constante de red, Y , se relaciona con los coeficientes de Lamé $Y = \frac{4\mu(\mu+\lambda)}{2\mu+\lambda}$, R la distancia entre defectos y θ , el ángulo relativo entre vectores de Burgers.

De las ecuación anterior podemos obtener la fuerza de interacción entre dislocaciones F_{dis} , la cual resulta proporcional a la inversa de la distancia, $F_{dis} \sim \frac{1}{R}$ [Eck65].

Considerando un movimiento del tipo viscoso, donde la velocidad es proporcional a la fuerza aplicada, la velocidad resulta proporcional a la inversa de la distancia entre defectos.

Concretamente $V \sim \frac{1}{R}$. Por lo tanto $V \sim t^{-1/2}$; de manera equivalente $R \sim t^{1/2}$.

El tipo de interacción (atracción o repulsión) entre dislocaciones queda determinada a través del número [Tsi95]

$$N = \sum_{j=1}^3 \delta_j^1 \delta_j^2 \quad (3.41)$$

donde $(\delta_1^1, \delta_2^1, \delta_3^1)$ y $(\delta_1^2, \delta_2^2, \delta_3^2)$, representan la descripción del defecto a través de la descripción de sus tres modos.

En esta notación, por ejemplo $(0, 1, -1)$, representa un defecto formado por la suma de dos dislocaciones una positiva en el modo dos y otra negativa en el modo tres.

El número N tiene cuatro posible valores $-2, -1, 1, 2$. Si N es negativo los defectos se atraen y si es positivo se repelen. Por otro lado, si la suma sobre cada modo es cero los defectos se aniquilan completamente. Por ejemplo, para el par de defectos representados en la figura 3.10, tenemos $(0, 1, -1)$ y $(0, -1, 1)$, los defectos se atraerán y aniquilarán completamente.

En cambio el par de defectos $(0, 1, -1)$ y $(-1, 0, 1)$, nos da un valor de $N = -1$, es decir la interacción será atractiva, sin embargo no se aniquilarán completamente.

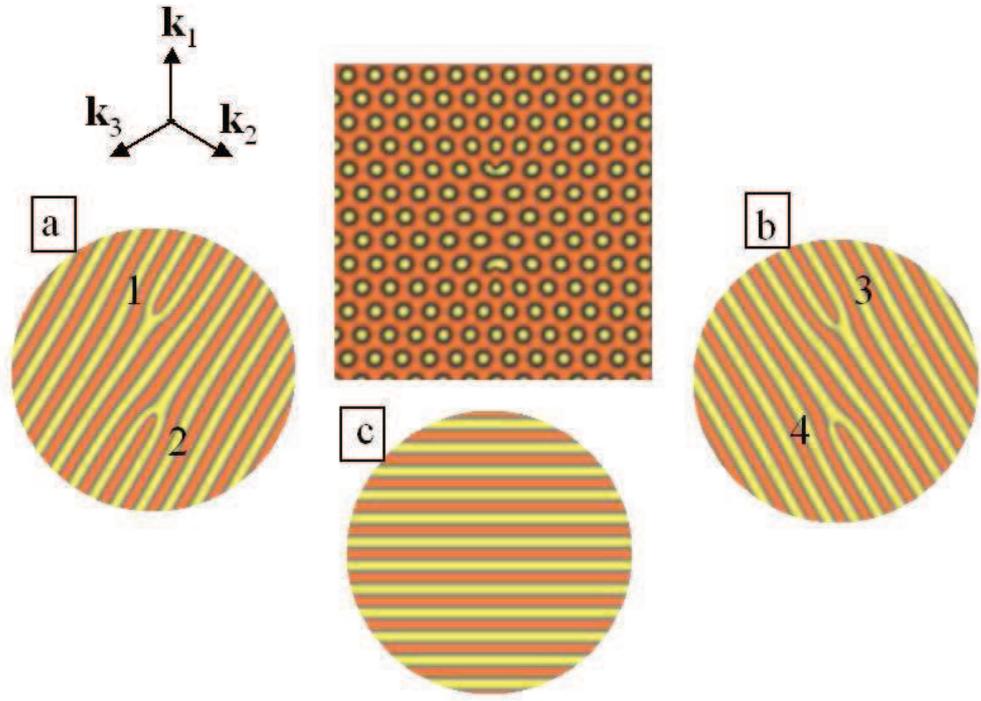


Figura 3.10: Par de dislocaciones en un sistema hexagonal. La descripción de los defectos es $(0, 1, -1)$ para el defecto superior y $(0, -1, 1)$ para el inferior. Los números 1, 2, 3, 4 indican las dislocaciones sobre los modos 2 y 3

La dinámica de interacción entre dislocaciones para un sistema hexagonal se estudió mediante simulación numérica de la ecuación de Cahn-Hilliard, para el funcional de energía libre de Ginzburg-Landau.

3.15. Simulación

La interacción de un par de defectos (dislocaciones) se estudió para distintas posiciones relativas iniciales.

Se utilizó el método CDS para resolver numéricamente la ecuación de Cahn-Hilliard para describir la evolución temporal del sistema de copolímeros modelado bajo la teoría de Ginzburg-Landau. Para la simulación se emplearon parámetros similares a los descritos en la sección 7 de este capítulo.

La condición inicial correspondía a un par de dislocaciones ubicadas a una misma distancia pero con posiciones relativas distintas.

Mediante triangulación de Delaunay, se localizó la posición de los defectos y se midió la posición relativa a intervalos regulares de tiempo.

3.16. Resultados y discusión

El movimiento de los defectos resulta de la combinación de dos movimientos Climb y Glide. Hemos mencionado la diferencia entre ambos, resultando el movimiento Glide de mayor velocidad que el Climb.

Los resultados obtenidos para diferentes posiciones iniciales se ilustran en la figura 3.11.

En buen acuerdo con la teoría de interacción entre dislocaciones, los defectos presentan una relación $R \propto (t_o - t)^{1/2}$, siendo R la distancia entre defectos y t_o , el tiempo de aniquilación de los mismos..

Puede verse la diferencia de velocidad para difentes posiciones relativas iniciales. Cuando el ángulo entre ellos es $\alpha = \pi/2$, el movimiento de aniquilación resulta puramente Climb. Cuando $\alpha = 0$, el movimiento resulta puramente Glide. Para ángulos intermedios, el movimiento es la combinación de movimiento Climb y Glide y la respuesta dinámica es intermedia entre ambos mecanismos.

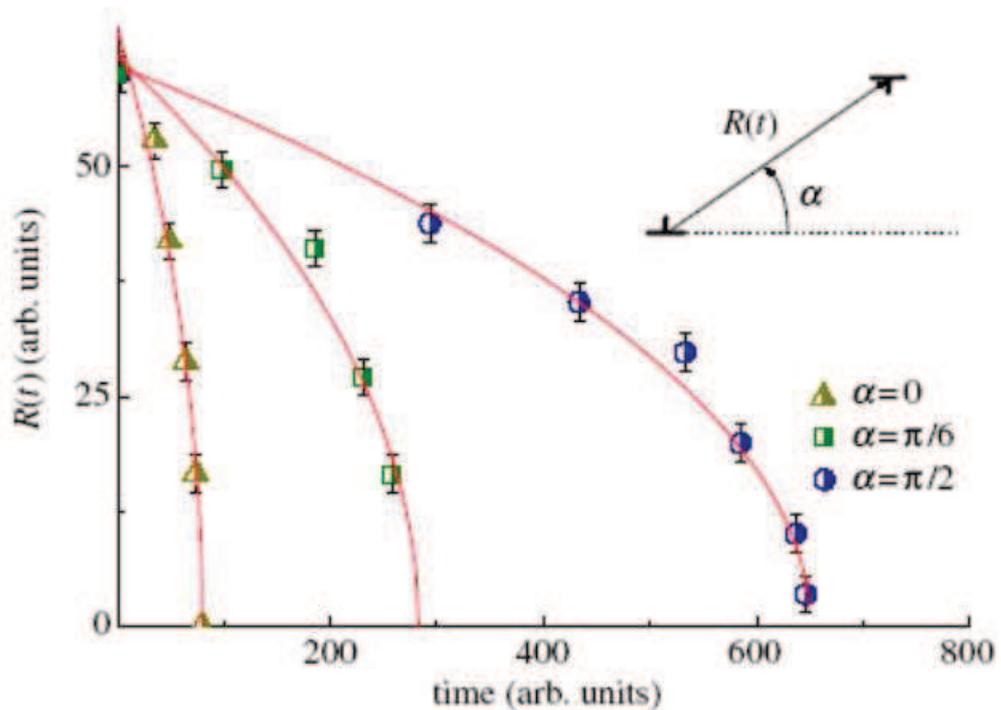


Figura 3.11: Distancia entre defectos $R(t)$ vs. tiempo t . Los puntos triangulares representan un movimiento Glide $\alpha = 0$, los puntos circulares un movimiento Climb $\alpha = \pi/2$. Los puntos cuadrados corresponden al ángulo $\alpha = \pi/4$. Las líneas continuas representan un ajuste con la función $R \sim (t - t_0)^{1/2}$

3.17. Conclusión

En este capítulo se estudiaron los diferentes procesos que experimenta un sistema hexagonal de copolímeros fuera del equilibrio.

En primer término se estudiaron las inestabilidades de Eckhaus y Zig-Zag. Se determinaron las zonas de estabilidad e inestabilidad y se comprobaron mediante simulación numérica.

Las inestabilidades del tipo Zig-Zag provoca sobre el sistema hexagonal una transición hacia un estado de lamelas, con un vector de onda óptimo.

Las inestabilidades del tipo Eckhaus provocan la generación espontánea de defectos los cuales propagan sobre el sistema modificando el vector de onda.

Es importante remarcar que no existe en la literatura ningún trabajo que estudie las inestabilidades en sistemas hexagonales de copolímeros.

En una segunda parte se determinó la relación entre la velocidad de desplazamiento de una dislocación en un sistema hexagonal sobre el cual se aplicó una deformación.

La relación es de ley de potencia, lo cual concuerda con la universalidad del proceso observado en distintos sistemas, por ejemplo dislocaciones en metales [AG90] o sistemas modelados por la ecuación de Swift-Hohenberg [CH93].

En este caso se obtuvo $V = K^{2,6\pm 0,1}$, para el movimiento Climb descendente, $V = K^{2,8\pm 0,1}$, para el movimiento Climb ascendente y $V = K^{2,5\pm 0,1}$ para el movimiento Glide. La velocidad del movimiento Climb resulta más lenta que el movimiento Glide, debido a que los procesos involucran la formación o remoción de dominios de la red. Este proceso coincide con los observados en sistemas convectivos de Bénard-Marangoni [SS02],[SS04]

Finalmente se estudió la dinámica de aniquilación de dislocaciones. Los resultados mostraron una relación $R \propto (t_o - t)^{1/2}$ entre la distancia entre defectos R , y el tiempo t . La cual demuestra una interacción bajo una fuerza inversamente proporcional a la distancia $F \sim 1/r$, en concordancia con la dinámica de dislocaciones desarrollada bajo la teoría de elasticidad [Eck65].

Capítulo 4

Copolímeros dibloque confinados en 3D.

4.1. Introducción

La capacidad de autoensamblarse de los copolímeros a escala nanométrica ha despertado un gran interés en el desarrollo de potenciales aplicaciones.

Las morfologías en bulk de copolímeros dibloque han sido estudiadas extensivamente tanto en forma experimental como teórica.

Tal como se detalla en el capítulo I, dependiendo de la composición de los bloques que lo conforman y del parámetro χN , las estructuras en bulk corresponden a lamelas, giroides, arreglos hexagonales de cilindros y estructuras BCC de esferas.

Recientes investigaciones han demostrado que el confinamiento es una poderosa herramienta para quebrar la simetría de una estructura, y obtener nuevas formas, distintas a las obtenidas en bulk.

Nuevos estudios han demostrado que el confinamiento en 2D y 3D, por ejemplo, copolímeros inmersos en nanoporos cilíndricos o esféricos, inducen nuevas morfologías [HXR01], [MMR10],[CL07]. El proceso es producido por el efecto combinado de confinamiento y curvatura.

Las nuevas morfologías potencian nuevas aplicaciones, como el desarrollo de membranas en celdas de combustible [FR06], membranas para filtración de virus [LRK⁺94], materiales fotónicos [KWM⁺96], dispensadores de medicamentos [KHL⁺02], etc

Teniendo en cuenta, por un lado, las dificultades experimentales para analizar los efectos de confinamiento y curvatura sobre la morfología y por otro, el éxito de los modelos teóricos, resulta muy importante contar con herramientas de cálculo eficientes que permitan explorar el complejo mapa configuracional de copolímeros confinados.

La simulación de los procesos de formación de estructuras de copolímeros confinados requiere de un alto costo computacional. Por esta razón es imprescindible contar con un algoritmo altamente eficiente para realizar las simulaciones numéricas.

En sistemas de copolímeros modelados bajo la teoría de Ginzburg-Landau, la evolución temporal se realiza a través de la ecuación de Cahn-Hilliard.

El método tradicional para su simulación numérica es el método de simulación de dinámica de celdas (CDS) [OP88]. En este capítulo discutiremos ventajas y desventajas de este método y lo compararemos con un nuevo esquema numérico desarrollado por Eyre [Eyr] para el estudio de sistemas gradientes y modificado aquí para copolímeros.

En este capítulo se desarrolla la implementación del algoritmo de Eyre, para la resolución numérica de la ecuación de Cahn-Hilliard en sistemas de copolímeros modelado bajo la teoría de Ginzburg-Landau.

Se extiende su implementación a sistemas de copolímero-solvente.

En la parte final del capítulo se detallan algunas aplicaciones realizadas con el nuevo esquema numérico.

En particular, se presenta la simulación de la evolución temporal de un copolímero con estructura de lamelas confinado entre un sustrato rígido y una superficie libre. La formación de islas y agujeros en la superficie libre es discutida.

También se simuló el proceso de formación de nuevas morfologías por confinamiento en nanogotas, creadas a partir de un proceso de dewetting. Las estructuras obtenidas se comparan con los resultados experimentales presentes en la literatura.

4.2. Ecuación de Cahn-Hilliard

La ecuación de Cahn-Hilliard fue desarrollada en el año 1958 para modelar el proceso de separación de fase de una mezcla binaria [KYO04], [Cah61]. El modelo ha sido extendido a muchas otras ramas de la ciencia tan discímiles como sistemas de polímeros, [NC01], crecimiento poblacional [HG00], procesamiento de imágenes [JB92], estructuras formadas en el fondo de los ríos [Cha04] y teoría de formación de galaxias [JB92], entre otros.

El modelo de Cahn-Hilliard es un modelo minimalista que contiene los elementos indispensables para describir tanto la dinámica como las propiedades de equilibrio de una gran variedad de sistemas.

El esquema general de la ecuación de Cahn-Hilliard es

$$\partial_t \phi = \nabla^2 \mu \quad (4.1)$$

con

$$\mu(x) = \frac{\partial F}{\partial \phi(x)} \quad (4.2)$$

Donde μ representa el potencial químico y F el funcional de energía libre que describe al sistema estudiado.

En particular para un sistema binario, la expresión de la energía libre está dada por [Cah61]

$$F[\phi] = \int dx \left[\frac{1}{2} |\nabla \phi|^2 + \frac{1}{4} (\phi^2 - 1)^2 \right] \quad (4.3)$$

Con ϕ , el parámetro de orden que representa la densidad local de los componentes.

La separación de fase ocurre durante el enfriamiento del sistema desde un estado desordenado, de alta temperatura, hacia un estado de baja temperatura formado por dos fases.

La dinámica es dominada por una longitud característica L , que se incrementa con una ley de potencia en el tiempo $L(t) \sim t^{1/3}$.

Esta ley de crecimiento implica una velocidad extremadamente lenta a tiempos avanzados en la separación de fase, con una velocidad de los dominios $v \sim \partial L / \partial t \sim t^{-2/3}$.

No existe una solución analítica para todo tiempo de la ecuación de Cahn-Hilliard, por lo que métodos numéricos son requeridos para su resolución.

Una gran variedad algoritmos han sido desarrollados para resolver numéricamente la ecuación de Cahn-Hilliard, un extenso análisis de los diferentes métodos desarrollados se puede consultar en la referencia [OP88].

El método tradicional es el método de dinámica de celdas (CDS), cuyas ventajas y desventajas se analizan en la siguiente sección.

4.2.1. Método CDS

El método standard para la resolución numérica de la ecuación de Cahn-Hilliard es el método de simulación de dinámica de celdas CDS. El método CDS corresponde a un esquema numérico del tipo Euler [RED88]. La convergencia del algoritmo de Euler depende fuertemente de la discretización de tiempo utilizada Δt . Por encima de un cierto valor de Δt , el sistema es inestable numéricamente, presentando inestabilidades del tipo "tablero de ajedrez" [RED88], en consecuencia, el algoritmo CDS está sujeto a la restricción [RED88]

$$\Delta t_{max} \approx \Delta x^4 \quad (4.4)$$

Donde Δx es la discretización espacial.

Para valores $\Delta t \ll 1$, el método CDS brinda una buena convergencia, sin embargo requiere de un excesivo tiempo computacional.

Por otra parte, la evolución de los sistemas de coarsening presentan una evolución de la longitud característica $L(t)$, de la forma $L(t) \sim t^n$. En el caso de Cahn-Hilliard $n = 1/3$ [Bra02b].

Esta característica de crecimiento tiene asociada una velocidad de los dominios $v \sim \frac{\partial L}{\partial t} \sim t^{-2/3}$. Es decir, el sistema presenta una dinámica muy lenta a tiempos avanzados del proceso de coarsening. Sería ideal contar con un esquema numérico que brinde una buena convergencia y permita variar el paso de tiempo Δt , adaptandolo al proceso de coarsening. Como vimos, el método CDS no puede cumplir este requisito ya que el Δt está limitado según la ecuación 4.4.

4.2.2. Algoritmo de Eyre

El algoritmo desarrollado por Eyre [VLR03] para sistemas gradientes presenta la ventaja de ser incondicionalmente estable para todo Δt .

El algoritmo garantiza estabilidad si se divide el funcional de energía libre F en su parte contractiva F^C y expansiva F^E , y se evalúa de manera implícita el término contractivo y de manera explícita el término expansivo.

El esquema numérico para la resolución de la ecuación de Cahn-Hilliard es

$$\phi_{t+\Delta t} - \Delta t \nabla^2 \mu_{t+\Delta t}^C = \phi_t + \Delta t \nabla^2 \mu_t^E \quad (4.5)$$

Donde los superíndices C y E indican la división de la energía libre en contractiva y expansiva.

La condición de estabilidad queda garantizada si se cumple [VLR03]

$$\lambda^E \max \leq \frac{1}{2} \lambda \min \quad (4.6)$$

Donde λ^E y λ son los autovalores de las matrices Hessianas M de la parte expansiva de la energía y de la energía total respectivamente.

La implementación del algoritmo de Eyre para un sistema concreto requiere de evaluar la energía libre que caracteriza al sistema.

Por ejemplo para un sistema binario, cuya energía libre es de la forma

$$F[\phi] = \int dx \left[\frac{1}{2} |\nabla \phi|^2 + \frac{1}{4} (\phi^2 - 1)^2 \right] \quad (4.7)$$

Podemos expresar la división de la energía en sus partes contractivas y expansivas de la siguiente manera

$$F^C = \sum_{i=1}^3 (1 - a_i) F^{(i)} \quad (4.8)$$

$$F^E = \sum_{i=1}^3 a_i F^{(i)} \quad (4.9)$$

Con $F = F^{(1)} + F^{(2)} + F^{(3)}$

$$F^{(1)} = - \sum_i \frac{1}{2} \phi_i^2 \quad (4.10)$$

$$F^{(2)} = - \sum_i \frac{1}{2} |\nabla \phi_i|^2 \quad (4.11)$$

$$F^{(3)} = - \sum_i \frac{1}{4} \phi_i^4 \quad (4.12)$$

Donde se ha discretizado la integral con una sumatoria sobre los sitios de red.

El valor de a_1 , a_2 , a_3 , se elige de manera adecuada para que la expansión verifique la condición representada por la ecuación 4.6.

Calculemos las matriz Hessiana de cada término

$$M_{i,j}^1 = \frac{\partial^2 F^{(1)}}{\partial \phi_i \partial \phi_j} = -\delta_{i,j} \quad (4.13)$$

$$M_{i,j}^2 = \frac{\partial^2 F^{(2)}}{\partial \phi_i \partial \phi_j} = (-\nabla^2)_{i,j} \quad (4.14)$$

$$M_{i,j}^3 = \frac{\partial^2 F^{(3)}}{\partial \phi_i \partial \phi_j} = 3\phi_i^2 \delta_{i,j} \quad (4.15)$$

donde los índices i, j denominan a los sitios de red correspondientes a la discretización espacial.

El autovalor de $F^{(1)}$ es siempre negativo (-1).

El autovalor de $F^{(2)}$ es siempre positivo, (los autovalores del operador laplaciano ∇^2 son siempre negativos) [VLR03].

El autovalor de $F^{(3)}$, dependen del valor del parámetro de orden ϕ . Con $|\phi| \sim 1$ (valor típico), tenemos un valor acotado en el intervalo $[0,3]$.

La condición expresada en la ecuación 4.6, se puede escribir en función de los resultados anteriores y realizando una adecuada elección de los valores a_1 , a_2 , a_3 . Por ejemplo, $a_1 \geq 7/2$, $a_2 \leq 0$ y $a_3 = 1$, verifican la condición de estabilidad.

Reemplazando la división de la energía expresada en las ecuaciones 4.8 y 4.9, en la ecuación 4.5, obtenemos el esquema de resolución numérica de Eyre

$$\begin{aligned} & \phi_{t+\Delta t} - (1 - a_1)\Delta t \nabla^2 \phi_{t+\Delta t} - (1 - a_2)\Delta t \nabla^4 \phi_{t+\Delta t} + \\ & (1 - a_3)\Delta t \nabla^2 [\phi_{t+\Delta t}^3] = \phi_t + a_1 \Delta t \nabla^2 \phi_t + a_2 \Delta t \nabla^4 \phi_t - a_3 \Delta t \nabla^2 \phi_t^3 \end{aligned} \quad (4.16)$$

Con $a_1 \geq 7/2$, $a_2 \leq 0$ y $a_3 = 1$.

La división de la energía en sus partes contractivas y expansivas no es única, la división presentada es solo una posibilidad, el esquema numérico anterior es uno de los muchos posibles.

La elección de los términos a_1 , a_2 , a_3 debe evaluarse no solamente para que verifiquen la condición de de estabilidad, sino también para que el esquema numérico resulte de fácil implementación. Por ejemplo elegir valores de $a_3 \neq 1$, implica resolver un esquema numérico implícito [VLR03].

En la próxima sección desarrollaremos el esquema numérico de Eyre para el funcional de energía de Ginzburg-Landau de un sistema de copolímero dibloque.

4.3. Aplicación del algoritmo de Eyre a sistemas de copolímeros bloque

En esta sección desarrollaremos el esquema numérico de Eyre para el funcional de energía libre de Ginzburg-Landau de un sistema de copolímero dibloque. Recordemos la expresión de la energía libre de Ginzburg-Landau

$$\begin{aligned} F[\phi] &= \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2} (\nabla \phi)^2 + W(\phi) \right] \\ &+ \frac{\alpha}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') (\phi(\mathbf{r}) - \bar{\phi})(\phi(\mathbf{r}') - \bar{\phi}) \end{aligned} \quad (4.17)$$

donde $W(\phi)$ representa el potencial de doble pozo

$$W(\phi) = -\frac{\tau}{2} \phi^2 + \frac{g}{4} \phi^4 \quad (4.18)$$

Después de dividir la energía en sus términos contractivos y expansivos, de acuerdo con la división propuesta en el capítulo anterior y de evaluar en forma explícita la parte expansiva y de forma implícita la parte contractiva, obtenemos,

$$\begin{aligned} & \phi_{t+\Delta t} - \Delta t \nabla^2 [-(1 - a_1)\tau \phi_{t+\Delta t} + 0 - \nabla^2 \phi_{t+\Delta t} + 0 + 0] + \Delta t \alpha \phi_{t+\Delta t} = \\ & \phi_t + \Delta t \nabla^2 [-a_1 \phi_t + g \phi_t^3 + 0] + \alpha \Delta t \bar{\phi} \end{aligned} \quad (4.19)$$

La condición de estabilidad dada en la ecuación 4.6 resulta

$$a_1 \geq \frac{1}{\tau} \left[\frac{\tau}{2} + 3g \right] \quad (4.20)$$

La ecuación 4.19 representa el algoritmo de Eyre para la resolución numérica de la ecuación de Cahn-Hilliard para un sistema de copolímero dibloque.

4.4. Comparación CDS vs. Eyre

El algoritmo CDS presenta una buena convergencia en la resolución numérica de la ecuación de Cahn-Hilliard. Sin embargo su eficacia se ve acotada por la limitación de requerir un paso de tiempo Δt extremadamente pequeño.

En esta sección se comparan los algoritmos CDS y Eyre para la resolución numérica de la ecuación de Cahn-Hilliard para un sistema de copolímero dibloque modelado con el funcional de energía libre de Ginzburg-Landau.

Se simuló la evolución temporal de un sistema 2D con un grillado de 1024x1024, con una discretización espacial $\Delta x = 0,5$ y condiciones de borde periódicas.

Para el copolímero se utilizó $g = 1$, $\alpha = 1$ y $\bar{\phi} = 0.1$ y $\tau = 2.1$. La estructura de equilibrio en bulk corresponde a una formación BCC de esferas, mientras que en el sistema 2D estudiado, corresponde a un arreglo hexagonal.

La condición inicial correspondió a una fluctuación aleatoria del parámetro de orden.

Al método CDS se le asignó un valor de $\Delta t = 0.03$.

A fin de comparar ambos métodos se calculó la diferencia entre las soluciones numéricas obtenidas por cada algoritmo para el sistema antes mencionado. La solución del método CDS se tomó como referencia. La energía del sistema se calculó en cada paso de tiempo, recordemos que en sistemas gradientes, la energía disminuye conforme avanza el tiempo.

Las soluciones se compararon a iguales valores de energía libre, el error E asociado al método de Eyre se calculó mediante la expresión

$$E = \sqrt{\frac{\langle (\phi_{CDS} - \phi_{Eyre})^2 \rangle}{\langle \phi_{CDS} - \bar{\phi} \rangle}} \quad (4.21)$$

Donde ϕ_{CDS} representa la solución numérica obtenida por el método CDS y ϕ_{Eyre} , la solución numérica obtenida por el método de Eyre. La notación $\langle \rangle$ indica un promedio sobre todos los puntos del grillado espacial.

Los resultados para diferentes valores del Δt del algoritmo de Eyre se presentan en la figura 4.1. Donde el valor del error para un dado Δt corresponden a un promedio sobre 100 comparaciones de la solución de Eyre respecto de la solución tomada como referencia a iguales valores de energía.

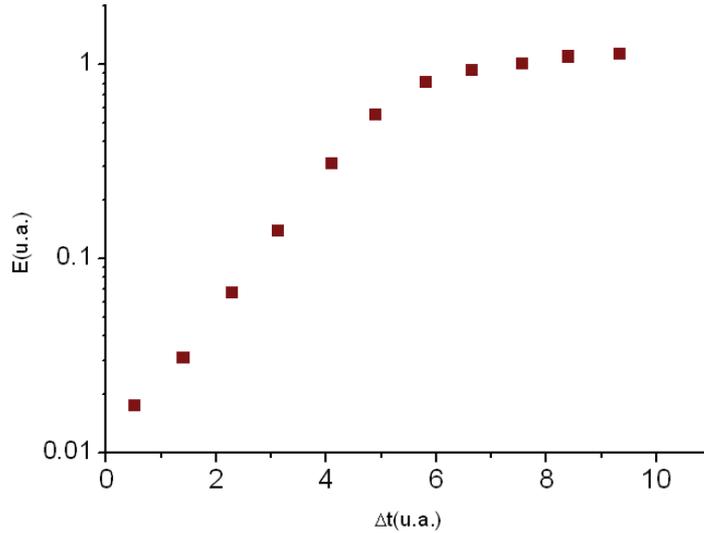


Figura 4.1: Error E vs. discretización temporal Δt . Error cometido por el algoritmo de Eyre en la resolución numérica de la ecuación de Cahn-Hilliard para un sistema de copolímero. Los detalles de la simulación se detallan en el texto.

Para un error acotado en un tres por ciento el algoritmo de Eyre resultó 120 veces más veloz que el método CDS.

4.5. Sistemas copolímeros-solvente

Si se desea simular un sistema de copolímero dibloque confinado entre un sustrato rígido y una superficie libre (aire), se necesita modelar las interacciones entre el copolímero y el sustrato y entre el copolímero y el aire.

Esto se realiza considerando un sistema ternario, copolímero-solvente, donde el aire se modela como un mal solvente [Ito98]. La interacción entre el copolímero y el sustrato se modela mediante un potencial externo ϕ , que actúa sobre el sistema de copolímero [OI95].

En esta sección se desarrolla la energía libre de un sistema de copolímero-solvente, modelados bajo la teoría de Ginzburg-Landau.

Primeramente se detalla la formulación general de un sistema ternario, obteniéndose la energía de mezcla.

Con los resultados anteriores se desarrolla la expresión de la energía libre de un sistema copolímero-solvente.

A continuación se detalla el algoritmo de Eyre necesario para resolver numéricamente las ecuaciones de Cahn-Hilliard que modelan la evolución temporal del sistema copolímero-solvente.

4.5.1. Sistemas ternarios

En esta sección se detalla la formulación de la energía libre de un sistema ternario. Los resultados desarrollados serán utilizados posteriormente para determinar la energía libre de un sistema formado por un copolímero dibloque y un solvente.

La energía libre de mezcla de un sistema de tres componentes A, B y C, esta dada por [OI95]

$$f(\varphi_A, \varphi_B, \varphi_C) = \frac{1}{N_A} \varphi_A \ln(\varphi_A) + \frac{1}{N_B} \varphi_B \ln(\varphi_B) + \varphi_C \ln(\varphi_C) + \chi_{AB} \varphi_A \varphi_B + \chi_{AC} \varphi_A \varphi_C + \chi_{BC} \varphi_B \varphi_C \quad (4.22)$$

En este caso A, B representan dos polímeros y la especie C representa un solvente. En la ecuación anterior $\varphi_A, \varphi_B, \varphi_C$ son las fracciones en volumen de las especies A, B y C respectivamente. Los números N_A, N_B , representan la longitud de cadena con $N_C = 1$ para el solvente. Los parámetros χ_{ij} son los parámetros de interacción entre los diferentes elementos.

Si aplicamos la condición de incompresibilidad

$$\varphi_A + \varphi_B + \varphi_C = 1 \quad (4.23)$$

La energía puede reescribirse en función de dos parámetros de orden

$$\phi = \varphi_A - \varphi_B \quad (4.24)$$

$$\eta = \varphi_A + \varphi_B - \psi_C \quad (4.25)$$

Con ψ_C una constante cuyo valor determinaremos más adelante.

Expandiendo la energía libre a cuarto orden respecto de los parámetros ϕ y η , obtenemos,

$$\begin{aligned}
 f(\phi, \eta) \approx & \left(\frac{\chi_{AB}}{4} - \frac{\chi_{AC}}{2} - \frac{\chi_{BC}}{2} + \right. \\
 & \left. \frac{1}{4\psi_C N_A} + \frac{1}{4\psi_C N_B} + \frac{1}{2(1-\psi_C)} \right) \eta^2 \\
 & + \left(\frac{1}{12\psi_C N_A} + \frac{1}{12\psi_C N_B} + \frac{1}{6(1-\psi_C)^2} \right) \eta^3 + \\
 & \left(\frac{1}{24\psi_C^3 N_A} + \frac{1}{12\psi_C N_B} + \frac{1}{12(1-\psi_C)^3} \right) \eta^4 + \\
 & \left(\frac{\chi_{AB}}{4} + \frac{1}{4N_A} + \frac{1}{4N_B} \right) \phi^2 + \\
 & \left(-\frac{1}{12\psi_C^2 N_A} + \frac{1}{12\psi_C^2 4N_A} + \frac{1}{4N_B} \right) \phi^2 + \\
 & \left(\frac{1}{24\psi_C^3 N_A} + \frac{1}{12\psi_C N_B} + \frac{1}{12(1-\psi_C)^3} \right) \eta^4 + \\
 & \left(\frac{\chi_{AB}}{4} + \frac{1}{4N_A} + \frac{1}{4N_B} \right) \phi^2 + \\
 & \left(-\frac{1}{12\psi_C^2 N_A} + \frac{1}{12\psi_C^2 N_B} \right) \phi^3 + \\
 & \left(\frac{1}{24\psi_C^3 N_A} + \frac{1}{24\psi_C^3 N_B} \right) \phi^4 + \left(-\frac{\chi_{AC}}{2} - \frac{\chi_{BC}}{2} \right. \\
 & \left. + \frac{1}{2\psi_C N_A} - \frac{1}{2\psi_C N_B} \right) \eta \phi \\
 & \left(\frac{1}{4\psi_C^2 N_A} - \frac{1}{4\psi_C^2 N_B} \right) \eta^2 \phi \\
 & + \left(-\frac{1}{4\psi_C^2 N_A} - \frac{1}{4\psi_C^2 N_B} \right) \eta \phi^2 \\
 & \left(\frac{1}{4\psi_C^3 N_A} + \frac{1}{4\psi_C^3 N_B} \right) \eta^2 \phi^2 + \\
 & \left(\frac{1}{6\psi_C^3 N_A} - \frac{1}{6\psi_C^3 N_B} \right) \eta^3 \phi + \left(\frac{1}{6\psi_C^3 N_A} - \frac{1}{6\psi_C^3 N_B} \right) \eta \phi^3
 \end{aligned} \tag{4.26}$$

Sin pérdida de generalidad, puede considerarse, $N_A = N_B$, y eligiendo un valor de ψ_C , que anule los términos cúbicos en la ecuación anterior, podemos reescribir la energía libre de la mezcla ternaria como la suma de tres partes $f = f(\eta) + f(\phi) + f(\eta, \phi)$, con

$$f(\eta) = \frac{-1}{2} c_1 \eta^2 + \frac{1}{4} u_1 \eta^4 \tag{4.27}$$

$$f(\phi) = \frac{-1}{2} c_2 \phi^2 + \frac{1}{4} u_2 \phi^4 \tag{4.28}$$

$$f(\eta, \phi) = b_1 \phi \eta - \frac{b_2}{2} \eta \phi^2 + \frac{b_4}{4} \eta^2 \phi^2 \tag{4.29}$$

Donde

$$c_1 = \frac{-\chi_{AB}}{2} + \chi_{AC} + \chi_{BC} - \frac{2}{\psi_C N} \quad (4.30)$$

$$u_1 = \frac{2}{3\psi_C^3 N} \quad (4.31)$$

$$c_2 = \frac{-\chi_{AC}}{2} + \frac{\chi_{BC}}{2} \quad (4.32)$$

$$u_2 = \frac{2}{3\psi_C^3 N} \quad (4.33)$$

$$b_1 = -\frac{\chi_{AC}}{2} + \frac{\chi_{BC}}{2} \quad (4.34)$$

$$b_2 = \frac{1}{\psi_C^2 N} \quad (4.35)$$

y

$$b_4 = \frac{1}{\psi_C^3 N} \quad (4.36)$$

La expresión de la energía libre se compone de dos términos del tipo "doble pozo", y de un término que acopla a ambos parámetros de orden. Las constantes b_i cuantifican la interacción entre los parámetros de orden.

En base a la expresión obtenida para la energía libre de un sistema ternario, podemos plantear la energía de un sistema de copolímero-solvente, como se detalla en la próxima sección.

4.5.2. Energía libre de sistema copolímero-solvente

Utilizando los resultados obtenidos en la sección anterior, podemos expresar la energía libre de un sistema ternario de copolímero-solvente en función de los parámetros de orden η y ϕ . Donde ϕ representa la composición de la mezcla de copolímeros y η el solvente [Ito98],[OI95].

La energía se compone de un término de corto alcance $F[\phi, \eta]_s$ y de un término de largo alcance $F[\phi]_l$.

El término de corto alcance es

$$F[\phi, \eta]_s = \int dr [f_\eta(\eta) + f_\phi(\phi) + W(\phi, \eta) + \frac{D_1}{2} |\nabla \eta|^2 + \frac{D_2}{2} |\nabla \phi|^2] \quad (4.37)$$

Donde D_1 y D_2 , son parámetros fenomenológicos relacionados con la energía de interface. Las expresiones $f_\eta(\eta)$, $f_\phi(\phi)$ refieren a potenciales del tipo doble pozo, explícitamente

$$f_\eta(\eta) = -\frac{1}{2} c_1 \eta^2 + \frac{u_1}{4} \eta^4 \quad (4.38)$$

$$f_\phi(\phi) = -\frac{1}{2} c_2 \phi^2 + \frac{u_2}{4} \phi^4 \quad (4.39)$$

La expresión $W(\phi, \eta)$ señala el potencial de interacción entre ambos parámetros de orden, su expresión esta dada por

$$W(\phi, \eta) = b_1\phi\eta - \frac{b_2}{2}\eta\phi^2 + \frac{b_4}{2}\eta^2\phi^2 - \frac{1}{2}b_3\eta^2\phi \quad (4.40)$$

El término de largo alcance es

$$F[\phi]_l = \int dr \int dr' G(r, r') \left[\frac{\alpha}{2} (\phi(r) - \bar{\phi})(\phi(r') - \bar{\phi}) \right] \quad (4.41)$$

Relacionado al parámetro ϕ , que representa al copolímero.

Los parámetros b_i , del potencial de interacción caracterizan las interacciones entre los bloques del copolímero y el solvente y son análogos a los obtenidos en la sección anterior. Por ejemplo el parámetro $b_1 = -\chi_{AC}/2 + \chi_{BC}/2$, determina la interacción entre los monómeros que conforman los diferentes bloques del copolímero y el solvente.

La evolución de los parámetros de orden ϕ y η representan la evolución del copolímero y del solvente respectivamente.

La evolución temporal resulta un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas para parámetros de orden conservado

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \nabla^2 \left(\frac{\delta F}{\delta \eta} \right) \quad (4.42)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \nabla^2 \left(\frac{\delta F}{\delta \phi} \right) \quad (4.43)$$

4.5.3. Resolución numérica del sistema copolímero-solvente usando Eyre

El algoritmo de Eyre desarrollado anteriormente para un sistema de copolímeros puede adaptarse para resolver el set de ecuaciones de Cahn-Hilliard que modelan la evolución temporal del copolímero y el solvente, ecuaciones 5.80 y 4.43.

La expresión del algoritmo es

$$\begin{aligned} \phi_{t+\Delta t} - \Delta t \nabla^2 (- (1 - a_1) c_2 \phi_{t+\Delta t} + 0 - D_2 \nabla^2 \phi_{t+\Delta t} + 0 + 0) + \Delta t \alpha \phi_{t+\Delta t} = \\ \phi_t + \Delta t \\ \nabla^2 (- a_1 c_2 \phi_t + u_2 \phi_t^3 + 0 + b_1 \eta - b_2 \eta \phi - \frac{b_3}{2} \eta^2 + b_4 \eta^2 \phi) - \beta \Delta t (\eta - \bar{\eta}) + \alpha \Delta t \bar{\phi} \end{aligned} \quad (4.44)$$

$$\begin{aligned} \eta_{t+\Delta t} - \Delta t \nabla^2 (- (1 - a_2) c_1 \eta_{t+\Delta t} + 0 - D_1 \nabla^2 \eta_{t+\Delta t} + 0 + 0) + \Delta t \gamma \eta_{t+\Delta t} = \\ \eta_t + \Delta t \\ \nabla^2 (- a_2 c_1 \eta_t + u_1 \eta_t^3 + 0 - \frac{b_2}{2} \phi^2 + b_1 \phi - b_3 \eta \phi + b_4 \eta \phi^2) - \beta \Delta t (\phi - \bar{\phi}) + \gamma \Delta t \bar{\eta} \end{aligned} \quad (4.45)$$

Con las siguientes condiciones de estabilidad

$$a_1 \geq \frac{1}{c_2} \left[\frac{c_2}{2} + \frac{3}{2} b_2 + 3u_2 \right] \quad (4.46)$$

$$a_2 \geq \frac{1}{c_1} \left[\frac{c_1}{2} + \frac{3}{2} b_3 + 3u_1 \right] \quad (4.47)$$

A fin de evaluar la resolución numérica obtenida por el método de Eyre, se simuló la evolución temporal de un sistema 2D de copolímero-solvente.

Se simuló el sistema con un grillado de 512x512, con $\Delta x = 0.5$, $\Delta t = 1.5$ y condiciones de borde periódicas para ambos parámetros de orden.

Las condiciones iniciales corresponden a fluctuaciones aleatorias en ambos parámetros de orden.

Para el copolímero se utilizó $c_2 = 0.1$, $u_2 = 1$, $D_2 = 1$ y $\alpha = 1$, $\bar{\phi} = 0$. Para este conjunto de parámetros, la estructura corresponde de copolímero a una estructura de lamelas.

Para el solvente se utilizó $c_1 = 0.3$, $u_1 = 1$, $D_1 = 0.5$.

Los parámetros de interacción fueron $b_1 = 0.07$, $b_2 = 0.2$, $b_3 = 0$ y $b_4 = 0.1$.

En la figura 4.2 se muestra la evolución temporal de la separación de fase del sistema copolímero-solvente.

El parámetro b_1 , determina la preferencia o afinidad del solvente con uno de los bloques del copolímero. Para el valor $b_1 = 0.07$, se observa una marcada afinidad con uno de los bloques lo que origina la formación de micelas de copolímero.

Si disminuimos el valor de b_1 , a un valor de 0.03, el sistema obtenido se ilustra en la figura 4.3.

Un valor menor de b_1 , se traduce en una afinidad semejante entre los bloques del copolímero y el solvente. Esto se observa en la figura 4.3 donde la interfase de los dominios de copolímero está compuesta de manera uniforme por ambos bloques.

El parámetro b_1 , permite modelar la interacción entre el solvente y los bloques del copolímero. Una adecuada elección de b_1 , permite simular procesos observados experimentalmente como ser la formación de miscelas de copolímero inmersas en un solvente [OI95].

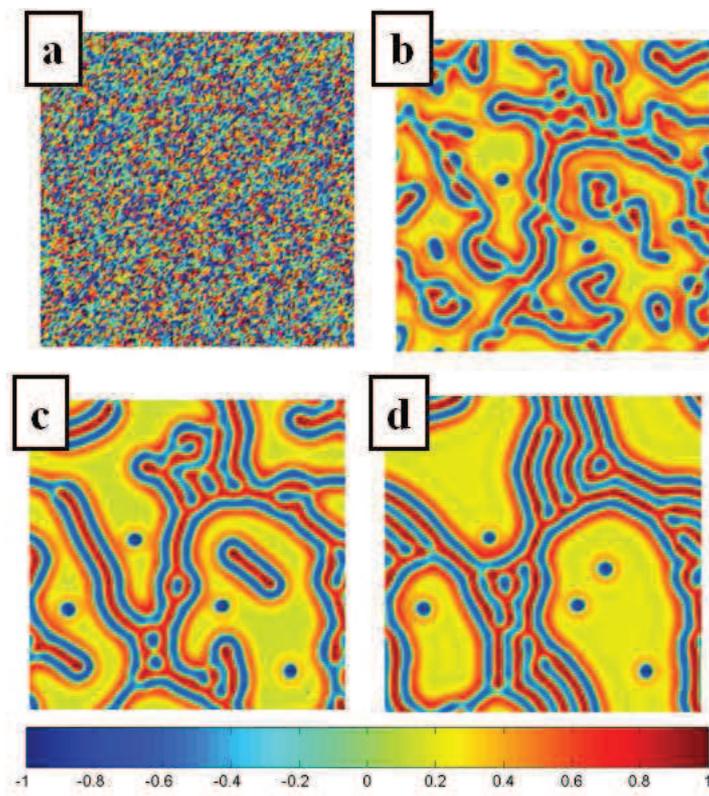


Figura 4.2: Representación del parámetro de orden ϕ , que representa al copolímero. Los tiempos de simulación que representa cada imagen son **a**- $t=0$, **b**- $t=100$, **c**- $t=500$, **d**- $t=1000$. Los valores de simulación se detallan en el texto.

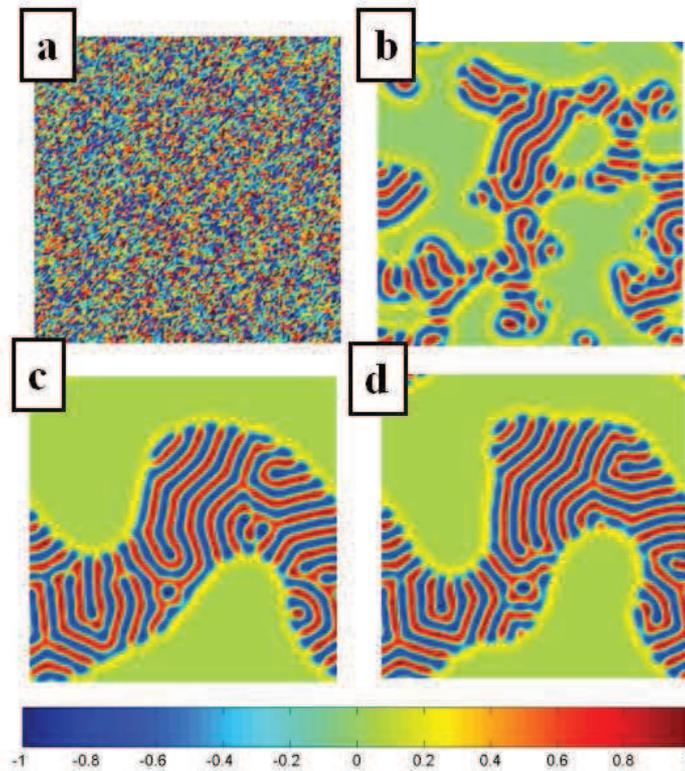


Figura 4.3: Representación del parámetro de orden ϕ , que representa al copolímero. Los tiempos de simulación que representa cada imagen son **a**- $t=0$, **b**- $t=100$, **c**- $t=500$, **d**- $t=1000$. Los valores de simulación se detallan en el texto.

4.6. Aplicaciones

El modelo desarrollado anteriormente permite la simulación de un gran número de procesos. En especial procesos de confinamiento de copolímeros entre un sustrato rígido y una interface libre.

En la siguiente sección se simula la evolución temporal de un film de copolímero con simetría de lamelas, confinado entre un sustrato y una superficie libre. Se analiza la evolución de la orientación de la estructura lamelar y se compara con los resultados experimentales presentes en la literatura.

Otro sistema simulado corresponde a la formación de nuevas estructuras producto del confinamiento de la mezcla de copolímero en nanogotas obtenidas por el proceso de dewetting. Los resultados obtenidos se comparan con recientes trabajos experimentales, realizados por Farrell [RAFM11].

4.6.1. Sistema de copolímero en fase lamelar con superficie libre

Cuando un film de copolímero dibloque (aproximadamente de 100nm), con simetría lamelar, es depositado sobre un sustrato plano la diferencia de energía

superficial de los bloques con el sustrato genera una orientación preferencial paralela al sustrato. El espesor del film presenta un espesor cuantizado en su estado ordenado.

En este caso, el espesor del film satisface la ecuación

$$d_n = nH \quad (4.48)$$

ó

$$d_n = (n + 1/2)H \quad (4.49)$$

Donde H es la periodicidad del sistema.

En realidad después de depositar el film, de espesor inicial d , el espesor siempre tendrá un valor comprendido entre $d_n \leq d \leq d_{n+1}$, para algún valor de n . La fuerte selección de periodicidad que caracteriza a los copolímeros generará la desestabilización del espesor inicial en diferentes zonas del film. Así, el film contendrá zonas con un espesor d_n y áreas con espesor d_{n+1} . Estas zonas son llamadas islas o agujeros [PCMG95]. Ver figura 4.4.

Para las islas, el espesor del film d se encuentra comprendido entre

$$d_n < d < \left(\frac{d_n + d_{n+1}}{2} \right) \quad (4.50)$$

y para los agujeros

$$\left(\frac{d_n + d_{n+1}}{2} \right) < d < d_n \quad (4.51)$$

La superficie libre presenta una dimensión característica de los dominios $\lambda(t)$, que representa el tamaño promedio de los agujeros. Se ha observado que la evolución temporal de $\lambda(t)$, responde a una ley de potencia $\lambda(t) \sim t^\alpha$, con $\alpha = 1/3$ [PCMG95].

En la figura 4.5 se reproduce la imagen perteneciente a la referencia [OP88], de la superficie libre de un film de copolímero en fase lamelar soportado sobre un sustrato rígido. La imagen obtenida mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), muestra una configuración típica de la superficie libre del film con islas y agujeros.

Experimentalmente se ha observado una característica importante de este proceso de ruptura, donde una transición desde el estado paralelo a la superficie del sustrato a perpendicular ocurre cuando el espesor del film se incrementa. Esta transición ocurre sobre ciertos números de lamelas entre 3 y 8 [CT94].

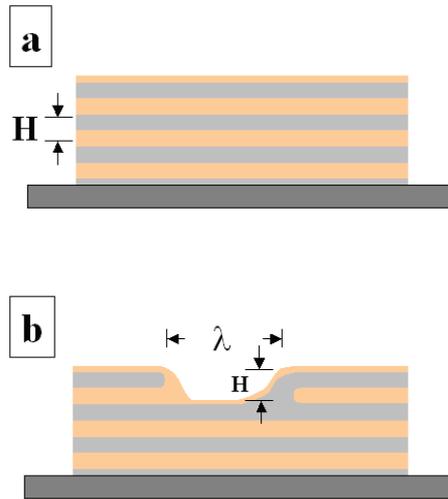


Figura 4.4: Formación de terrazas y agujeros en la superficie libre de un film de copolímero con fase lamelar, soportado sobre un sustrato rígido. En la figura **a**, se representa la configuración inicial, la periodicidad de la fase lamelar se indica con la letra H . En la figura **b**, se grafica la formación de ruptura del film, produciendo terrazas y agujeros. La longitud característica λ es indicada.

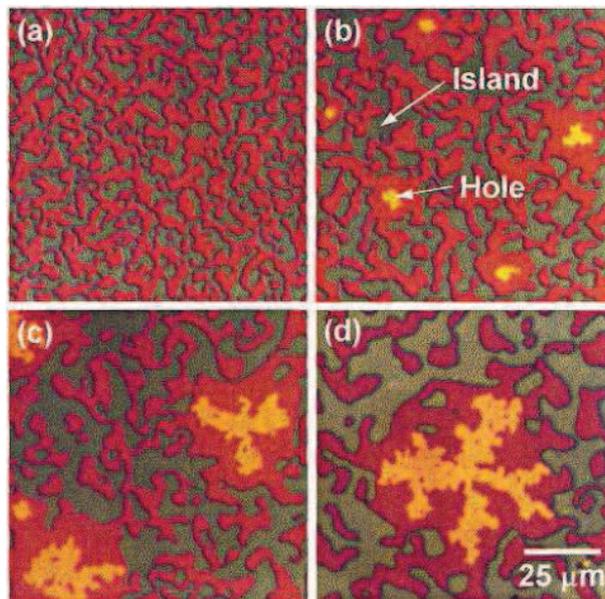


Figura 4.5: Imagen AFM. Se ilustra la topología de la superficie libre de un film de copolímero PS-PB en fase de lamelas. Se indica las formación de terrazas y agujeros. La figura se extrajo de la referencia [OP88].

4.6.2. Simulación

Para simular la evolución temporal de un film de copolímero en fase de lamelas confinado entre un sustrato rígido y una interfase libre (aire), se modeló al sistema copolímero-aire como un sistema ternario (copolímero-solvente), donde el aire se trató como un mal solvente.

La interacción con el sustrato se simuló a través de un potencial externo de la forma [Ito98]

$$P(x, y, z) = P_0 \exp[-z/z_0] \phi \quad (4.52)$$

donde el signo de P_0 determina la preferencia hacia uno de los bloques del copolímero. El término z_0 determina el alcance del potencial de interacción .

La coordenada z referencia la dirección normal al sustrato. En la figura 4.7, se ilustra el sistema representado.

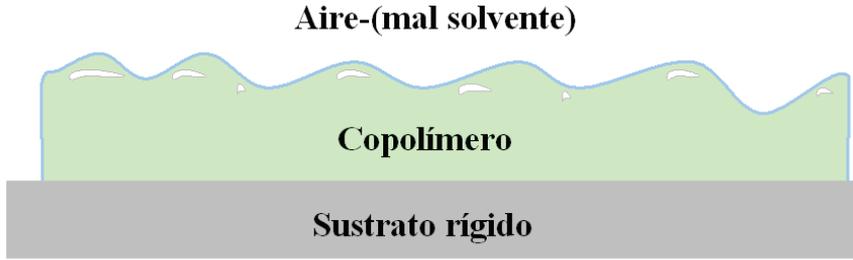


Figura 4.6: Representación del sistema simulado. Un film de copolímero es confinado entre un sustrato rígido y una superficie libre.

Se simuló el sistema con un grillado de $512 \times 512 \times 128, (x, y, z)$ con $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 1$, $\Delta t = 2$ y condiciones de borde periódicas en las direcciones x e y . En la dirección z se utilizaron condiciones de borde de no flujo [OI95]. Para la evolución temporal se utilizó el algoritmo de Eyre detallado anteriormente y las derivadas espaciales se resolvieron mediante un método espectral [Ito98].

Para el copolímero se utilizó $c_2 = 0,1$, $u_2 = 1$, $D_2 = 1$ y $\alpha = 1$, $\bar{\phi} = 0$ que corresponde a una estructura de lamelas.

La interacción entre el aire y el copolímero se modeló considerando al aire como un mal solvente, es decir, con una baja afinidad entre el solvente y el copolímero. Para ello se eligieron adecuadamente los valores del potencial de interacción.

Los parámetros de interacción fueron $b_1 = 0,02$, $b_2 = 0,5$, $b_3 = 0$ y $b_4 = 1$, para obtener una baja afinidad entre el solvente (aire) y el copolímero.

La interacción entre el copolímero y el sustrato se simuló mediante el potencial externo presentado en la ecuación 4.58. Se utilizó el valor $P_0 = 0,01$ que representa una baja interacción entre el sustrato y el copolímero y $z_0 = 0,1$ que limita la interacción del potencial a una distancia extremadamente pequeña cerca de la pared (del orden de 50 nm, menor que el espesor H de las lamelas).

La condición inicial se ilustra en la figura 4.7 y representa la conformación de un film de copolímero en fase desordenada confinado entre el sustrato y la superficie libre.

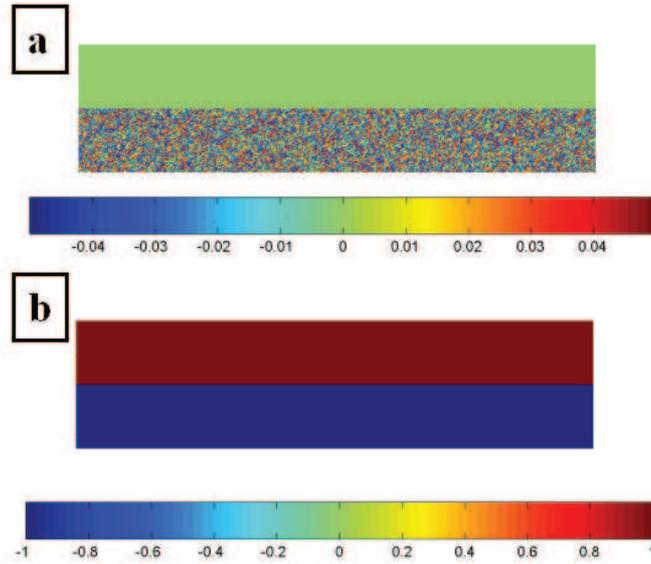


Figura 4.7: Condiciones iniciales de los parámetros de orden ϕ y η respectivamente. La condición inicial representa un film de copolímero en fase desordenada confinado entre un sustrato rígido y una superficie libre. Las escalas de colores indican el valor de los parámetros de orden ϕ y η .

En la figura 4.8, se ilustra la evolución temporal del film de copolímero. Inicialmente la estructura de lamelas tiende a formarse paralela al sustrato, inducida por la interacción del sustrato y la afinidad hacia uno de los bloques que conforman el copolímero. La fuerte selectividad de longitud de onda que caracterizan a los copolímeros produce en una segunda etapa en la evolución temporal en la cual la estructura se ordena en forma perpendicular al sustrato. Este proceso responde a que el espesor inicial del film no corresponde a un valor múltiplo de la longitud de onda característica del copolímero [CT94].

Por esta razón la formación de una estructura paralela al sustrato se ve fuertemente frustrada. El cambio en orientación resulta de la competencia entre dos interacciones, por un lado la fuerte selectividad de la longitud de onda, por otro lado la afinidad del sustrato sobre uno de los bloques del copolímero. En este caso se utilizó un valor bajo de interacción o afinidad del sustrato, por lo cual se observa la transición desde un estado inicial paralelo hacia un estado perpendicular.

El proceso es un proceso gradual mediado por una interface con estructura de lamela perforada. En la figura 4.9, se aprecia claramente la evolución de los dominios con orientación perpendicular.

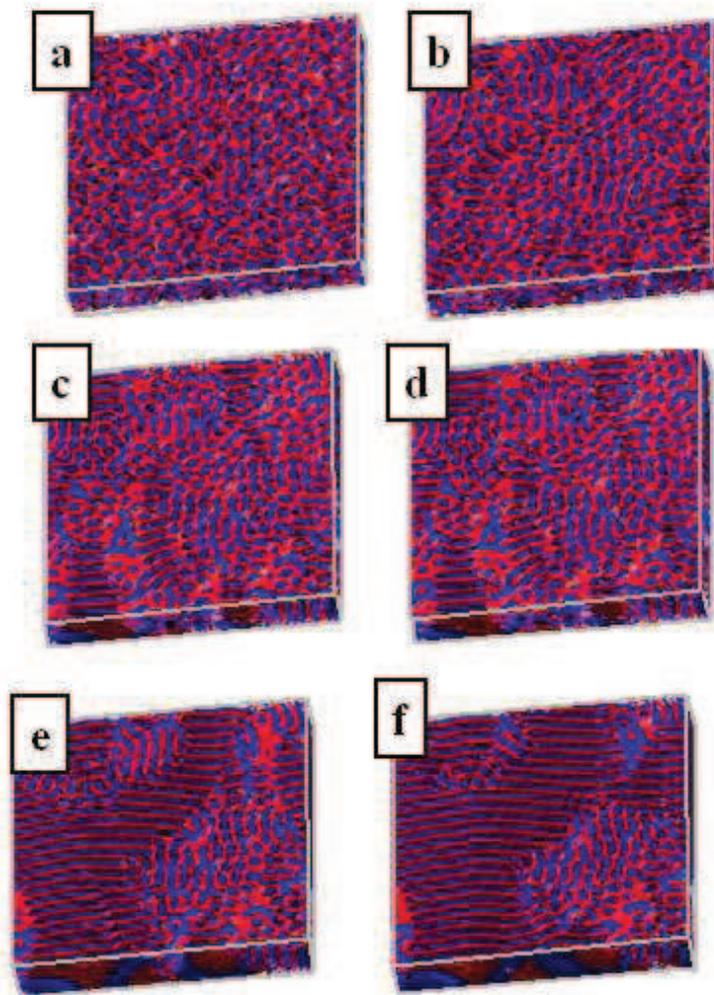


Figura 4.8: Evolución temporal de un copolímero en fase lamelar confinado entre un sustrato rígido y una superficie libre. Los tiempos de simulación son **a**- $t=10$, **b**- $t=100$, **c**- $t=500$, **d**- $t=1000$, **e**- $t=5000$, **f**- $t=10000$. Inicialmente la estructura de lamelas tiende a alinearse paralela al sustrato, inducida por la interacción del sustrato. La fuerte selectividad de longitud de onda que caracterizan a los copolímeros produce en una segunda etapa la alineación perpendicular. La alineación perpendicular se produce cuando el espesor del film es distinto a algún valor de equilibrio del copolímero, y para valores bajos de interacción del sustrato.

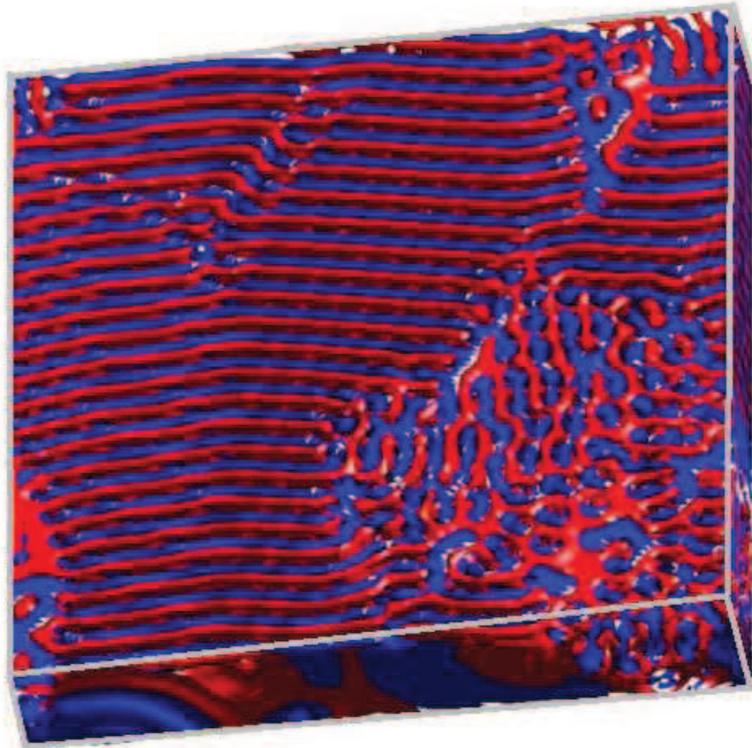


Figura 4.9: Morfología del film de copolímero para un tiempo $t = 5 \times 10^4$. En la superficie libre se aprecia claramente la formación de zonas con estructura de lamelas perforadas, que producen la transición entre las regiones donde el patrón de lamelas está orientado perpendicularmente respecto del sustrato y zonas cuya orientación es paralela.

Este comportamiento se ha observado en sistemas experimentales [CT94].

Las simulaciones realizadas muestran una dinámica común a sistemas de film de copolímeros confinados entre un sustrato rígido y una superficie libre.

Por ejemplo, el grupo de Lyaklova [KSLS06] ha estudiado mediante simulación DSCFT la orientación de los cilindros que conforman la fase hexagonal de un film de copolímero bloque soportado sobre un sustrato. La orientación responde fuertemente a el espesor del film. La transición entre los cilindros paralelos al sustrato en la parte inferior de las terrazas y los cilindros perpendiculares en la parte superior, son separados por una interface mezcla de cilindros paralelos y lamelas perforadas.

Es importante remarcar que la dinámica de ordenamiento es imposible de simular con el método DSCFT.

Por esta razón el método detallado en esta sección presenta grandes ventajas frente al método DSCFT [MMR10] o simulaciones de Monte Carlo [CL07], ya que permite estudiar la dinámica de formación de un film de copolímero confinado.

Por otro lado el algoritmo Eyre utilizado para su resolución numérica brinda

un eficiente manejo los recursos computacionales requeridos para la simulación.

4.6.3. Estructuras de copolímeros confinados en nanogotas obtenidas por dewetting

El proceso de dewetting es un fenómeno que ocurre sobre un film líquido. Partiendo desde un film homogéneo depositado sobre un sustrato, el proceso de dewetting tiene como resultado la ruptura del film y la formación de arreglos de gotas [Rei92].

Generalmente, el film es preparado por spin-coating y depositado sobre un sustrato plano. Durante el proceso de annealing la superficie del polímero es dominada por ondas excitadas térmicamente.

Las modulaciones z inducidas térmicamente en la superficie del líquido se modelan con la expresión

$$z(\vec{r}, t) = h + \delta h \exp[i\vec{q} \cdot \vec{r}] \quad (4.53)$$

donde h es el espesor inicial del film.
con

$$\delta h = \delta h_0 \exp[t/\tau_q] \quad (4.54)$$

Donde τ_q , representa el tiempo de relajación de los modos q que presenta la perturbación.

Siguiendo la dinámica de descomposición espinodal, las perturbaciones son amplificadas exponencialmente si son menores a un valor crítico q_c . El modo que crece más rápidamente es

$$q_m = \sqrt{3/2} \frac{a}{h^2} \quad (4.55)$$

con h el espesor inicial del film y a , el tamaño molecular.
La fluctuación máxima tiene un tiempo característico

$$\tau_{q_m} = \frac{\pi\gamma\eta}{6a} \quad (4.56)$$

Con η la viscosidad y γ la tensión superficial. En un film de poliestireno, por ejemplo, un valor típico es q_m es $q_m \sim (1 - 10)10^6 m^{-1}$ [Rei92].

Las inestabilidades generan la ruptura del film en puntos sobre la superficie.

Una vez producida la ruptura del film, los agujeros crecerán de forma proporcional al tiempo $R \sim t$, donde R representa el tamaño promedio de los agujeros [Rei92]. La evolución y colisión de los agujeros, transforma al film en una estructura de Voronoi de bordes. Durante la evolución posterior, los bordes aproximadamente toroidales, decaen en una forma de corona de gotas aisladas. La ruptura de los bordes es debida a inestabilidades de Rayleigh.

La forma final de las gotas presenta un ángulo de contacto determinado por la ley de Young

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (4.57)$$

Donde γ_{sg}, γ_{sl} y γ_{lg} representan las tensiones superficiales entre las interfaces sólido-gas, sólido-líquido y líquido-gas respectivamente. Típicamente para un film de PS, el ángulo de contacto se encuentra entre 8 y 12 grados [Rei92].

El ángulo de contacto se ilustra en la figura 4.10.

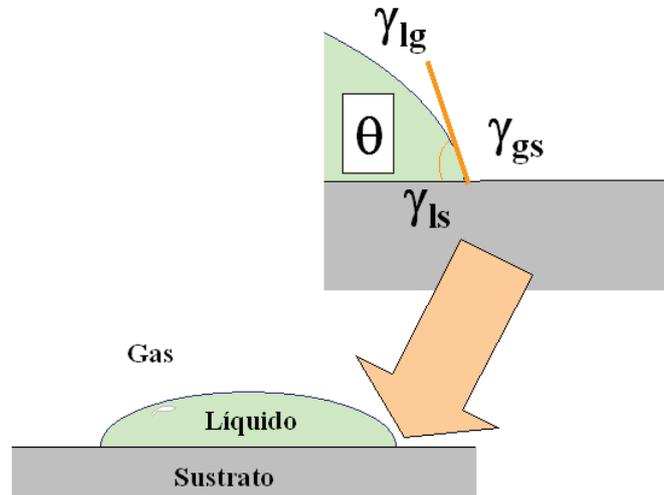


Figura 4.10: Ángulo de contacto. El ángulo de contacto θ de la gota de líquido formada después del proceso de dewetting se determina con la ecuación de Young. En la gráfica, γ_{lg} , representa la tensión superficial líquido-gas, γ_{ls} , representa la tensión superficial líquido-sólido y γ_{sg} , representa la tensión superficial sólido-gas.

El proceso de dewetting puede observarse en la figura 4.11. Las imágenes corresponden a un proceso de dewetting de un film de PS. La figura es extraída de la referencia [Rei92].

Cuando el líquido utilizado es homogéneo, la forma de la gota queda determinada por las tensiones superficiales de acuerdo con la ecuación de Young. Sin embargo si la composición del líquido es anisotrópica la forma de la gota cambia. La competencia entre la tensión superficial y la estructura interna determinan la forma última de la gota. Por ejemplo, por efectos de anisotropía, se han observado en sistemas de copolímeros en fase lamelar la formación de gotas con estructura piramidal [CMMDV06].

Hemos mencionado que confinar un copolímero altera su estructura en volumen. Utilizando un proceso de dewetting se han fabricado nanoanillos, obtenidos de confinar en nanogotas una mezcla de copolímeros con estructura hexagonal [RAFM11].

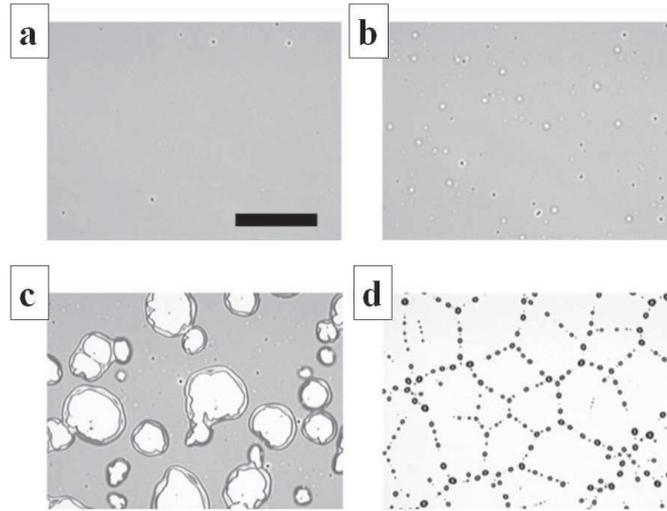


Figura 4.11: Imagen de microscopía óptica. Proceso de dewetting de un film de PS, soportado sobre un sustrato de silicio. **a**-inestabilidades térmicas propagan sobre la superficie del film provocando la ruptura en pequeños agujeritos. **b**-el tamaño de los agujeros crece en el tiempo. **c**-la colisión de los agujeros provoca la formación de bordes (rim). **d**-la etapa avanzada de dewetting finaliza con la desestabilización de los bordes formando pequeñas gotas. La figura se a extraído de la referencia [Rei92].

4.6.4. Simulación

Para simular la evolución temporal de una gota de copolímero depositada sobre un sustrato rígido se modeló al sistema copolímero-aire como un sistema ternario (copolímero-solvente), donde el aire se trató como un mal solvente.

La interacción con el sustrato se simuló a través de un potencial externo de la forma

$$P(x, y, z) = P_0 \exp[-z/z_0] \phi \quad (4.58)$$

donde el signo de P_0 determina la preferencia hacia uno de los bloques del copolímero. El término z_0 determina el alcance del potencial de interacción .

La coordenada z referencia la dirección normal al sustrato. En la figura 4.12, se ilustra el sistema representado.

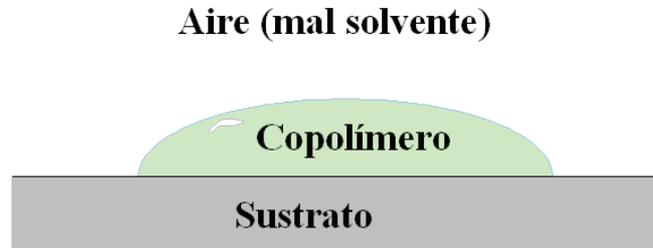


Figura 4.12: Representación esquemática del sistema simulado. Una gota de copolímero soportada sobre un sustrato rígido.

Se simuló el sistema con un grillado de $128 \times 128 \times 64, (x, y, z)$ con $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 0.3$, $\Delta t = 2$ y condiciones de borde periódicas en las direcciones x e y . En la dirección z se utilizaron condiciones de borde de no flujo [OI95]. Para la evolución temporal se utilizó el algoritmo de Eyre detallado anteriormente y las derivadas espaciales se resolvieron mediante un método espectral [Ito98].

Se estudió el efecto del confinamiento para las estructuras en bulk de lamelas, cilindros y estructuras BCC.

Para el sistema de lamelas se utilizó $c_2 = 0.1$, $u_2 = 1$, $D_2 = 1$ y $\alpha = 1$, $\bar{\phi} = 0$

Para el sistema de cilindros se utilizó $c_2 = 0.1$, $u_2 = 1$, $D_2 = 1$ y $\alpha = 1$, $\bar{\phi} = 0.05$

Para el sistema BCC se utilizó $c_2 = 0.1$, $u_2 = 1$, $D_2 = 1$ y $\alpha = 1$, $\bar{\phi} = 0.1$

La interacción entre el aire y el copolímero se modeló considerando al aire como un mal solvente, es decir, con una baja afinidad entre el solvente y el copolímero. Para ello se eligieron adecuadamente los valores del potencial de interacción.

Los parámetros de interacción fueron $b_2 = 0.5$, $b_3 = 0$ y $b_4 = 1$, para obtener una baja afinidad entre el solvente (aire) y el copolímero.

La interacción entre el copolímero y el sustrato se simuló mediante el potencial externo presentado en la ecuación 4.58. Se utilizaron diferentes valores para la interacción P_0 , para estudiar los efectos del sustrato sobre las morfologías obtenidas. Al parámetro z_0 se le asignó un valor de 0,1 que limita la interacción del potencial a una distancia extremadamente pequeña cerca de la pared, mucho menor que el radio de giro de las moléculas.

La condición inicial se ilustra en la figura 4.13 y representa la conformación de un copolímero en fase desordenada confinado en una nanogota depositada sobre un sustrato.

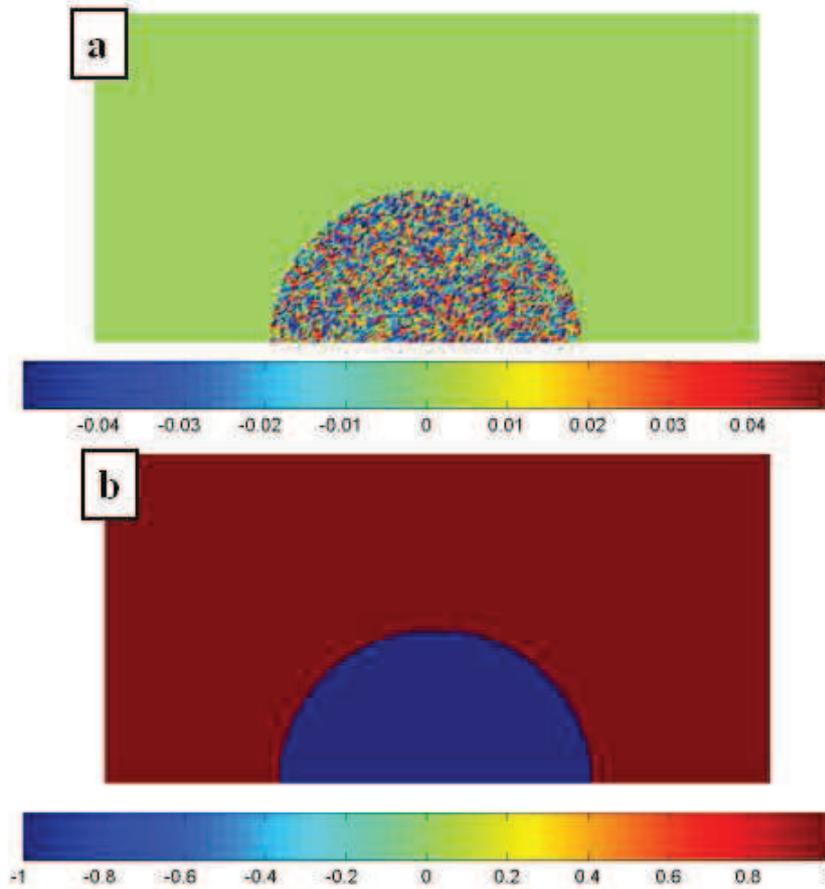


Figura 4.13: Condiciones iniciales de los parámetros de orden ϕ y η respectivamente. La condición inicial representa una gota de copolímero en fase desordenada soportada sobre un sustrato.

La fase lamelar se simuló para diferentes valores de b_1 y P_0 . Los parámetros anteriores representan la afinidad sobre uno de los bloques del copolímero con el aire y con el sustrato. La relación entre ambos generan diferentes morfologías de las gotas de copolímero.

En la figura 4.14 se ilustran las diferentes estructuras desarrolladas por el copolímero confinado en una nanogota. En todos los casos la forma de la gota presenta una forma del tipo piramidal, inducida por la estructura lamelar del copolímero. Se observa en todos los casos una orientación paralela al sustrato.

Trabajos experimentales presentes en la literatura muestran una formación similar de las estructuras dentro de las nanogotas. En particular se presenta en la figura 4.15, la imagen de una nanogota obtenida por el proceso de dewetting un copolímero dibloque poliestireno-polimetilmetacrilato (PS-PMMA) en fase de lamelas. Los detalles pueden consultarse en la referencia [CMMDV06].

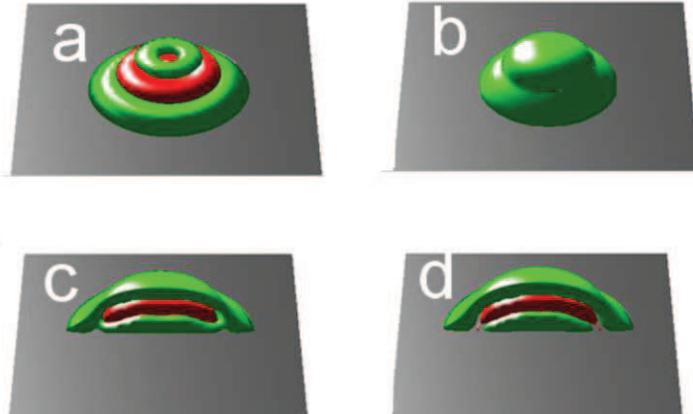


Figura 4.14: Estructuras de nanogotas obtenidas para un copolímero en fase bulk de lamelas. Las imágenes reflejan la interacción del sustrato y la superficie libre, que determinan la forma final de la nanogota. Los valores de interacción son **a** $P = 0.01$, $b_1 = 0.02$. **b** $P = 0.01$, $b_1 = 0.03$. **c** $P = 0.01$, $b_1 = 0.05$. **d** $P = 0.02$, $b_1 = 0.02$. En las figuras **c** y **d** se muestra un corte para observar el interior de la gota.

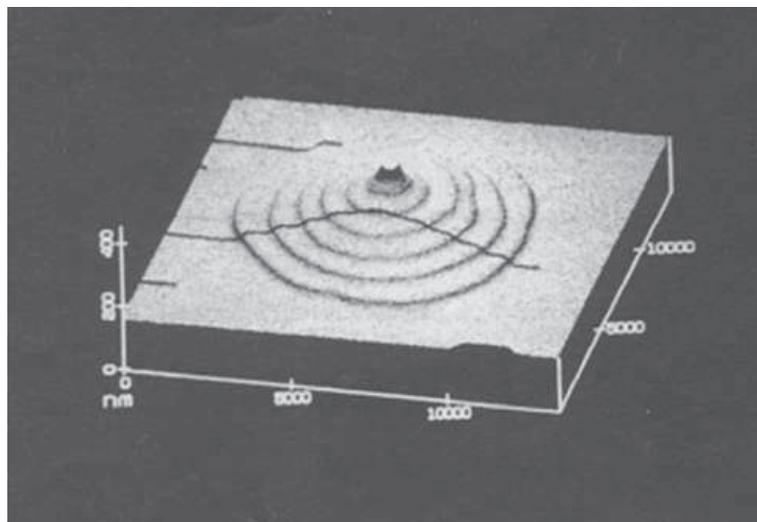


Figura 4.15: Imagen AFM. Nanogota de copolímero en fase de lamelas obtenida mediante el proceso de dewetting. Puede observarse la forma escalonada de la gota inducida por la competencia entre la tensión superficial en la superficie del líquido y la estructura de lamelas que conforma la gota de copolímero. La imagen se extrajo de la referencia [RAFM11]

Notar la excelente concordancia entre los resultados de la simulación (figura 4.14, panel *a*) y los datos experimentales mostrados en la figura 4.15. Al igual que en la figura 4.14, los experimentos muestran la generación de una estructura de terrazas que emerge como consecuencia de la estructura del copolímero.

La fase BCC se simuló para diferentes valores de b_1 y $P_0 = 0.02$.

En la figura 4.16 se ilustran las diferentes estructuras desarrolladas por el copolímero confinado en una nanogota.

En este caso las morfologías corresponden a un valor fijo de interacción con el sustrato y diferentes valores de interacción con el aire. Cuando la interacción del aire es suave, la morfología de las gotas presenta una gran similitud con las obtenidas en confinamientos esféricos para copolímeros en fase BCC [CL07] (inset *a* y *b*). Con una interacción fuerte del aire, la estructura BCC es fuertemente alterada, formándose una estructura lamelar concéntrica (inset *c*).

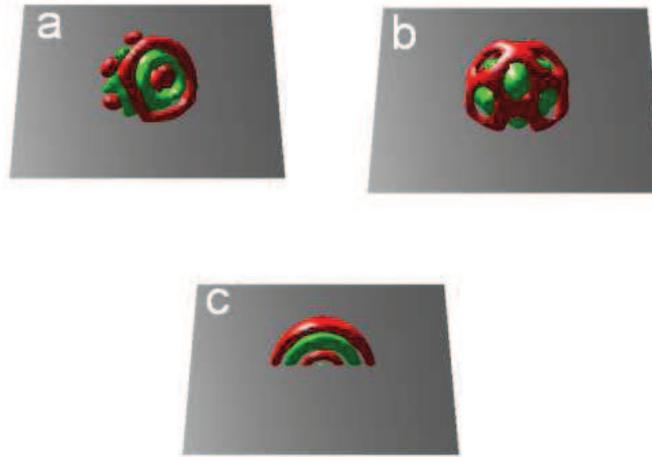


Figura 4.16: Estructuras de nanogotas obtenidas para un copolímero en fase bulk de esferas BCC. Las imágenes reflejan la interacción del sustrato y la superficie libre, que determinan la forma final de la nanogota. Los valores de interacción son **a** $P = 0,02, b_1 = 0,01$. **b** $P = 0,02, b_1 = 0,01$. **c** $P = 0,02, b_1 = 0,06$. La figura **c** se muestra en corte para observar el interior de la gota.

La fase hexagonal se simuló para diferentes valores de b_1 y $P_0 = 0,02$.

En la figura 4.17 se ilustran las diferentes estructuras desarrolladas por el copolímero confinado en una nanogota.

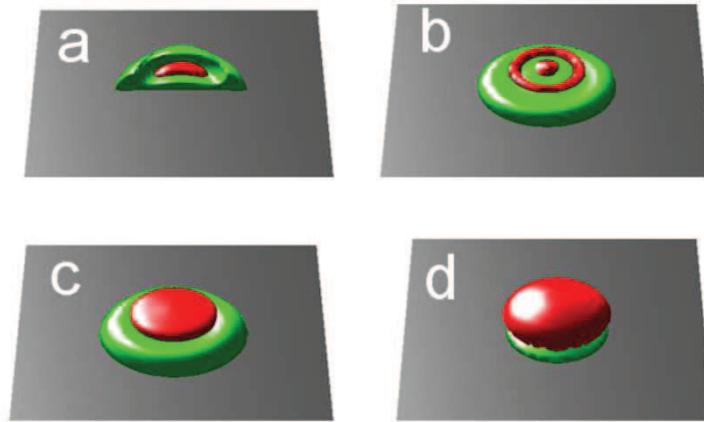


Figura 4.17: Estructuras de nanogotas obtenidas para un copolímero en fase bulk de arreglos hexagonales. Las imágenes reflejan la inetracción del sustrato y la superficie libre, que determinan la forma final de la nanogota. Los valores de interacción son **a** $P = 0.02$, $b_1 = 0.01$. **b** $P = 0.02$, $b_1 = 0.02$. **c** $P = 0.02$, $b_1 = 0.03$. **d** $P = 0.02$, $b_1 = 0.04$

En la figura, las imágenes corresponden a valores crecientes de b_1 . El fuerte confinamiento inducido por el sustrato y el aire producen una marcada alteración de la fase hexagonal. Por efectos de curvatura los cilindros se transforman en anillos paralelos al sustrato.

Trabajos experimentales presentes en la literatura muestran una formación similar de nanoanillos obtenidos en gotas generadas por dewetting. En particular se presenta en la figura 4.18, la imagen de una nanogota obtenida por el proceso de dewetting un copolímero dibloque PS-PS en fase hexagonal de cilindros. Los detalles pueden consultarse en la referencia [RAFM11].

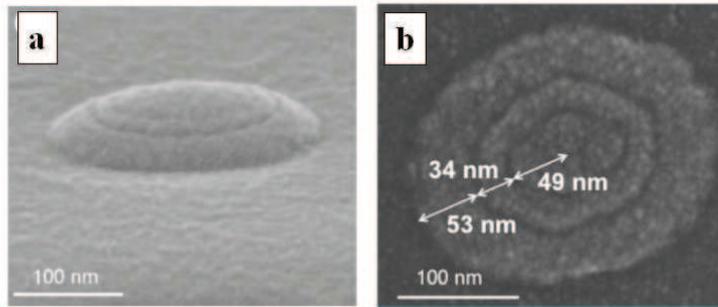


Figura 4.18: Imagen TEM. Nanogota de copolímero en fase de cilindros en arreglos hexagonales obtenida mediante el proceso de dewetting. El fuerte confinamiento transforma la estructura en bulk del copolímero. El proceso permite fabricar nano-anillos. Los detalles experimentales se pueden consultar en la referencia [RAFM11].

Notar la excelente concordancia entre los resultados obtenidos (figura 4.17 panel *b*) y los resultados experimentales presentados en la figura 4.18.

4.7. Conclusión

Las morfologías en bulk de copolímeros dibloque han sido estudiadas extensivamente en la literatura tanto en forma experimental como teórica.

Dependiendo de la composición de los bloques que lo conforman, las estructuras en bulk corresponden a lamelas, giroides, arreglos hexagonales de cilindros y estructuras BCC de esferas.

Recientes investigaciones han demostrado que el confinamiento es una poderosa herramienta para quebrar la simetría de una estructura, y obtener nuevas formas, distintas a las del bulk.

La simulación de los procesos de formación de estructuras de copolímeros confinados requiere de un alto costo computacional. Por esta razón es imprescindible contar con un algoritmo altamente eficiente para realizar las simulaciones numéricas.

En sistemas de copolímeros modelados bajo la teoría de Ginzburg-Landau, la evolución temporal se realiza a través de la ecuación de Cahn-Hilliard.

El método tradicional para su simulación numérica es el método de simulación de dinámica de celdas (CDS). El método CDS presenta una buena convergencia, sin embargo requiere de un paso de tiempo extremadamente pequeño para ser estable.

En este capítulo se desarrolló la implementación del algoritmo de Eyre, para la resolución numérica de la ecuación de Cahn-Hilliard en sistemas de copolímeros modelado bajo la teoría de Ginzburg-Landau.

Se comparó la solución numérica obtenida por el método de Eyre y CDS. Para un error acotado en un rango de 3-5 por ciento en la solución, el método de Eyre resultó hasta 100 veces más veloz que el método CDS.

Este resultado tiene fuertes incidencias en el tiempo computacional requerido para evaluar la dinámica de separación de fases en un sistema de copolímero.

Para estudiar procesos de separación de fase de film de copolímeros confinados entre un sustrato rígido y una superficie libre, se modeló el sistema como un sistema ternario copolímero-solvente.

La fase aire se modeló como un mal solvente, y la interacción del sustrato a través de un potencial externo.

Para su resolución numérica se desarrolló el algoritmo de Eyre para un sistema copolímero-solvente.

En la parte final del capítulo se detallan algunas aplicaciones realizadas con el nuevo esquema numérico.

En particular se simuló la evolución temporal de un copolímero con estructura de lamelas confinado entre un sustrato rígido y una superficie libre.

También se simuló el proceso de formación de nuevas morfologías por confinamiento en nanogotas, creadas a partir de un proceso de dewetting. Las estructuras obtenidas mostraron una gran similitud con los resultados experimentales presentes en la literatura.

El modelo captura las interacciones fundamentales que determinan la dinámica del proceso de separación de fase de un sistema de copolímero confinado entre un sustrato rígido y una superficie libre.

Además, su resolución numérica es altamente eficaz producto de la implementación del algoritmo de Eyre. Si bien es este estudio no se ha realizado un estudio extensivo de las simetrías y diagramas de fases que emergen como consecuencia del confinamiento, este análisis queda para trabajos futuros.

Capítulo 5

Membranas de copolímero con fase hexagonal.

5.1. Introducción

El estudio de arreglos cristalinos de partículas en superficies curvas, tiene su origen hace más de 100 años con el problema de Thompson [Tho04]. El problema original hace referencia al estado fundamental de un conjunto de electrones, sobre un cascarón esférico. En el plano, la configuración de equilibrio de un conjunto de partículas cargadas con igual signo es un arreglo o red cristalina hexagonal perfectamente ordenada, es decir libre de defectos.

La curvatura gaussiana favorece la formación de defectos topológicos que serían energéticamente prohibitivos en cristales planos. La forma esférica tiene una curvatura gaussiana positiva que afecta la configuración de equilibrio de las partículas confinadas en el cascarón. Las configuraciones de equilibrio contienen defectos sobre la estructura hexagonal, algo totalmente inesperado en un cristal plano.

En cristales esféricos con un número bajo de partículas (≤ 150), las configuraciones de equilibrio contienen 12 disclinaciones positivas ubicadas en los vértices de un isocaedro [KKG03].

La generalización del problema de Thompson incluye sistemas biológicos como virus [BKGS99], coloidomas [KKG03], granos de polen [ARBW03], sistemas de multielectrones en burbujas de helio [Lei95], fullerenos [HWKS85], etc.

En sistemas fuera del equilibrio, la curvatura también altera la dinámica de las dislocaciones, a través de un potencial geométrico modificando el movimiento Glide y Climb de las dislocaciones [VVN06].

El problema inverso también es muy interesante. Supongamos que tenemos un sistema con orden cristalino, ¿qué sucederá si permitimos que el sustrato se deforme?. Cuando un defecto se encuentra sobre una membrana con libertad de desplazamiento se producirá sobre la superficie una inestabilidad que deformará la superficie. El problema se conoce con el nombre de buckling. El proceso de buckling tiene como resultado el apantallamiento de la carga topológica del defecto mediante curvatura. Recientemente el estudio de buckling ha despertado un alto interés en films de grafeno [Car07]. Las ondulaciones sobre la membrana de grafeno alteran las propiedades electrónicas del material. Estas ondulaciones

se creen provienen de inestabilidades creadas por defectos [Gaz09].

En este capítulo se estudia la dinámica de una membrana de copolímero dibloque en fase hexagonal. Denominamos membrana de copolímero dibloque a un film de copolímero con espesor del orden del tamaño de los dominios y que presenta la posibilidad de deformarse libremente. En un sistema plano de copolímero, la dinámica de coarsening produce la relajación de la energía mediante difusión y aniquilación de defectos. En una membrana de copolímero, la relajación de la energía de la fase hexagonal resulta de un efecto combinado de la difusión y aniquilación de defectos y del proceso de buckling, el cual es inducido por los defectos y genera un apantallamiento de los mismos. En la membrana los defectos se encuentran parcial o totalmente apantallados, lo que modifica la dinámica respecto al proceso de coarsening generado en un sistema plano.

En la primera parte del capítulo se analizan las propiedades geométricas de membranas dentro de la parametrización de Monge. Posteriormente se detallan la interacción entre defectos y curvatura y el proceso de buckling.

A continuación se desarrolla el modelo de Helfrich-Canham-Brazovskii que se utilizará para modelar la membrana de copolímero. En la parte final del capítulo se presentan los resultados obtenidos mediante simulación numérica de la dinámica de una membrana de copolímero. Se analizan y discuten los procesos de buckling.

5.2. Parametrización de Monge, definiciones de geometría analítica

En este capítulo se utilizará la parametrización de Monge, para describir la superficie de la membrana y sus propiedades geométricas.

En la parametrización de Monge la posición de un punto perteneciente a una superficie embebida en un espacio 3D, cuyas coordenadas son $\vec{r} = (x_1, x_2, x_3)$, se expresan a través de sus coordenadas en el plano (x_1, x_2) y con una componente z , función de las coordenadas (x_1, x_2) , la cual denominamos $h(x_1, x_2)$ [VFN06], [FST07]. La posición del punto bajo la representación de Monge se escribe como

$$\vec{r} = [x_1, x_2, h(x_1, x_2)] \quad (5.1)$$

Los vectores tangentes a la superficie se definen de la siguiente manera

$$\vec{e}_1 = (1, 0, \frac{\partial h}{\partial x_1}) = (1, 0, \partial_1 h) \quad (5.2)$$

$$\vec{e}_2 = (0, 1, \frac{\partial h}{\partial x_2}) = (0, 1, \partial_2 h) \quad (5.3)$$

El vector normal de la superficie resulta

$$\vec{n} = \frac{\vec{e}_1 \wedge \vec{e}_2}{|\vec{e}_1 \wedge \vec{e}_2|} = \frac{1}{\sqrt{g}}(-(\partial_1 h), -(\partial_2 h), 1) \quad (5.4)$$

Los vectores \vec{e}_1 , \vec{e}_2 y \vec{n} , cumplen con la siguiente relación

$$\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j = \delta_{ij} \quad (5.5)$$

$$\vec{e}_i \cdot \vec{n} = 0 \quad (5.6)$$

Con $i, j = 1, 2$

La representación de Monge se ilustra esquemáticamente en la figura 5.1. Las coordenadas sobre la superficie reciben el nombre de coordenadas locales.

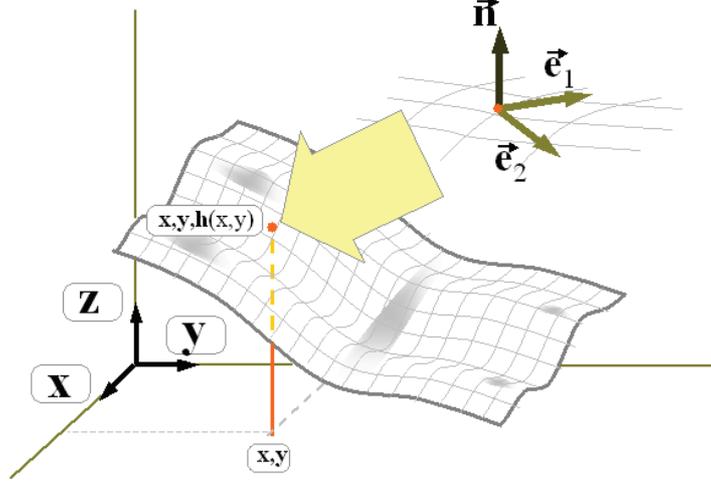


Figura 5.1: Parametrización de Monge de una superficie embebida en un espacio 3D.

El tensor métrico $g_{ij} = \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j$ que caracteriza a la superficie, cuya expresión general es

$$g_{ij} = \begin{pmatrix} \vec{e}_1 \cdot \vec{e}_1 & \vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2 \\ \vec{e}_2 \cdot \vec{e}_1 & \vec{e}_2 \cdot \vec{e}_2 \end{pmatrix} \quad (5.7)$$

se escribe en la parametrización de Monge de la siguiente manera

$$g_{ij} = \begin{pmatrix} 1 + (\partial_1 h)^2 & (\partial_1 h)(\partial_2 h) \\ (\partial_1 h)(\partial_2 h) & 1 + (\partial_2 h)^2 \end{pmatrix} \quad (5.8)$$

su inversa es

$$g^{ij} = \frac{1}{g} \begin{pmatrix} 1 + (\partial_2 h)^2 & -(\partial_1 h)(\partial_2 h) \\ -(\partial_1 h)(\partial_2 h) & 1 + (\partial_1 h)^2 \end{pmatrix} \quad (5.9)$$

El determinante del tensor métrico en la representación de Monge, tiene la siguiente expresión

$$g = |g_{ij}| = (1 + (\partial_1 h)^2 + (\partial_2 h)^2) \quad (5.10)$$

Dos parámetros caracterizan a una superficie, la curvatura media y la curvatura gaussiana. La curvatura media se define

$$H_m = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (5.11)$$

Con R_1 y R_2 , los radios de curvatura principales de la superficie.

En la parametrización de Monge, la curvatura media se expresa de la siguiente manera

$$H_m = \frac{1}{2} K \quad (5.12)$$

Con K , la traza del tensor de curvatura K_{ij} , el cual se define como

$$K_{ij} = - \begin{pmatrix} \vec{n} \cdot \partial_1 \vec{e}_1 & \vec{n} \cdot \partial_1 \vec{e}_2 \\ \vec{n} \cdot \partial_2 \vec{e}_1 & \vec{n} \cdot \partial_2 \vec{e}_2 \end{pmatrix} \quad (5.13)$$

El tensor de curvatura K_{ij} , es la proyección sobre el vector normal de la derivada del vector \vec{e}_j respecto de la dirección i . En la parametrización de Monge su expresión es

$$K_{ij} = - \frac{1}{\sqrt{g}} \begin{pmatrix} \partial_{11} h & \partial_{12} h \\ \partial_{21} h & \partial_{22} h \end{pmatrix} \quad (5.14)$$

La inversa del tensor es

$$K^{ij} = \begin{pmatrix} g^{11} & g^{21} \\ g^{12} & g^{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K_{11} & K_{12} \\ K_{21} & K_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} g^{11} & g^{12} \\ g^{21} & g^{22} \end{pmatrix} \quad (5.15)$$

La traza del tensor es dada por

$$K = g^{ij} K_{ij} \quad (5.16)$$

O, explícitamente

$$K = - \frac{1}{\sqrt{g}} (\partial_{11} h + \partial_{22} h) + \frac{1}{\sqrt{g^3}} [(\partial_1 h)^2 \partial_{11} h + 2\partial_1 h \partial_2 h \partial_{12} h + (\partial_2 h)^2 \partial_{22} h] \quad (5.17)$$

La curvatura gaussiana se define de la siguiente manera

$$G = \frac{1}{R_1} \frac{1}{R_2} \quad (5.18)$$

En la parametrización de Monge se expresa de la siguiente manera

$$G = R/2 = \frac{(K^2 - K^{ij} K_{ij})}{2} \quad (5.19)$$

Donde R representa la curvatura escalar, cuya expresión en términos de h es

$$R = \frac{2}{g^2} [\partial_{11} h \partial_{22} h - (\partial_{12} h)^2] \quad (5.20)$$

5.2.1. Operadores diferenciales

Definimos a continuación los operadores diferenciales respecto de las coordenadas locales.

El gradiente de una función escalar f , se define de la siguiente manera

$$\nabla_i f = (\partial_1 f, \partial_2 f) \quad (5.21)$$

La divergencia de un vector v se define

$$\nabla_i v_i = \partial_i v_j - \Gamma_{ij}^k v_k \quad (5.22)$$

Donde $\Gamma_{jk}^i = g^{im} \vec{e}_m \cdot \partial_j \vec{e}_k$ representa a los símbolos de Christoffel. Bajo la parametrización de Monge, se obtiene

$$\Gamma_{jk}^1 = \frac{\partial_1 h}{g} \begin{pmatrix} \partial_{11} h & \partial_{12} h \\ \partial_{21} h & \partial_{22} h \end{pmatrix} \quad (5.23)$$

$$\Gamma_{jk}^2 = \frac{\partial_2 h}{g} \begin{pmatrix} \partial_{11} h & \partial_{12} h \\ \partial_{21} h & \partial_{22} h \end{pmatrix} \quad (5.24)$$

El operador laplaciano desarrollado en coordenadas locales para una función f , queda expresado como

$$\Delta f = \nabla^i \nabla_i f = g^{ij} \nabla_i \nabla_j f \quad (5.25)$$

En la parametrización de Monge

$$\begin{aligned} \Delta f = & g^{11} \partial_{11} f + 2g^{12} \partial_{12} f + g^{22} \partial_{22} f \\ & - (g^{11} \Gamma_{11}^1 + 2g^{12} \Gamma_{12}^1 + g^{22} \Gamma_{22}^1) \partial_1 f - (g^{11} \Gamma_{11}^2 + 2g^{12} \Gamma_{12}^2 + g^{22} \Gamma_{22}^2) \partial_2 f \end{aligned} \quad (5.26)$$

El operador se conoce con el nombre de operador de Laplace-Beltrami [PL96].

5.3. Cristalografía en superficies curvas

El formalismo clásico utilizado en la descripción de estructuras cristalinas sobre sustratos curvos fue desarrollado originalmente por Nelson y Carraro. La descripción se basa en la teoría de elasticidad lineal, adaptada para incorporar la curvatura del sustrato. [VVN06]. Su formulación se detalla a continuación.

La energía de un cristal embebido en un sustrato curvo cuya superficie se describe usando la parametrización de Monge $\vec{r}(x_1, x_2) = (x_1, x_2, h(x_1, x_2))$, tiene la siguiente expresión

$$F = \frac{1}{2} \int dA \sigma_{ij}(\vec{x}) u_{ij}(\vec{x}) = \int dA (\mu u_{ij}^2(\vec{x}) + \frac{\lambda}{2} u_{kk}^2(\vec{x})) \quad (5.27)$$

con $\vec{x} = (x_1, x_2)$.

Los coeficientes μ, λ son los coeficientes de Lamé y dA es el diferencial de superficie, en la representación de Monge $dA = dx dy \sqrt{g}$.

En una superficie curva, la expresión del tensor de deformación u_{ij} se expresa de la siguiente manera

$$u_{ij}(\vec{x}) = \frac{1}{2}[\partial_i u_j(\vec{x}) + \partial_j u_i(\vec{x}) + A_{ij}(\vec{x})] \quad (5.28)$$

Donde \vec{u} representa al vector desplazamiento.

El tensor contiene un término adicional comparado con el tensor en el plano, el término $A_{i,j}$

$$A_{ij}(\vec{x}) = \partial_i h(\vec{x}) \partial_j h(\vec{x}) \quad (5.29)$$

que acopla los desplazamientos en el plano $u_i(\vec{x})$, con el desplazamiento fuera del plano $h(\vec{x})$.

El vector desplazamiento para una dada configuración de defectos en la fase cristalina se determina minimizando la energía dada en la ecuación 5.27 respecto del desplazamiento $u_i(\vec{x})$.

Minimizando la ecuación 5.27 respecto de $u_i(\vec{x})$, obtenemos la siguiente ecuación para el tensor de tensiones σ_{ij} .

$$\partial_i \sigma_{ij}(\vec{x}) = 0 \quad (5.30)$$

Que representa una ecuación de equilibrio de fuerzas.

Si reescribimos el tensor de tensiones en función de las funciones de Airy [PL96]

$$\sigma_{xx} = \frac{\partial^2 \chi}{\partial^2 y} \quad (5.31)$$

$$\sigma_{xy} = \frac{\partial^2 \chi}{\partial y \partial x} \quad (5.32)$$

$$\sigma_{yy} = \frac{\partial^2 \chi}{\partial^2 x} \quad (5.33)$$

La ecuación 5.30 se transforma en la siguiente expresión

$$\frac{1}{K_0} \nabla^4 \chi = -\frac{\partial^2 h}{\partial^2 x} \frac{\partial^2 h}{\partial^2 y} + \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y} \right)^2 + S(\vec{x}) \quad (5.34)$$

Que representa la ecuación biarmónica para χ [VVN06], donde $K_0 = 4\mu(\mu + \lambda)/(2\mu + \lambda)$ es el módulo de Young en 2D.

El término $\frac{\partial^2 h}{\partial^2 x} \frac{\partial^2 h}{\partial^2 y} + \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x \partial y} \right)^2$, representa la curvatura gaussiana $G(\vec{x})$ de la membrana. En la ecuación 5.34 el término $S(\vec{x})$ representa la densidad de carga topológica de los defectos presentes en la estructura cristalina.

Por ejemplo para una disclinación la densidad de carga topológica se expresa de la siguiente manera

$$S(\vec{x}) = s\delta(\vec{x} - \vec{x}_0) \quad (5.35)$$

Donde s es la carga topológica del defecto ubicado en la posición x_0 .

Para una dislocación, la densidad de carga se expresa como

$$S(\vec{x}) = \epsilon_{ij} b_i \partial_j \delta(\vec{x} - \vec{x}_0) \quad (5.36)$$

Donde \vec{b} es el vector de Burgers que caracteriza la dislocación ubicada en el punto x_0 .

En manera compacta, podemos expresar a la ecuación 5.34 de la siguiente manera

$$\frac{1}{K_0} \nabla^4 \chi = S(\vec{x}) - G(\vec{x}) \quad (5.37)$$

La expresión es análoga a la ecuación biarmónica de un cristal plano con una densidad efectiva de carga topológica $(S(\vec{x}) - G(\vec{x}))$.

Hay que remarcar que el término $G(\vec{x})$, es introducido por la curvatura del sustrato y no aparece en la expresión de la ecuación biarmónica de un cristal plano. En otras palabras, la curvatura induce sobre la estructura cristalina una densidad adicional de defectos.

La energía del cristal expresada en la ecuación 5.27 puede reescribirse en función de las funciones de Airy, concretamente

$$F = \frac{K_0}{2} \int dA (\nabla^2 \chi(\vec{x}))^2 \quad (5.38)$$

Combinando la ecuación anterior con la ecuación 5.34 y la ecuación 5.38 obtenemos

$$F = \frac{K_0}{2} \int dA \int d\vec{A} (S(\vec{x}) - G(\vec{x})) \left(\frac{1}{\nabla^2}\right) (S(\vec{x}) - G(\vec{x})) \quad (5.39)$$

Donde $\left(\frac{1}{\nabla^2}\right)$ es el operador de Green definido sobre la superficie [VN04].

La ecuación 5.39 recibe el nombre de energía coulombiana por representar en el plano a la energía de un gas coulombiano de cargas [PL96]. En un espacio no euclideo, la carga efectiva es $(S(\vec{x}) - G(\vec{x}))$. La ecuación 5.39 muestra una clara interacción entre la carga de los defectos (S) y curvatura gaussiana (G).

Notar por ejemplo que la carga topológica positiva(negativa) de una disclinación, puede ser parcial o totalmente apantallada por la deformación del sustrato que tenga asociada una curvatura gaussiana positiva(negativa).

Un ejemplo clásico de interacción de defectos y curvatura es el problema de Thompson, acerca de como organizar partículas cargadas eléctricamente con igual signo sobre un cascarón esférico [Tho04].

En el plano, la configuración de equilibrio de un conjunto de partículas cargadas con igual signo es un arreglo o red cristalina hexagonal perfectamente ordenada, es decir libre de defectos.

En una esfera de radio R , la curvatura gaussiana es igual a $G = 1/R^2$, siempre positiva. Las partículas confinadas en el cascarón presentan configuraciones de equilibrio que contienen defectos sobre la estructura hexagonal inducidos por la curvatura gaussiana, algo totalmente inesperado en un cristal plano.

Para sistemas con un número bajo de partículas ≤ 150 , las configuraciones de equilibrio contienen 12 disclinaciones positivas ubicadas en los vértices de un isocaedro [KKG03].

La dinámica de defectos también se ve alterada por la curvatura de la red cristalina. La curvatura produce la existencia de un potencial geométrico que modifica la dinámica de interacción entre defectos.

Por ejemplo en una red cristalina hexagonal con deformaciones conformadas por bumps gaussianos, el potencial generado por la curvatura reduce fuertemente el movimiento Glide de las dislocaciones [VN04].

Las configuraciones de equilibrio de cristales coloidales han sido estudiadas para diferentes geometrías. En todos los casos se observa una clara interacción entre la curvatura y la estructura cristalina. Las disclinaciones positivas(negativas) se ubican en las zonas de curvatura gaussiana positiva(negativa) [PLB05].

Las configuraciones de equilibrio de un cristal de partículas que interactúan bajo un potencial del tipo Yukawa confinadas en una superficie de bumps gaussianos han sido estudiadas mediante simulación de Monte Carlo. Los resultados muestran la interacción del potencial geométrico, que modifica fuertemente la dinámica de las dislocaciones, reduciendo parcial o totalmente el movimiento Climb [HVKF07].

5.4. Buckling

El proceso de buckling es un proceso de deformación que ocurre por inestabilidades elásticas. El proceso de buckling consiste en la deformación de la membrana como resultado de la competencia de dos interacciones. Por un lado el orden cristalino interno favorece una configuración deformada de la membrana que apantalla la carga de los defectos topológicos presentes en la estructura cristalina. Por otro lado existe un costo energético asociado con la deformación de plegado de la membrana, que favorece estado plano de la membrana.

La energía que modela la membrana cristalina se compone de un término coulombiano asociado a la estructura cristalina (ver ecuación 5.39)

$$F = \frac{K_0}{2} \int dA \int d\vec{A} (S(\vec{x}) - G(\vec{x})) \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) (S(\vec{x}) - G(\vec{x})) \quad (5.40)$$

Y de una contribución relacionada con la curvatura media H_m de la membrana, denominada energía de bending.

$$F_b = \frac{1}{2} k \int dA (H_m)^2 \quad (5.41)$$

Donde k es la rigidez de bending.

En la parametrización de Monge la energía de bending se puede expresar de la siguiente manera

$$F_b = \frac{1}{2} k \int dA (\nabla^2 h)^2 \quad (5.42)$$

La energía total resulta de la suma de la ecuación 5.40 y 5.41, concretamente

$$F = \frac{K_0}{2} \int dA \int d\vec{A} (S(\vec{x}) - G(\vec{x})) \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 (S(\vec{x}) - G(\vec{x})) + \frac{1}{2} k \int dA (\nabla^2 h)^2 \quad (5.43)$$

El primer término proporcional a K_0 , favorece la configuración deformada de la membrana, cuya curvatura gaussiana apantalle la carga de los defectos presentes en la estructura cristalina. Si el término de bending fuera cero, la configuración de mínima energía para una configuración de defectos S sería una membrana deformada con curvatura gaussiana $G = S$. El segundo término proporcional a k , favorece las configuraciones de mínima curvatura media, es decir, el estado plano.

Las inestabilidades de buckling se espera que ocurran para un dado valor de la relación K_0/k .

En las siguientes secciones se analizan las configuraciones de buckling para disclinaciones positivas, negativas y bordes de grano.

5.4.1. Disclinaciones positivas

Para determinar el valor de K_0/k que induce buckling, y la forma de la deformación producida por una disclinación positiva en un cristal hexagonal ($s = 1/6$), ubicada en el origen se busca el mínimo de energía (ecuación 5.43) [PC95]. Teniendo en cuenta la simetría del campo de tensiones generado por una disclinación positiva, en la representación de Monge la forma propuesta de la membrana es $R(r, \phi) = (r \cos(\phi), r \sin(\phi), h(r, \phi))$ con $h(r, \phi) = mr$ y r, ϕ las coordenadas polares. En la figura 5.2 se ilustra la forma cónica utilizada.

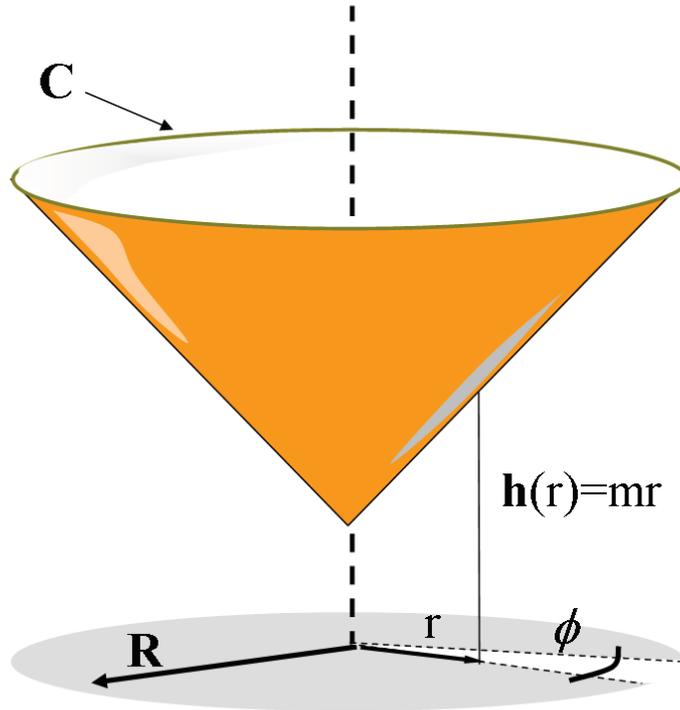


Figura 5.2: Superficie cónica. Representación de la superficie utilizada para modelar el proceso de buckling generado por de una disclinación positiva. R representa el tamaño del cono, C el contorno de la superficie y r, ϕ , las coordenadas polares.

El tensor métrico que caracteriza a la superficie del cono tiene las siguientes componentes

$$g_{rr} = 1 + m^2 \quad (5.44)$$

$$g_{\phi\phi} = r^2 \quad (5.45)$$

$$g_{r\phi} = g_{\phi r} = 0 \quad (5.46)$$

el determinante de g tiene la siguiente expresión

$$g = r^2(1 + m^2) \quad (5.47)$$

La energía de bendig

$$F_b = \frac{1}{2}k \int dA (H_m)^2 \quad (5.48)$$

Se obtiene de calcular la curvatura media H_m de la superficie cónica,

$$H_m = \frac{m}{\sqrt{1 + m^2}} \frac{1}{r} \quad (5.49)$$

La energía coulombiana

$$F_c = \frac{K_0}{2} \int dA \int d\vec{A} (S(\vec{x}) - G(\vec{x})) \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) (S(\vec{x}) - G(\vec{x})) \quad (5.50)$$

representa la interacción entre la densidad de carga del defecto $S(\vec{x})$ y la curvatura gaussiana $G(\vec{r})$ de la superficie.

Para una diclinación positiva en una red hexagonal, la densidad de carga es

$$S(\vec{x}) = \frac{\pi}{6} \delta(\vec{x}) \quad (5.51)$$

Donde $\delta(\vec{x})$, representa la función delta de Dirac [PC95]. Para una superficie cónica la curvatura gaussiana es

$$G(r, \phi) = \frac{2\pi s_+}{\sqrt{g}} \delta(\vec{r}) \quad (5.52)$$

Donde s_+ , representa la "carga" generada por la deformación de la membrana. El valor de s_+ se calcula utilizando el teorema de Gauss-Bonnet [PC95], el cual relaciona la curvatura gaussiana de la superficie y la curvatura geodésica [PC95] en el contorno de la superficie.

$$\int_M G dA + \int_C k_g dl = 2\pi \quad (5.53)$$

Donde k_g es la curvatura geodésica del contorno C , de la superficie M .

Para un cono de radio R (ver figura 5.2), la expresión del contorno es

$$C = (R \cos(\phi), R \sin(\phi), mR) \quad (5.54)$$

la curvatura geodésica en el contorno es

$$\frac{1}{R\sqrt{1 + m^2}} \quad (5.55)$$

Reemplazando en la ecuación 5.53, obtenemos

$$\int_M G dA + \int_0^{2\pi} \frac{d\phi}{\sqrt{1+m^2}} = 2\pi \quad (5.56)$$

que permite determinar el valor de s_+

$$s_+ = 1 - \frac{1}{\sqrt{1+m^2}} \quad (5.57)$$

Reemplazando la expresión de la carga S , (ecuación 5.51) y de la curvatura gaussiana, (ecuación 5.52), en la expresión de la energía coulombina (ecuación 5.50), obtenemos

$$F_c = \pi K_0 \left(\frac{1}{6} - s_+\right)^2 2\pi \left(\frac{1}{\nabla^2}\right)(0) \quad (5.58)$$

Donde $(\frac{1}{\nabla^2})(0)$ representa al operador de Green evaluado en el origen.

Para determinar G_c , asumimos la forma $-A \ln(r/r_0)$ con r_0 un largo característico.

La constante A se calcula utilizando la siguiente identidad [PC95]

$$\Delta\left(\frac{1}{\nabla^2}\right)(\vec{r}-\vec{r}') = -\frac{\delta(\vec{r}-\vec{r}')}{\sqrt{g}} \quad (5.59)$$

donde Δ representa al operador de Laplace-Beltrami

La expresión anterior puede escribirse de la siguiente manera

$$\int dA \sqrt{g} \Delta\left(\frac{1}{\nabla^2}\right)(\vec{r}-\vec{r}') = - \int dA \sqrt{g} \frac{\delta(\vec{r}')}{\sqrt{g}} = -1 \quad (5.60)$$

Reemplazando en la ecuación anterior la expresión del operador de Green $(1/\nabla^2) = -A \ln(r/r_0)$, obtenemos

$$\int dA \sqrt{g} \Delta\left(\frac{1}{\nabla^2}\right)(\vec{r}-\vec{r}') = \int ds_a g^{ab} \sqrt{g} \partial_b G_c = - \int ds_r g^{rr} \frac{A}{r} \quad (5.61)$$

donde $ds_a = \delta_{ar} r d\phi$

El valor de la constante A , resulta entonces

$$A = -\sqrt{1+m^2}/2\pi \quad (5.62)$$

Con el valor de A calculado el operador de Green resulta

$$\left(\frac{1}{\nabla^2}\right)(r) = -\sqrt{\frac{1+m^2}{2\pi}} (\ln(r/a) - \ln(R/a)) \quad (5.63)$$

El operador de Green evaluado en el origen tiene como resultado

$$\left(\frac{1}{\nabla^2}\right)(0) = \sqrt{1+m^2} \ln(R/a) \quad (5.64)$$

donde a es un radio de corte, que representa el radio del núcleo del defecto.

Si se reemplaza la expresión de $(1/\nabla^2)(0)$ en la ecuación 5.58, se obtiene el valor de la energía coulombiana de una disclinación positiva de carga topológica $s = 1/6$ sobre una membrana cónica con pendiente m . La energía total resulta

de la suma de la energía de bending y la energía coulombina, la expresión final de la energía es

$$F(m) = F_b + F_c = \pi \left[k \frac{m^2}{\sqrt{1+m^2}} + K_0 \left(\frac{1}{6} - 1 + \frac{1}{\sqrt{1+m^2}} \right) \sqrt{1+m^2} \right] \ln\left(\frac{R}{a}\right) \quad (5.65)$$

Expandiendo la energía a cuarto orden en m , obtenemos

$$\simeq \pi K_0 \left[\frac{1}{36} + \left(\frac{k}{K_0} - \frac{11}{72} \right) m^2 + \left(\frac{83}{288} - \frac{k}{K_0} \right) m^4 \right] \ln\left(\frac{R}{a}\right) \quad (5.66)$$

Para valores del cociente k/K_0 mayores que $11/72$ la energía tiene un mínimo en $m = 0$, es decir la configuración de mínima energía es el estado plano. La transición de buckling ocurre para valores menores al valor crítico $k/K_0 = 11/72$, donde el mínimo de energía corresponde al valor

$$m = \pm \sqrt{\frac{11/36 - 2k/K_0}{25/36 + k/K_0}} \quad (5.67)$$

que representa la forma del cono inducido por el proceso de buckling.

En la figura 5.3 se ilustra la forma de buckling inducida por una disclinación positiva.

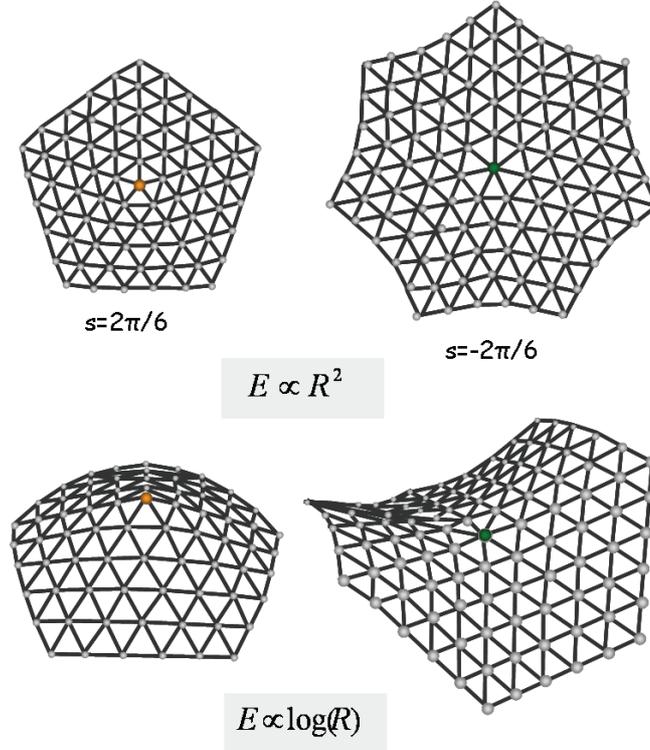


Figura 5.3: Disclinación positiva y negativa. Las configuraciones en el plano (figuras superiores), presentan una energía de configuración prohibitivamente grande $\sim R^2$. En la configuración de buckling la membrana puede reducir drásticamente la energía de la red cristalina a expensas de la energía de bending. En este caso la energía diverge logarítmicamente $\sim \text{Log}(R)$.

5.4.2. Disclinaciones negativas

Para estudiar el proceso de buckling producido por una disclinación negativa $s = -1/6$, utilizamos un procedimiento análogo al de la sección anterior. En este caso utilizaremos una superficie tipo "silla de montar" [PC95] $h(r, \phi) = m r \cos(2\phi)$. En la figura 5.4 se ilustra la superficie utilizada.

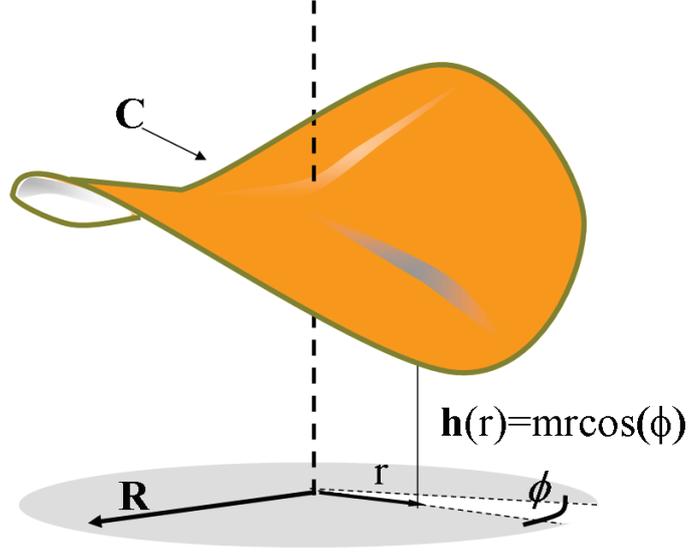


Figura 5.4: Superficie tipo silla de montar que reduce la energía de disclinaciones negativas. Representación de la superficie utilizada para modelar el proceso de buckling de una disclinación negativa. Donde R representa el tamaño de la silla de montar, C el contorno de la superficie y r, ϕ , las coordenadas polares.

Las componentes del tensor métrico para esta superficie son

$$g_{rr} = 1 + m^2 \cos^2(2\phi) \quad (5.68)$$

$$g_{\phi\phi} = r^2(1 + m^2 \sin^2(2\phi)) \quad (5.69)$$

$$g_{r\phi} = g_{\phi r} = -2rm^2 \cos(2\phi) \sin(2\phi) \quad (5.70)$$

mientras que el determinante del tensor métrico resulta

$$g = r^2(1 + m^2(1 + 3\sin^2(2\phi))) \quad (5.71)$$

La energía de bendig se obtiene de calcular la curvatura media H_m de la superficie silla de montar

$$H_m = -\frac{3m}{r} \cos(2\phi) \frac{1 + m^2 \cos^2(2\phi)}{(1 + m^2(1 + 3\sin^2(2\phi)))^{3/2}} \quad (5.72)$$

En la energía coulombiana la densidad de carga de una diclinación negativa es

$$S(\vec{x}) = -\frac{\pi}{6} \delta(\vec{x}) \quad (5.73)$$

mientras que la curvatura gaussiana es

$$G(r, \phi) = \frac{2\pi s_-}{\sqrt{g}} \delta(\vec{r}) \quad (5.74)$$

Donde s_- representa la "carga" generada por la deformación de la membrana.

La curvatura gaussiana se calcula a través de la curvatura geodésica, evaluada en el contorno $C = (R\cos(\phi), R\sin(\phi), mR\cos(2\phi))$ de la superficie. De acuerdo al teorema de Gauss-Bonnet obtenemos

$$\int_c k_g dl = \int_0^{2\pi} \frac{(1 + 4m^2)d\phi}{(1 + m^2\cos^2(2\phi))^{1/2}(1 + 4m^2\sin^2(2\phi))^{3/2}} \quad (5.75)$$

El valor de s_- resulta

$$s_- = 1 - \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{(1 + 4m^2)d\phi}{(1 + m^2\cos^2(2\phi))^{1/2}(1 + 4m^2\sin^2(2\phi))^{3/2}} \quad (5.76)$$

La energía coulombiana se obtiene de reemplazar las expresiones de la carga S , ecuación 5.73 y de la curvatura gaussiana G , ecuación 5.74 en la expresión de la energía coulombiana,

$$F_c = \pi K_0 \left(\frac{1}{6} + s_- \right)^2 2\pi \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right) (0) \quad (5.77)$$

Donde $(\frac{1}{\sqrt{2}})(0)$ representa al operador de Green evaluado en el origen, el cálculo es análogo al desarrollado en la sección anterior.

La energía total F es la suma de la energía de bending (ecuación ??) y la energía coulombiana (ecuación 5.77). Expandiendo en potencias de m a cuarto orden, obtenemos la siguiente expresión para la energía

$$F(m) = \pi K_0 \left[\frac{1}{36} + \frac{9}{2} \left(\frac{k}{K_0} - \frac{13}{216} \right) m^2 + \left(\frac{2743}{2306} - \frac{207}{16} \frac{k}{K_0} \right) m^4 \right] \ln(R/a) \quad (5.78)$$

Para valores del cociente k/K_0 superiores a $13/216$, el mínimo de energía corresponde al valor $m = 0$, es decir el estado plano. Para valores de $k/K_0 \leq 13/216$ se produce la transición de buckling, en este caso la configuración de mínima energía corresponde al siguiente valor de m

$$m = \pm \sqrt{\frac{(13/216) - k/K_0}{(2743/10368) - (23/4)k/K_0}} \quad (5.79)$$

En la figura 5.3 se ilustra la configuración de buckling para una disclinación negativa en una red hexagonal.

En el plano las energías de configuración de las disclinaciones positivas y negativas tiene el mismo valor $\sim R^2$. Sin embargo en las disclinaciones bajo el proceso de buckling la energía de configuración cambia. La energía de las disclinaciones positivas es menor que la de las disclinaciones negativas. En la figura 5.5 se grafica las energías de configuración de una disclinación positiva y una negativa para valores de $k/K_0 = 0,3$, cuya configuración de mínima energía corresponde al plano y para $k/K_0 = 0,02$, que corresponde al estado de buckling.

Se observa la igualdad de energía para los defectos en la configuración plana y la diferencia en el estado de buckling.

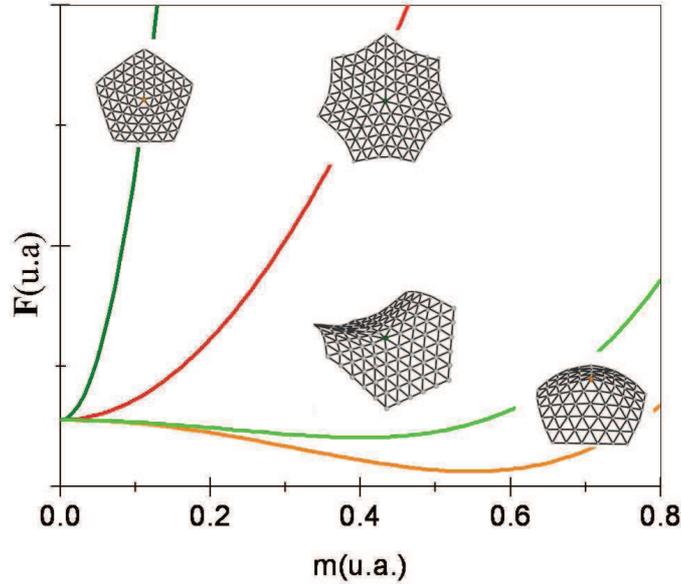


Figura 5.5: Energía de configuración de disclinaciones positivas y negativas. F vs m . Las líneas verdes corresponden a la disclinación negativa. Con verde oscuro se grafica la energía para una configuración de $k/K_0 = 0,3$, con verde claro para $k/K_0 = 0,02$. En rojo y naranja se grafica la energía para una disclinación positiva. LA línea roja corresponde a la configuración $k/K_0 = 0,3$ y la línea naranja a $k/K_0 = 0,02$. Observe la igualdad de las energías para el estado plano $m = 0$ y la diferencia en el estado buckling.

5.4.3. Buckling en borde de grano

El proceso de buckling se describe en general con la relación

$$\frac{K_0 l^2}{k} \geq \gamma \quad (5.80)$$

donde K_0 es el módulo de Young y k la rigidez de bending, l una longitud característica y γ una constante $\sim 10^2$. En membranas de tamaño R , $l = R$, para disclinaciones y $l = \sqrt{Rb}$ para dislocaciones con vector de Burgers b . Un borde de grano de bajo ángulo θ en un cristal 2D, puede visualizarse como un arreglo de dislocaciones con sus vectores de Burgers \vec{b} perpendiculares al borde de grano, separadas una distancia d . Para distancias mucho mayores que la separación entre defectos d , el campo de deformación del arreglo de dislocaciones decae exponencialmente con la distancia al borde de grano [CN93]. A distancias cortas, el campo de deformación del borde de grano es dominado por las dislocaciones que lo conforman. El proceso de buckling de un borde de grano resulta de la suma de los procesos de buckling de las dislocaciones presentes en el borde de

grano. Para dislocaciones aisladas en una membrana de dimensiones finitas, de lado R , la inestabilidad de buckling ocurre cuando $R > 127k/K_0b = R_B$ [CN93]. Cuando $d > R_B$, se espera que el borde de grano se deforme fuera del plano.

De acuerdo con la ley de Frank [CN93], la separación d entre las dislocaciones que conforman el borde de grano de ángulo θ , es

$$d = \frac{b}{2\cos(\theta)} \simeq \frac{b}{\theta} \quad (5.81)$$

El proceso de buckling ocurrirá sobre una membrana caracterizada por K_0/k para bordes de grano cuyo ángulo superen un valor crítico $\theta_c \sim K_0b^2/127k$. Las configuraciones de buckling donde las deformaciones fuera del plano introducidas por las dislocaciones se presentan en direcciones opuestas para dislocaciones vecinas son favorecidas por la energía de bending, por lo tanto se espera que las dislocaciones presenten una interacción del tipo antiferromagnéticas [CN93].

Las configuraciones de buckling en los bordes de grano presentan una fuerte interacción del tipo *antiferromagnética* (ver figura 5.6), es decir las deformaciones fuera del plano en direcciones opuestas entre disclinaciones vecinas son favorecidas por la energía de bending en comparación de la deformación en el mismo sentido.

En la figura 5.7 se ilustra el proceso de buckling para un borde de grano de 20° .

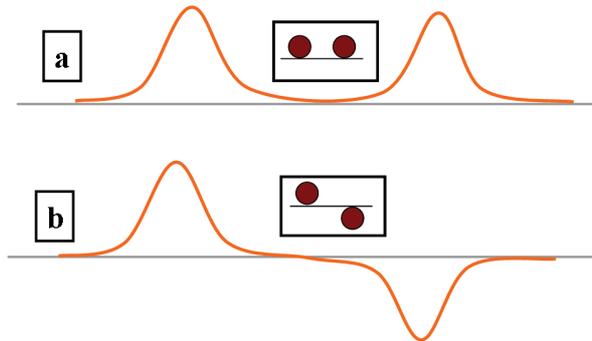


Figura 5.6: Configuración "antiferromagnética". **a**- La configuración con ambas disclinaciones orientadas en igual sentido es fuertemente penalizada por la energía de bending. **b** La configuración con orientaciones en sentido contrario presenta una energía de configuración menor que la configuración presentada en la figura *a*.

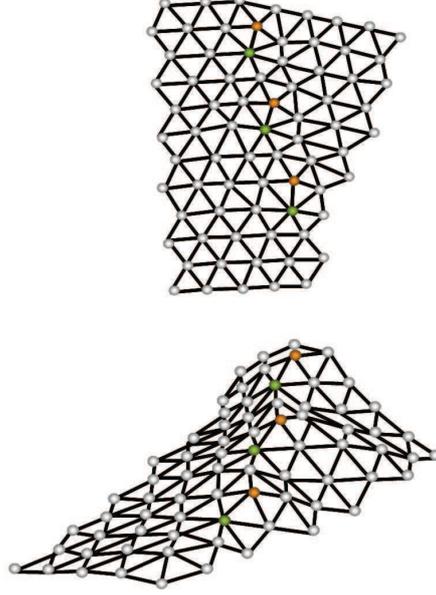


Figura 5.7: Buckling de un borde de grano. La figura superior muestra un borde de grano de 20° en la configuración plana. En la figura inferior, se ilustra el proceso de buckling. Las disclinaciones positivas y negativas que conforman las dislocaciones se identifican con naranja y verde respectivamente.

5.5. Modelo de Helfrich-Canham-Brazovskii para membrana de copolímero

En esta sección se deduce el funcional de energía libre que representa a una membrana de copolímero. La formación de estructuras y la separación de fases del copolímero se modela a través de la energía de Brazovskii para un copolímero dibloque como se detalló en el primer capítulo. Para simular la evolución del parámetro de orden ϕ que describe al copolímero sobre la membrana, se utilizó la expresión covariante de la energía de Brazovskii [FST07]. La expresión de la energía libre de Brazovskii en su forma covariante es

$$F_\phi[\phi, h] = \int dA H_\phi \quad (5.82)$$

con $dA = \sqrt{g} dx dy$, la expresión de H_ϕ es la siguiente

$$H_\phi = [2(\Delta\phi)^2 - 2\nabla_i\phi\nabla^i\phi + \frac{\tau}{2}\phi^2 + \frac{1}{4}\phi^4] \quad (5.83)$$

Donde Δ representa el operador de Laplace-Beltrami.

Por otro lado la energía de la membrana se describe a través del funcional de energía libre de Helfrich-Canham. El funcional de energía de Helfrich-Canham, modela las interacciones fundamentales para la descripción de una membrana

[Hel73], y ha sido utilizada para describir una gran diversidad de sistemas como ser membranas biológicas [Sei97], burbújas (soap bubbles) [Ise94], vesículas [Gol96], etc. La energía libre de Helfrich-Canham incorpora las contribuciones por bending, tensión superficial y curvatura gaussiana. La energía se expresa como la suma de las tres contribuciones

$$F_{HC} = \int H_1 + H_2 + H_3 dA \quad (5.84)$$

con $dA = \sqrt{g} dx dy$

El término proporcional a la curvatura media es

$$H_1 = \frac{k}{2} (H_m - C_0)^2 \quad (5.85)$$

Con H_m la curvatura media, k la rigidez de bending y C_0 , la curvatura intrínseca.

El término de tensión superficial es

$$H_2 = \sigma \quad (5.86)$$

Donde σ representa la tensión superficial que penaliza el incremento en el área del sistema.

La dependencia con la curvatura gaussiana se expresa de la siguiente manera

$$H_3 = \frac{k_g}{2} G \quad (5.87)$$

Donde G representa la curvatura gaussiana y k_g la rigidez gaussiana.

5.5.1. Evolución temporal

La evolución temporal se describe a través del parámetro de orden que describe al copolímero ϕ , mientras que la deformación de la membrana se describe bajo la parametrización de Monge, y representa la deformación fuera del plano (ver figura 5.1). La deformación se representa con el parámetro de orden h .

La evolución temporal corresponde a una ecuación del tipo Cahn-Hilliard para el parámetro de orden del copolímero ϕ , y de una ecuación del tipo Allen-Cahn para h , que representan la dinámica de un sistema conservado y no conservado respectivamente [FST07].

La evolución temporal de la membrana de copolímero responde a un set de ecuaciones diferenciales para ϕ y h . Las ecuaciones son las siguientes

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \Delta \left(\frac{\delta F}{\delta \phi} \right) \quad (5.88)$$

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \left(\frac{\delta F}{\delta h} \right) \quad (5.89)$$

Con $F = F_\phi + F_{HC}$, la energía total del sistema

Obsérvese que en la evolución temporal del parámetro de orden ϕ , que representa al copolímero no interviene de forma explícita las contribuciones de la membrana. La energía de Helfrich-Canham no depende de ϕ . La deformación de la membrana interactúa con el copolímero a través de los operadores diferenciales involucrados, los cuales reflejan la deformación de la membrana.

Entonces la contribución de la energía de Brazovskii en la evolución de la forma de la membrana h interviene a través de los operadores diferenciales que aparecen en la energía de Brazovskii y que dependen implícitamente de h .

La expresión $\delta F/\delta\phi$ representa la derivada variacional de la energía libre respecto del parámetro de orden ϕ , explícitamente

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = \Delta \frac{\delta F}{\delta\phi} = \Delta[4\Delta^2\phi + 4\Delta\phi + \tau\phi + \phi^3] \quad (5.90)$$

El término $\delta F/\delta h$, representa la variación de la energía respecto de la deformación h . El término relacionado a la energía de Helfrich-Canham incorpora de manera explícita su relación con el parámetro h , sin embargo la energía de Brazovskii incorpora implícitamente su relación con la deformación a través de los operadores diferenciales.

La variación se calcula de la siguiente manera.

La variación de la posición $\delta\vec{r}$ de cualquier punto que compone la membrana corresponde a una deformación ψ en la dirección normal $\delta\vec{r} = \psi\vec{n}$. Entonces la derivada variacional $\delta F/\delta h$, puede reescribirse en función de ψ de la siguiente manera

$$\left(\frac{\delta F}{\delta h}\right) = \left(\frac{\delta F}{\delta\psi}\right) \quad (5.91)$$

La variación de la energía se calcula como

$$\delta F = \int [(H_\phi + H_{HC})\delta dA + \delta(H_\phi + H_{HC})dA] \quad (5.92)$$

Con $H_{HC} = H_1 + H_2 + H_3$, la variación de los elementos que componen la energía libre total se detalla a continuación.

La variación de los vectores tangentes es

$$\delta\vec{e}_i = \partial_i(\psi\vec{n}) = (\nabla_i\psi)\vec{n} + \psi K_{ij}g^{jk}\vec{e}_k \quad (5.93)$$

Para el vector normal \vec{n} , la variación se obtiene utilizando las propiedades $\vec{e}_i\cdot\vec{n} = 0$ y $\vec{n}\cdot\vec{n} = 1$

$$\delta\vec{n} = -(\nabla_i\psi)g^{ij}\vec{e}_j \quad (5.94)$$

La variación del tensor métrico es

$$\delta g_{ij} = 2K_{ij}\psi \quad (5.95)$$

La variación del diferencial de area es

$$\delta dA = K\psi dA \quad (5.96)$$

El cambio en el tensor de curvatura

$$\delta K_{ij} = -\nabla_i\nabla_j\psi + K_{ij}K_j^k\psi \quad (5.97)$$

La variación de la traza, de la curvatura media, de la curvatura escalar y del gradiente resultan

$$\delta K = -\Delta\psi + (R - K^2)\psi \quad (5.98)$$

$$\delta H_m = \frac{\delta K}{2} = -\frac{1}{2}\Delta\psi + (R - K^2)\psi \quad (5.99)$$

$$\delta R = -KR\psi + 2\nabla_i[(K^{ij} - g^{ij}K)\nabla_j\psi] \quad (5.100)$$

$$\delta(\nabla^i\phi\nabla_j\phi) = 2K^{ij}\psi\nabla_i\phi\nabla_j\phi \quad (5.101)$$

Con los resultados anteriores podemos calcular la variación de la energía libre

$$\delta F = \int [(H_\phi + H_{HC})\delta dA + \delta(H_\phi + H_{HC})dA] \quad (5.102)$$

$$\begin{aligned} \delta H_\phi &= \delta[2(\Delta)^2 - 2\nabla_i\psi\nabla^i\psi + \frac{\tau}{2}\psi^2 + \frac{1}{4}\psi^4] \\ &= 4K^{ij}\psi\nabla_i\phi\nabla_j\phi - \frac{4K(\Delta)^2}{\sqrt{g}}\psi \end{aligned} \quad (5.103)$$

$$\begin{aligned} \delta H_{HC} &= \delta[\frac{k}{2}(H - C_0)^2] \\ &= k(H - C_0)(R - K^2)\psi - \Delta(H - C_0)\psi \end{aligned} \quad (5.104)$$

Note que la variación de los términos H_2 y H_3 son nulos.

Finalmente obtenemos la ecuación para la evolución temporal de la deformación.

$$\frac{\partial h}{\partial t} = ((H_\phi + H_{HC})K + 4K^{ij}\nabla_i\phi\nabla_j\phi - \frac{4K(\Delta\phi)^2}{\sqrt{g}} + k((H_m - C_0)(R - K^2) - \Delta(H - C_0))) \quad (5.105)$$

5.6. Simulaciones

Para estudiar la dinámica de una membrana de copolímero se resolvió numéricamente el sistema de ecuaciones 5.90 y 5.105 que determinan la evolución temporal del parámetro de orden ϕ que describe al copolímero y al parámetro h que describe a la altura .

Se utilizó un método espectral para el cálculo de las derivadas espaciales y el método de Euler para resolver la derivada temporal.

Se utilizó en todos los casos un grillado de 256x256 con $\Delta x = \Delta y = 1$ y condiciones de borde periódicas en ambos parámetros de orden.

Para la discretización temporal se utilizó $\Delta t=0.001$.

Para el copolímero se utilizó $\bar{\phi}=0.25$, y distintos valores de τ en un rango de [1-1.9], en todos los casos, la configuración de equilibrio en bulk representa a una estructura BCC y en 2D representa un arreglo hexagonal.

La condición inicial de ϕ , correspondía a un estado desordenado simulado con fluctuaciones aleatorias del parámetro de orden respecto del valor medio $\bar{\phi}$.

La condición inicial de la altura se simuló con fluctuaciones aleatorias sobre una altura inicial $h = 0$.

Los procesos de buckling se caracterizan a través de la relación k/K_0 , que determina la transición desde el estado plano al estado deformado.

El valor de K_0 para la fase hexagonal 2D modelada a través de la energía de Brazovskii puede determinarse de la siguiente manera [EG01].

El patrón hexagonal se representa como la suma de sus tres modos

$$\phi(\vec{x}, t) = A_H \left[\cos(k_c x) \cos\left(\frac{k_c y}{\sqrt{3}}\right) - \frac{1}{2} \cos\left(\frac{2k_c}{\sqrt{3}}\right) \right] + \bar{\phi} \quad (5.106)$$

Donde $k_c = 1/\sqrt{2}$ y A_H representa la amplitud de la fase en equilibrio

$$A_H = \frac{1}{15} (-3\bar{\phi} + \sqrt{3} \sqrt{20k_c^2 - 20k_c^4 - 12\bar{\phi}^2}) \quad (5.107)$$

Las constantes de Lamé λ y μ se expresan en función de la amplitud A_H , de la siguiente manera

$$\lambda = 30|A_H|^2 k_c^2 \quad (5.108)$$

$$\mu = 6|A_H|^2 k_c^2 \quad (5.109)$$

Mientras que el módulo de Young K_0 , se obtiene a través de la relación

$$K_0 = \frac{4\mu(\mu + \lambda)}{2\mu + \lambda} \quad (5.110)$$

Las simulaciones realizadas para valores superiores a $k/K_0=0.17$, mostraron una dinámica totalmente descorrelacionada entre la evolución de la altura y la evolución del sistema de copolímero.

Para valores inferiores a $k/K_0=0.17$, se observaron procesos de buckling. Se describe a continuación la dinámica de una membrana con $k/K_0=0.09$ y $\sigma=0.1$. El valor de K_0 se controla a través del parámetro τ . La profundidad del enfriamiento τ determina la rigidez de la estructura hexagonal formada en el copolímero.

El valor de K_0 desarrollado en la ecuación 5.110, representa el valor del módulo de Young para la estructura hexagonal de equilibrio, es decir el valor de la amplitud A_H , representa el valor de equilibrio.

En las simulaciones desarrolladas, la condición inicial era una fase desordenada del sistema, el cual evolucionaba a través del proceso de descomposición espinodal hasta la estructura de equilibrio. Por esta razón el valor de la amplitud aumentaba en el tiempo, de acuerdo con la amplificación exponencial producida por la descomposición espinodal hasta el valor de saturación A_H .

En la etapa temprana de evolución, el valor del parámetro de orden ϕ , es comparable a $\bar{\phi}$, el valor de las fluctuaciones es muy pequeño. En esta etapa la evolución temporal del parámetro de orden de ϕ y h muestran dinámicas totalmente descorrelacionadas.

La evolución de ϕ responde al proceso de descomposición espinodal, con una amplificación exponencial de los modos cercanos al valor crítico k_c . La evolución de la membrana corresponde a un proceso de relajación hacia la configuración plana determinada por la atenuación de las fluctuaciones iniciales.

La evolución descorrelacionada entre ambos parámetros de orden ocurre hasta un tiempo $t = t_c$. En dicho valor de tiempo, el módulo de Young K_0 , recordemos proporcional al valor de A_H , alcanza el valor de K_0 determinado por la ecuación 5.110. En este instante de tiempo se produce el acople entre la dinámica del parámetro de orden ϕ y la del parámetro h . Los defectos en la estructura hexagonal formada, inducen la deformación de la membrana. En la figura 5.8 se grafica la altura de la membrana y el parámetro de orden del copolímero para diferentes valores de tiempo. En particular en el inset c, correspondiente al tiempo t_c , se observa claramente la formación de una protuberancia sobre la membrana producida por una disclinación positiva. En esta etapa el proceso de "apantallado" de las disclinaciones por arreglos de dislocaciones descrito para sistemas planos, se transforma en un proceso de apantallado por curvatura en el sistema de membrana. La deformación introducida por los defectos se ilustra en la figura 5.9, donde se ha graficado la membrana al tiempo t_c , y a un tiempo $t = 2t_c$.

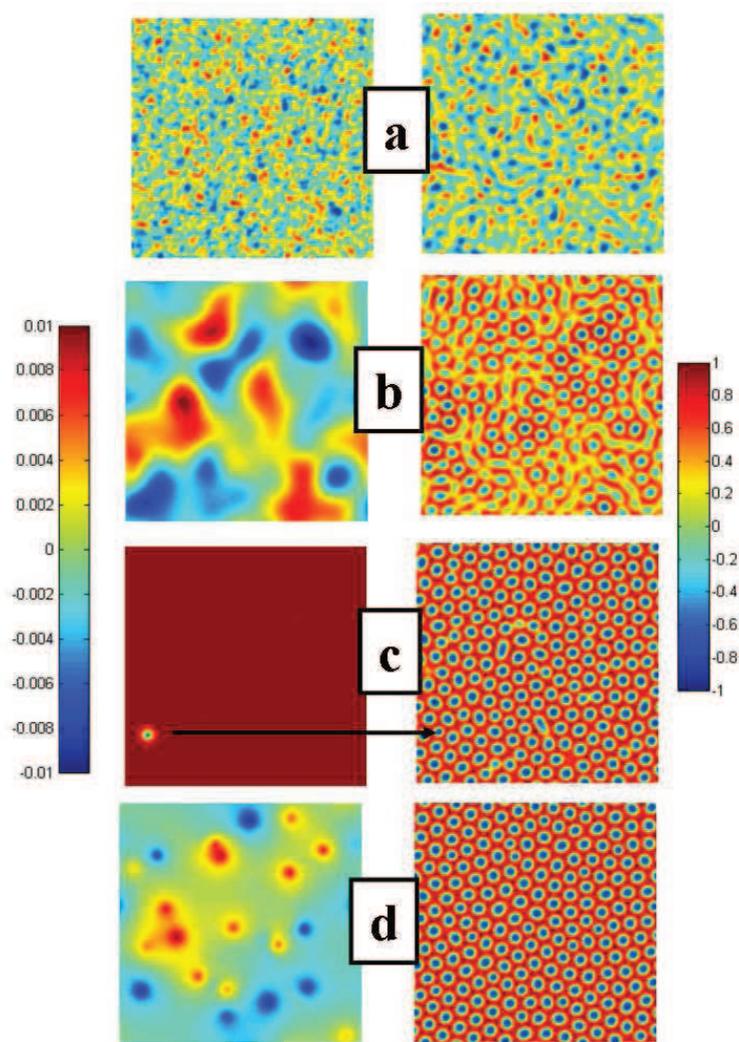


Figura 5.8: Evolución temporal del parámetro de orden h y del parámetro de orden que describe al copolímero ϕ . Los tiempos de simulación corresponden a los valores **a** $t = 10$, **b** $t = 50$, **c** $t = t_c = 90$, **d** $t = 500$. En la figura **c** se indica con una flecha el proceso de buckling inducido por la declinación positiva señalada.

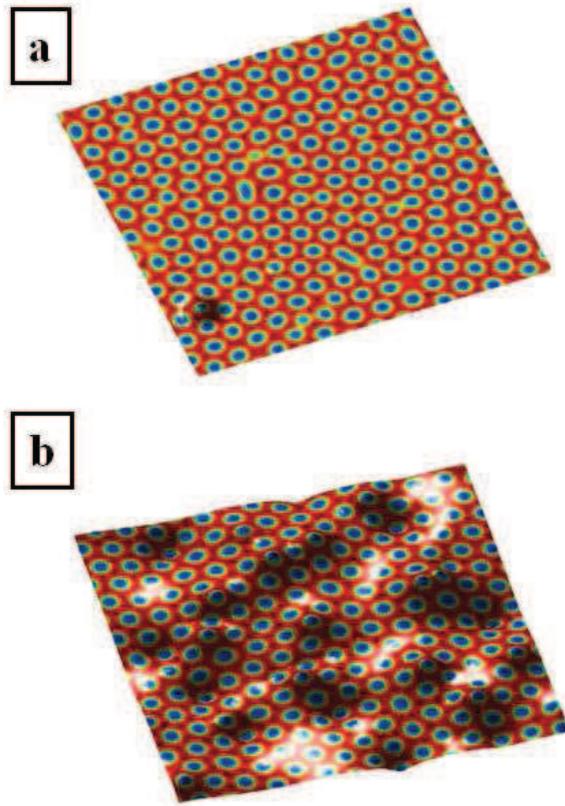


Figura 5.9: Membrana de copolímero. **a** configuración de la membrana al tiempo $t = t_c = 90$. **b** configuración de la membrana al tiempo $t = 2t_c = 180$. Notar que los defectos topológicos están fuertemente acoplados a la deformación de la membrana.

En la figura 5.10 se grafican el factor de estructura de los parámetros de orden ϕ y h , para los tiempos $t = t_c$ y $t = 2t_c$. Se observa un claro crecimiento de las amplitudes de los modos k que componen la deformación de la membrana, inducido por el proceso de buckling.

En el factor de estructura del parámetro que describe la fase hexagonal ϕ , se observa un marcado pico en el modo $k = k_c$, característico del proceso de descomposición espinodal y picos secundarios que caracterizan la fase hexagonal.

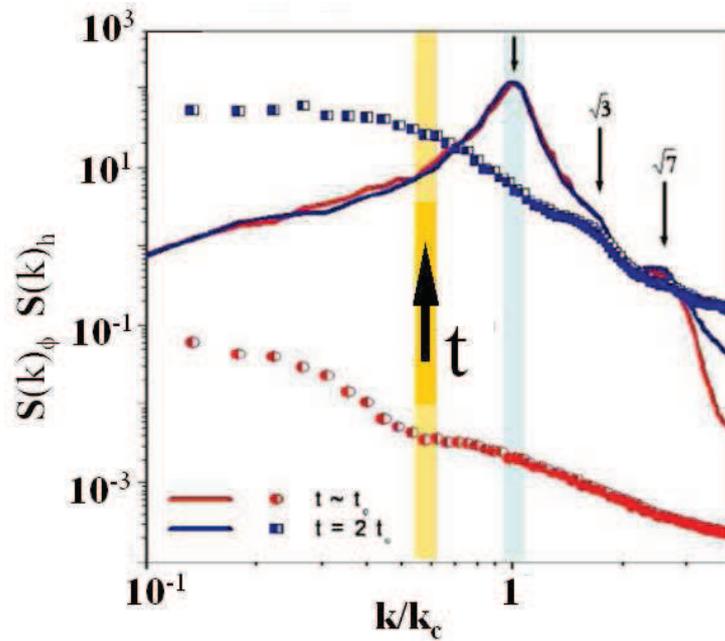


Figura 5.10: Factor de estructura de h y ϕ . Ambos factores de estructura se grafican para $t = t_c$ y $t = 2t_c$. En el factor de estructura de la altura S_h se observa una fuerte amplificación de los modos inducido por el proceso de buckling. El factor de estructura de ϕ muestra un pico principal en $k = k_c$ y dos picos secundarios en $\sqrt{3}k_c$ y $\sqrt{7}k_c$, que caracterizan la estructura hexagonal.

Las diferentes disclinaciones aisladas presentes en el patrón hexagonal inicial deforman la membrana. A partir de aquí, la evolución temporal se produce a través de la interacción de ambos parámetros de orden.

Dos procesos compiten, determinando la evolución del sistema. Por un lado los defectos presentes en la membrana propician un estado deformado con zonas de curvatura positiva localizadas en la posición de las disclinaciones positivas aisladas presentes en el sistema. Por otro lado la energía de bending de la membrana favorece la configuración plana.

Las disclinaciones positivas muestran una interacción mucho más marcada que las disclinaciones negativas. La razón de este fenómeno es la diferencia de energía (ver figura 5.3) para disclinaciones positivas y negativas producidas por el proceso de buckling. En las disclinaciones positivas el efecto de "apantallado" es mucho mayor que en las negativas, de acuerdo a lo desarrollado en la sección 3.

En sistemas planos, la dinámica del sistema hexagonal después del proceso de formación a través de descomposición espinodal es el proceso de coarsening. En el proceso de coarsening la energía del sistema disminuye a través de la difusión y aniquilación de defectos.

En el sistema deformado la minimización de la energía se realiza por un proceso combinado de difusión de defectos y deformación de la membrana. Las disclinaciones libres se encuentran parcial o totalmente apantalladas por efectos

de curvatura. El patrón hexagonal se encuentra con una configuración de baja energía producida por el efecto de buckling. Sin embargo en la membrana la energía se ve afectada por las deformaciones inducidas por los defectos. Un sistema deformado corresponde a una configuración de alta energía de bending. A tiempos avanzados, la evolución de la membrana hacia un estado plano induce el apantallado por defectos de las disclinaciones, eliminando las deformaciones producidas y presentando un estado cercano al plano de baja curvatura media. En la figura 5.11 se grafican los defectos presentes en el patrón hexagonal, identificados a través de la triangulación de Delaunay y el mapa de altura de la membrana. Las graficas corresponden a tiempos $t = 2t_c$ y $t = 100t_c$. Se observa la localización de las disclinaciones positivas en zonas de curvatura gaussiana positiva. En la grafica se observa una clara diferencia con un patrón hexagonal formado en el plano. La diferencia radica en que en el sistema de membrana se observan disclinaciones aisladas. En sistemas planos las disclinaciones aisladas tiene una energía de configuración extremadamente alta que produce la formación de bordes de grano que apantallan la deformación introducida por la disclinación. En la membrana el apantallado de las disclinaciones positivas se realiza a través del proceso de buckling. Como indicamos la configuración de buckling es altamente favorecida por la reducción de la energía del patrón hexagonal. Sin embargo es altamente penalizada por la energía de bending. La evolución temporal muestra una competencia entre el proceso de buckling inducido por los defectos y una configuración de menor curvatura media, la cual se ilustra en el panel b de la figura 5.11.

Para cuantificar la diferencia en la dinámica entre el sistema plano y el sistema deformado se compararon la densidad de defectos presentes en un sistema plano y un sistema de membrana que evolucionan desde una condición inicial común. Los defectos sobre la estructura hexagonal se localizan con un algoritmo basado en la triangulación de Delaunay.

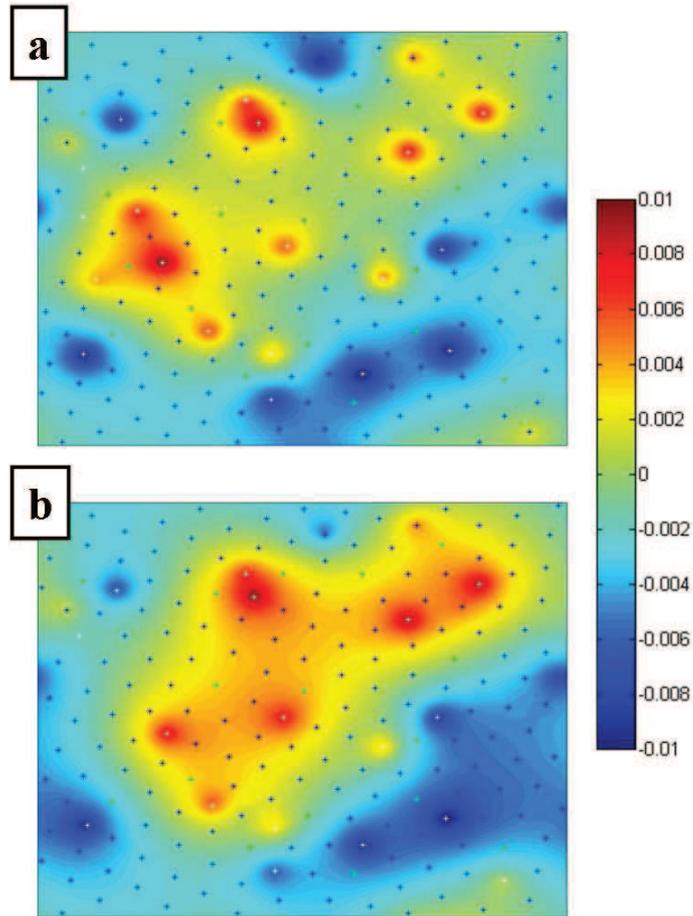


Figura 5.11: Defectos y altura. Los elementos de la red hexagonal se ilustran con puntos azules para puntos con seis vecinos, con blanco los puntos con cinco vecinos (disclinaciones positivas), con verde los puntos con siete vecinos (disclinaciones negativas). **a**- $t = 2t_c$. **b**- $t = 100t_c$

Los resultados se ilustran en la figura 5.12. Los resultados de obtienen del promedio de diez sistemas simulados.

Se observa claramente un mayor número de defetos sobre la membrana, lo que indica una dinámica más lenta que en el plano.

La disminución de energía durante el proceso de coarsening realizada a través de aniquilación de defectos en el plano, no concuerda lo observado en la membrana donde se observa una velocidad de aniquilación más lenta. Esto se debe a que la interacción entre defectos es alterada por el proceso de buckling. Los defectos se encuentran parcialmente apantallados por la deformación introducida.

El rol del buckling en el proceso de relajación se analizó también mediante el cálculo de la difusión de los defectos que conforman el sistema. La dependencia temporal del desplazamiento cuadrático medio Δs^2 , se establece a través de la

siguiente expresión [ARBW03], [PLB05]

$$\langle \Delta s^2 \rangle = \frac{1}{2} \frac{k_s \beta + 1/4Dt}{[k_s \beta / 2 + 1/4Dt]^2} \quad (5.111)$$

Donde D es la constante de difusión, k_s representa la intensidad de las trampas locales para la difusión de defectos (trampas con energía $k_s/2 \leq r^2$) y $\beta = 1/k_B T$ la energía térmica y $\langle \rangle$ representa el promedio sobre todos los defectos. La medición de $\langle \Delta s^2 \rangle$ se realizó teniendo en cuenta la métrica de la membrana. Ajustando $\langle \Delta s^2 \rangle$ con la expresión 5.111 se determinó el coeficiente de difusión y la intensidad de las trampas locales para la difusión de defectos k_s en el plano y en la membrana. Los resultados se ilustran en la figura 5.12.

Del ajuste de los datos con la ecuación 5.111, el coeficiente de difusión resultó del orden del 20 por ciento más lento en la membrana respecto al sistema plano. Lo cual cuantifica la diferencia entre el proceso clásico de coarsening en un sistema hexagonal plano y el sistema de membrana estudiado.

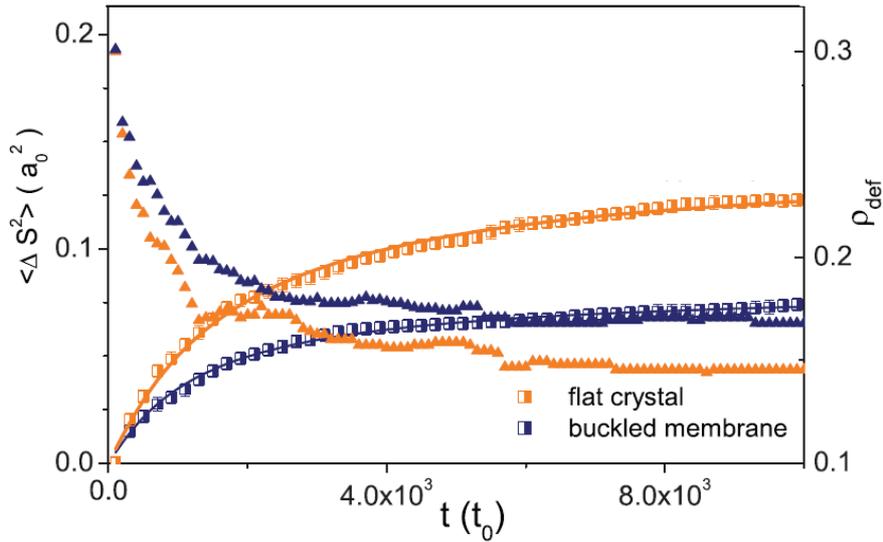


Figura 5.12: Densidad de defectos ρ_{def} (triángulos) y desplazamiento cuadrático medio de partículas $\langle \Delta s^2 \rangle$ como función del tiempo para un sistema plano y una membrana $k/K_0 = 0.09$.

Las simulaciones se realizaron para distintos valores de k/K_0 , observándose una dinámica similar a la desrita anteriormente. Sin embargo el aumento de la rigidez produce una morfología distinta sobre la membrana. Para valores de $k/K_0 = 0.01-0.1$, las deformaciones locales son aproximadamente cónicas ubicadas en la posición de las disclinaciones positivas. En sistemas con $k/K_0 = 0.1-0.16$, la configuración corresponde a un sistema arrugado. Un sistema con un valor de bending alto no puede deformarse, solo arrugarse. La analogía sería una hoja de papel, la cual solo puede arrugarse pero no estirarse. La evolución temporal de las dos configuraciones típicas observadas se ilustra en las figuras 5.13 y 5.14.

En la figura 5.15 se grafica una membrana con una configuración típica observada. Mediante triangulación de Delaunay se identifican los defectos del patrón hexagonal. La imagen muestra una configuración donde las dislocaciones vecinas presentan una deformación antiparalela respecto de la dislocación vecina. Este tipo de configuración es favorecida por la energía de bending, ya que presenta una energía de configuración menor a la configuración paralela. Estableciendo una analogía con sistemas magnéticos Nelson y colaboradores han "bautizado" al proceso con el nombre de interacción antiferromagnética [CN93], por su analogía con las configuraciones de spines en sistemas magnéticos.



Figura 5.13: Evolución temporal de la deformación de un sistema de membrana con $k/K_0 = 0.05$. Para mayor claridad, el patrón hexagonal solo se incluye en la última figura. Notar que la deformación de la membrana está fuertemente correlacionada con la posición de los defectos.

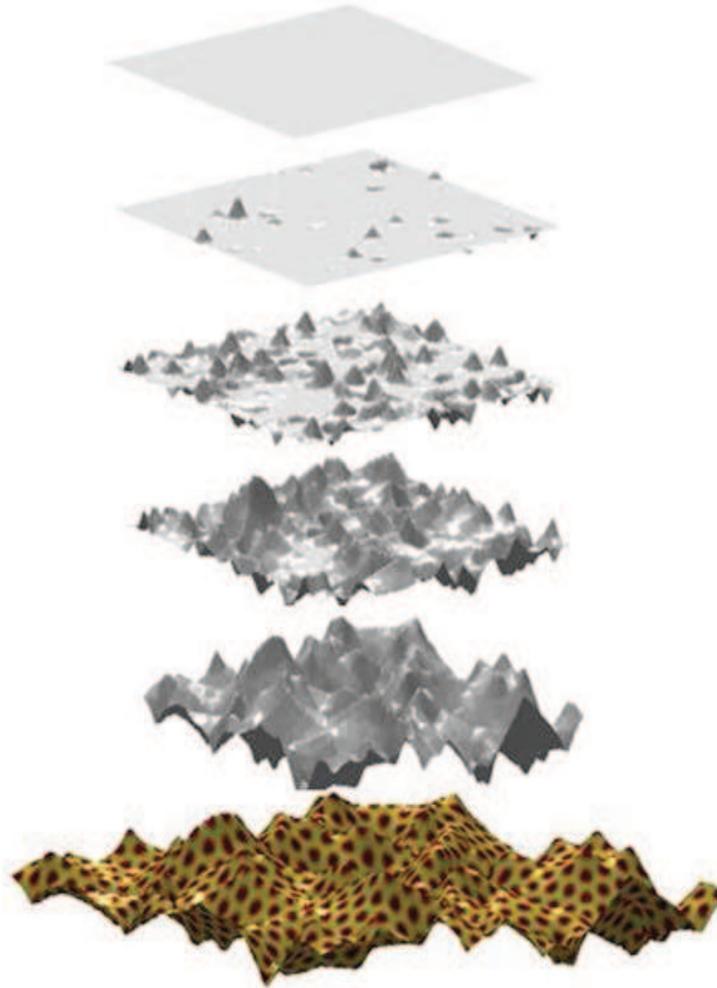


Figura 5.14: Evolución temporal de la deformación de un sistema de membrana con $k/K_0 = 0.15$. Para mayor claridad, el patrón hexagonal solo se incluye en la última figura. Notar que si bien a tiempos cortos la configuración de la membrana es similar a la mostrada en la figura 14, a tiempos largos la configuración es muy distinta debido a la elevada elasticidad de la fase cristalina.

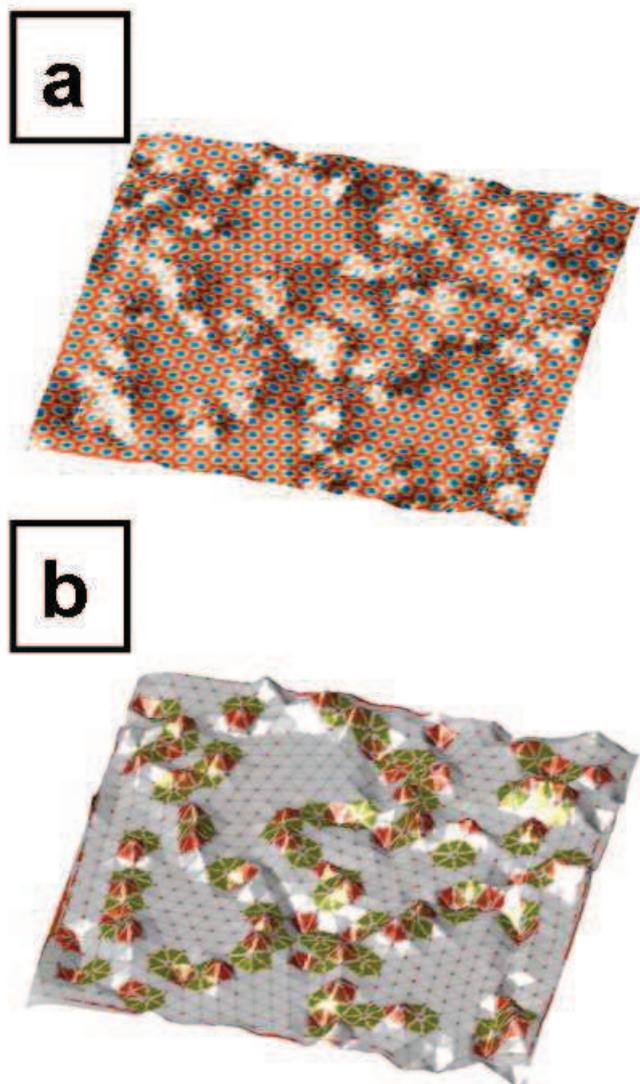


Figura 5.15: **a-** Membrana cristalina con fase hexagonal. **b-** Mediante tringulación de Delaunay se identificaron los defectos presentes en la estructura hexagonal, con rojo se identifica las disclinaciones positivas y con verde las negativas. Se observa una configuración antiparalela entre las deformaciones de dislocaciones vecinas. La interacción del tipo antiferromagnética entre deformaciones de dislocaciones vecinas se detalla en el texto.

Para cuantificar la interacción antiferromagnética se calculó la función correlación de pares $C(s)$ entre disclinaciones, para identificar la orientación relativa

entre defectos.

$$C(s) = \langle \rho(\vec{r}, t) \rho(\vec{r} - \vec{s}, t) \Upsilon(\vec{r}) \Upsilon(\vec{r} - \vec{s}) \rangle \quad (5.112)$$

Donde $\rho(\vec{r}, t)$ es la densidad de defectos, $\langle \dots \rangle$, denota el promedio sobre el ensamble de disclinaciones, s es la distancia geodésica [PC95] entre defectos y $\Upsilon(\vec{r}) = h(\vec{r})/|h(\vec{r})|$ representa las orientaciones relativas entre dislocaciones. Los resultados se muestran en la figura 5.16 para dos tiempos diferentes. En la figura, a tiempos cortos se observa un pico principal que caracteriza la distancia promedio entre disclinaciones y un pico pequeño antiferromagnético. A tiempos mayores se observó un incremento en la interacción antiferromagnética y la división del pico principal en dos picos. Este último proceso es generado por el incremento en la distancia entre las disclinaciones que forman las dislocaciones por efectos de la geometría. Se observa una marcada correlación entre orientaciones opuestas entre defectos vecinos y orientaciones en el mismo sentido en defectos ubicados a una distancia aproximada al doble de la distancia de red $\sim 2(2\pi k_c)$.

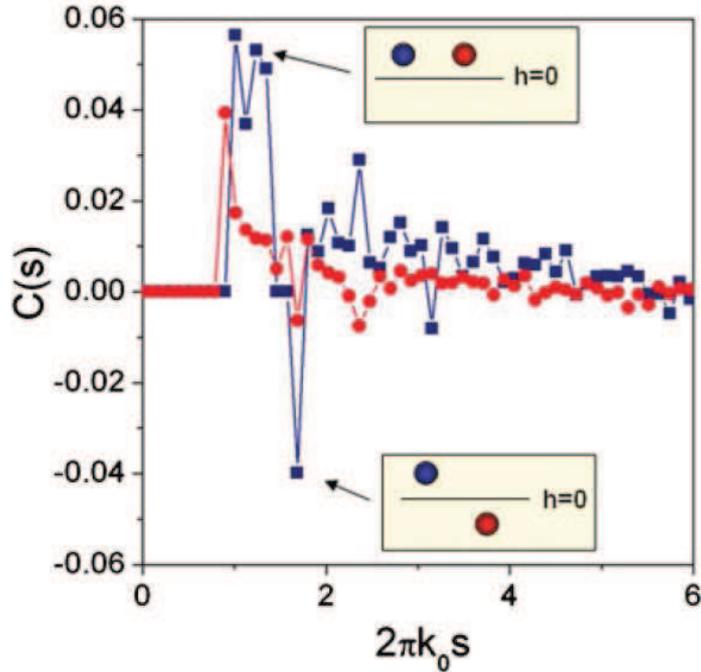


Figura 5.16: Defecto-defecto correlación de pares. Los puntos rojos pertenecen a un tiempo $t = t_c$ y los puntos azules $t = 100t_c$. A tiempos largos, la configuración de buckling de las dislocaciones muestran una clara interacción del tipo antiferromagnética.

El rol de la tensión superficial es investigó para diferentes valores de σ . La deformación de la membrana siempre introduce una penalización de la energía proporcional a la tensión superficial. Por dicha razón se espera la contribución de tensión superficial determine un valor crítico por encima del cual el proceso

de buckling sea desfavorable. Esta situación se evidenció en las simulaciones realizadas, donde se ha observado que la tensión superficial penaliza la formación de buckling para valores $\sigma > 0,3$ en el rango de valores de k/Ko simulados $k/Ko = 0,01 - 0,15$.

5.7. Conclusión

En este capítulo se estudió la dinámica de una membrana de copolímero en fase hexagonal. La energía libre del sistema de membrana de copolímero se modeló con el funcional de energía libre de Brazovskii para describir al copolímero dibloque y la energía de Helfrich-Canham para la membrana. En un sistema plano de copolímero, la dinámica de coarsening produce la relajación de la energía mediante difusión y aniquilación de defectos. En una membrana de copolímero, la relajación de la energía de la fase hexagonal resulta de un efecto combinado de la difusión y aniquilación de defectos y del proceso de buckling, el cual es inducido por los defectos y genera un apantallamiento del campo los mismos. En la membrana los defectos se encuentran parcial o totalmente apantallados, lo que modifica la dinámica respecto al proceso de coarsening generado en un sistema plano.

Mediante simulación numérica se estudió el proceso de buckling generado durante el proceso de separación de fase en el copolímero.

Se observó la interacción entre la formación de defectos en la fase hexagonal y la deformación de la membrana. Para cuantificar las modificaciones introducidas por el proceso de buckling, respecto del proceso tradicional de coarsening en un sistema plano, se midió la cantidad de defectos y desplazamiento cuadrático medio durante la evolución temporal de la membrana y un sistema plano para una condición inicial común. Los resultados mostraron una velocidad de aniquilación menor en la membrana, lo cual muestra el efecto del proceso de buckling, que genera un apantallado de los defectos por curvatura, reduciendo la interacción entre defectos. También se calculó la difusión de defectos para la membrana y un sistema plano. En este caso se obtuvo una velocidad de difusión mucho menor (del orden del 20 por ciento) en la membrana que en el plano, evidenciando nuevamente las diferencias entre el sistema plano y la membrana. A tiempos avanzados en la dinámica del sistema la configuración de buckling presenta una configuración de deformaciones en sentido opuesto entre dislocaciones vecinas, en la literatura este mecanismo es llamado *antiferromagnético*, en analogía con las configuraciones de spines en un sistema magnético.

Cabe remarcar que en la literatura se han estudiado los efectos de la curvatura del sustrato sobre una red cristalina y los procesos de buckling generados por defectos sobre una membrana. Sin embargo la combinación de ambos mecanismos no ha sido estudiada. En este capítulo se presentan por primera vez la dinámica combinada de interacción de defectos y curvatura.

Capítulo 6

Membranas de copolímero con fase lamelar.

6.1. Introducción

Las estructuras hexagonales, lamelas, BCC, giroides, descritas en el capítulo I, se reducen a simetrías hexagonales y de lamelas en un sistema bidimensional.

En el capítulo anterior vimos las propiedades de la fase hexagonal sobre una membrana. En este capítulo estudiaremos la dinámica de una membrana con simetría esméctica lamelar.

Tal como se mostró en el capítulo anterior, la interacción entre defectos topológicos y curvatura determina la configuración de mínima energía y la deformación inducida por buckling.

En sistemas esmécticos confinados sobre una esfera, la configuración de mínima energía corresponde a un arreglo de cuatro disclinaciones $+1/2$ localizadas en los vértices de un tetraedro. Esta configuración, llamada baseball, presenta una energía de configuración menor a la formación de dos defectos $+1$, ubicados en los polos de la esfera [Xin08], para la simetría esférica, la carga topológica total debe ser $+2$.

Por otro lado, en un sistema de membrana, la deformación o buckling producido por un defecto $+1/2$, resulta una pseudoesfera, de acuerdo con el trabajo de Frank y Kardar, [FK08] para un sistema esméctico bajo la aproximación de Frank [HCS⁺02].

En este capítulo se estudia el proceso de buckling sobre una membrana con simetría esméctica. Dos grandes diferencias son analizadas respecto a los resultados precedentes. Por un lado la deformación inducida por defectos en sistemas lamelares con discímiles constantes de Frank. Como resultado la simetría rotacional presente con la aproximación de Frank se rompe, induciéndose una asimetría en la deformación producida por buckling.

Por otro lado la formación de arrugas se asocia a defectos con carga topológica $-1/2$, sin embargo esto no siempre es así. En la segunda parte de este capítulo extenderemos el análisis de buckling para demostrar la existencia de una fase arrugada inducida por defectos $+1/2$. El estudio se complementa con simulación numérica.

A nivel mesoscópico, el orden dentro de la fase esméctica altera o modifica

la constante de rigidez de la membrana. Como resultado la dinámica hacia el equilibrio de la componente flexural se modifica.

En la parte final de este capítulo se analiza mediante simulación numérica la evolución temporal de la estructura esméctica y la deformación de la membrana.

6.2. Fase esméctica

La fase esméctica se describe a través de un vector director \vec{n} [Xin08]. La distorsión de dicho vector se caracteriza con el parámetro de orden θ , que representa la orientación del vector director. Los defectos se caracterizan con el valor de la integral realizada sobre el defecto

$$\oint \nabla \theta dl = s\pi \quad (6.1)$$

Los defectos presentes en la fase esméctica se caracterizan con $s = \pm 1/2, \pm 1, \pm 3/2, \dots$

Los defectos más comunes que aparecen en una estructura esméctica son defectos $+1/2, -1/2$ y dislocaciones. En la figura 6.1 se ilustran dichos defectos.

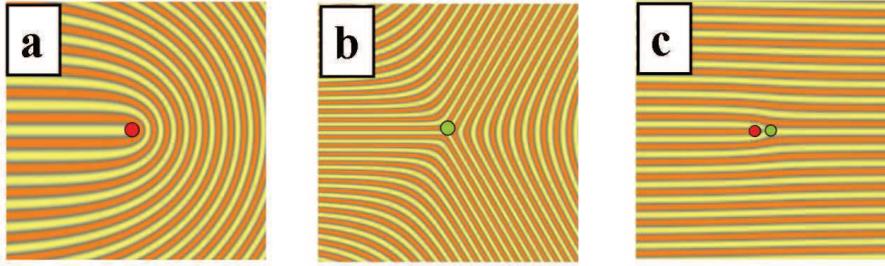


Figura 6.1: Defectos en fase esméctica. **a**-disclinación $+1/2$. **b**-disclinación $-1/2$. **c**-dislocación.

La energía elástica de la fase esméctica se puede aproximar a través de la energía de Frank [VN06].

$$F_F = \int K_1(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + K_2(\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + K_3|\vec{n}(\vec{\nabla} \times \vec{n})|^2 d^3x \quad (6.2)$$

Donde las constantes K_1, K_2, K_3 , son llamadas splay, twist y bend respectivamente, los términos asociados a cada constante de Frank representan las distorsiones del vector normal.

Sobre una superficie 2D genérica la energía puede expresarse como

$$F_F = \frac{1}{2} \int d^2x \sqrt{g} (K_3(\nabla_i n_i)(\nabla_i n_i) + (K_1 - K_3)(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2) \quad (6.3)$$

Observese que en un sistema plano, la componente twist es cero. En la ecuación anterior $\nabla_i n_i = \partial_i n^j + \Gamma_{ik}^j n^k$, de acuerdo con la notación introducida en

el capítulo anterior. En este capítulo se utilizará la misma notación y la parametrización de Monge para describir la deformación de la membrana.

La expresión anterior puede reescribirse en función del parámetro de asimetría elástica ϵ

$$\epsilon = \frac{K_3 - K_1}{K_3 + K_1} \quad (6.4)$$

y de la constante elástica promedio K

$$K = \frac{K_3 + K_1}{2} \quad (6.5)$$

En término de estos parámetros, la energía resulta

$$F_F = \frac{K}{2} \int d^2x \sqrt{g} ((\nabla_i n_i)(\nabla_i n_i) + \epsilon((\vec{\nabla} \times \vec{n})^2 - (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2)) \quad (6.6)$$

En la aproximación de una constante de Frank $K_1 = K_3 = K$, $\epsilon = 0$, obtenemos

$$F_F = \frac{K}{2} \int dS g^{ij} (\partial_i \alpha - A_i)(\partial_j \alpha - A_j) \quad (6.7)$$

Donde α representa el campo orientacional del vector director \vec{n} y A_i es la conexión de spin [VN06].

La energía puede escribirse como una energía del tipo coulombiana

$$F_F = \frac{K}{2} \int dA \int d\vec{A} n(\vec{x}) \left(\frac{1}{\nabla^2} \right) n(\vec{x}) \quad (6.8)$$

con carga "efectiva"

$$n(\vec{x}) = S(\vec{x}) - G(\vec{x}) \quad (6.9)$$

Donde G representa la curvatura gaussiana y S la densidad de carga y $(\frac{1}{\nabla^2})(\vec{x}, \vec{x})$ el operador de Green.

Recordemos que una expresión similar fue utilizada para la descripción de la estructura hexagonal desarrollada en el capítulo 5.

En la aproximación de Frank, $\epsilon = 0$ el campo orientacional de un defectos $+1/2$ es homogéneo ante rotaciones.

Sin embargo diferentes constantes de Frank, dan como resultado un campo de orientación distinto, dependiendo del valor de las constantes K_1 y K_3 .

De acuerdo a la teoría clásica de Frank, para describir y caracterizar el campo de deformación se pueden utilizar las variables ϕ y π . Las mismas se ilustran en la figura 6.2. Por ejemplo en la aproximación de Frank, $\epsilon = 0$, el campo de orientación del vector director θ , es una función lineal de ϕ .

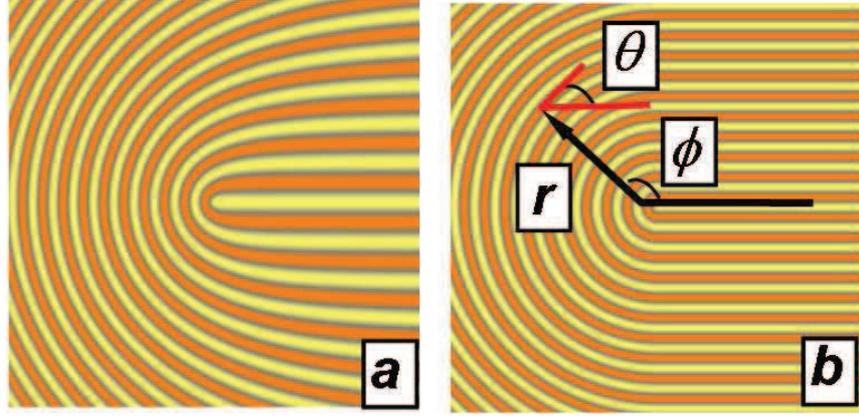


Figura 6.2: Disclinaciones en fase esméctica. **a**-Disclinación $+1/2$, bajo la aproximación de Frank $\epsilon = 0$. **b**-Disclinación $+1/2$ con $\epsilon \sim 1$, se indican los ángulos θ , ϕ . La relación entre los ángulos se detalla en el texto.

Sin embargo, en general, para $\epsilon \neq 0$ se cumple la relación [HCS⁺02],

$$\phi = p \int_0^{\theta-\phi} \left[\frac{1 + \epsilon \cos(2x)}{1 + p^2 \epsilon \cos(2x)} \right]^{1/2} dx \quad (6.10)$$

Donde p queda determinado por la condición

$$\pi = (s-1)p \int_0^\pi \left[\frac{1 + \epsilon \cos(2x)}{1 + p^2 \epsilon \cos(2x)} \right]^{1/2} dx \quad (6.11)$$

Donde $\theta(\phi)$ representa el campo director.

Notese que para obtener la forma del campo orientacional $\theta(\phi)$, para un dado valor de ϵ , es necesario resolver de forma numérica las ecuaciones anteriores.

6.3. Buckling inducido por defectos $+1/2$

Bajo la teoría de elasticidad en 2D [VN06], podemos calcular la deformación producida por defectos en un sistema con simetría esméctica bajo la aproximación de Frank.

Primeramente determinaremos las tensiones y la energía de configuración en un sistema plano de tamaño R para una dislocación.

Utilizando las funciones de Airy [PL96], la densidad de carga puede expresarse como

$$\frac{1}{K_0} \nabla^4 \chi = S(\vec{r}) \quad (6.12)$$

Donde S representa la densidad de carga y K_0 el módulo de Young.

Recordemos la expresión de las componentes del tensor de tensiones en función de la función de Airy χ .

$$\sigma_{rr} = \frac{1}{r} \frac{\partial \chi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \chi}{\partial^2 \phi} \quad (6.13)$$

$$\sigma_{r\phi} = -\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \chi}{\partial \phi} \right) \quad (6.14)$$

$$\sigma_{\phi\phi} = \frac{\partial^2 \chi}{\partial^2 r} \quad (6.15)$$

Para una dislocación con vector de burgers \vec{b} , la ecuación 6.12

$$\frac{1}{K_0} \nabla^4 \chi = b_i \epsilon_{ij} \partial_j \delta(\vec{r}) \quad (6.16)$$

La función de Airy se obtiene de resolver la ecuación 6.16, con condiciones de borde de tensión nula en los bordes del sistema. La fuerza P que actúa sobre la membrana se expresa $P_i = \sigma_{ik} \nu_k$ [VN06] en la dirección del vector ν . La condición de tensión cero en el borde de la membrana implica $\sigma_{rr} = \sigma_{r\phi} = 0$, en el contorno.

Para el campo de la dislocación, resulta [VVN06]

$$\chi = \frac{K_0}{4\pi} b_i \epsilon_{ij} r_j \ln(r) \quad (6.17)$$

La ecuación 6.17 satisface las condiciones de borde en el infinito, porque $\sigma_{rr}, \sigma_{r\phi} \propto 1/r$, cuando $r \rightarrow \infty$, $\sigma_{rr}, \sigma_{r\phi} \rightarrow 0$.

Podemos evaluar la energía de configuración de una dislocación, reemplazando la expresión de la función de Airy en la expresión de la energía

$$F_{disl} = \frac{1}{2K_0} \int d^2r (\nabla^2 \chi)^2 \quad (6.18)$$

y obtenemos

$$F_{disl} = \frac{K_0 b^2}{8\pi} \ln\left(\frac{R}{a}\right) \quad (6.19)$$

La expresión anterior representa la energía de una dislocación contenida en una región $a \leq r \leq R$, de una membrana infinita, con a el radio del núcleo de la dislocación.

Por otro lado, en el caso de una disclinación, contenida en un sistema plano de tamaño R , la función de Airy es la siguiente

$$\frac{1}{K_0} \nabla^4 \chi = s \delta(\vec{r}) \quad (6.20)$$

con $s = 1/2$, entonces la función de Airy resulta [VVN06]

$$\chi = \frac{K_0}{4\pi} (Ar^2 + r^2 \ln(r)) \quad (6.21)$$

Las condiciones de borde determinan el valor de la constante A .

En el borde R la tensión debe ser nula lo cual implica

$$P(R) = \sigma_{rr}\vec{r} + \sigma_{r\phi}\vec{\phi} = 0 \quad (6.22)$$

La componente $\sigma_{r\phi}$, es nula para la expresión de la función de Airy dada en la ecuación 6.21, el valor de la constante A , es

$$A = -\frac{1}{2} - \ln(R) \quad (6.23)$$

La función de Airy se expresa de la siguiente manera

$$\chi = \frac{K_0 s}{8\pi} r^2 \left(\ln\left(\frac{r}{R}\right) - \frac{1}{2} \right) \quad (6.24)$$

La tensión sobre todo el sistema es de compresión en la dirección radial.

Con la expresión de la función de Airy, obtenemos la energía de configuración de una disclinación en una membrana plana de tamaño R .

$$F_s = \frac{K_0 s^2}{32\pi} R^2 \quad (6.25)$$

Entonces, la energía de una disclinación en un sistema plano escala con el cuadrado del tamaño del sistema. A continuación deduciremos la energía de una disclinación sobre una membrana deformada por el proceso de buckling.

Para obtener la configuración de buckling es necesario resolver las ecuaciones de Von-Karman, para un sistema esméctico sobre un sustrato curvo [FK08]

$$k_b \nabla^4 h + \epsilon_{ik} \epsilon_{jl} \partial_k \partial_l (\partial_i \chi \partial_j h) = 0 \quad (6.26)$$

$$\frac{1}{K_0} \nabla^4 \chi = S(\vec{r}) - G(\vec{r}) \quad (6.27)$$

donde h representa la deformación fuera del plano y k_b la constante de rigidez de bending de la membrana.

Notar que la ecuación 6.27 es igual a la expresión 6.12, excepto por el término G , de curvatura gaussiana, que actúa apantallando la carga topológica del defecto.

Con las condiciones de borde evaluadas previamente $\sigma_{rr} = \sigma_{r\phi} = 0$, la ecuaciones de Von-Karman se expresan de la siguiente manera

$$k_b \nabla^4 h = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(\frac{d\chi}{dr} \frac{dh}{dr} \right) \quad (6.28)$$

$$\frac{1}{K_0} \nabla^4 \chi + \frac{1}{2r} \frac{r}{dr} \left(\frac{dh}{dr} \right)^2 = 0 \quad (6.29)$$

con $\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} r \frac{r}{dr}$

La función de Airy χ y la deformación en altura h resultan

$$\chi = -\ln\left(\frac{r}{a}\right) \quad (6.30)$$

$$h = \pm \left(\frac{sk_b}{\pi} \right)^{1/2} r \quad (6.31)$$

Donde a representa el radio del núcleo del defecto.

Finalmente, la energía de la disclinación contenida en una membrana de tamaño R es

$$F_{+1/2} = \frac{1}{2} \pi k l n \left(\frac{R}{a} \right) \quad (6.32)$$

En esta configuración $\sigma_{rr} \propto -1/r^2$, $\sigma_{r\phi} = 0$, $\sigma_{\phi\phi} \propto -1/r^2$. Entonces, el proceso de buckling induce una deformación cónica, que apantalla la carga topológica del defecto. La deformación producida sobre la membrana por el efecto de buckling de una disclinación bajo la aproximación de Frank, tiene una forma similar a la obtenida en el capítulo anterior para una disclinación en un sistema hexagonal. En ambos casos la energía muestra una dependencia logarítmica con el tamaño de la membrana.

6.4. Buckling inducido por defecto -1/2

Para obtener la expresión de la función de Airy y la deformación de una disclinación negativa, utilizamos las expresiones completas de las ecuaciones de Von-Karman, contemplando la asimetría rotacional de la deformación [VN06].

$$k_b \nabla^4 h = \frac{\partial^2 \chi}{\partial^2 r} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 h}{\partial^2 \phi} \right) + \frac{\partial^2 h}{\partial^2 r} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \chi}{\partial^2 \phi} + \frac{1}{r} \frac{\partial \chi}{\partial r} \right) - 2 \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \right) \frac{\partial \chi}{\partial \phi} \right) \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \right) \frac{\partial h}{\partial \phi} \right) \quad (6.33)$$

$$\frac{1}{K_0} \nabla^4 \chi + \frac{\partial^2 h}{\partial^2 r} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 h}{\partial^2 \phi} + \frac{1}{r} \frac{\partial h}{\partial r} \right) - \left(\frac{\partial r}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial h}{\partial \phi} \right) \right)^2 = s \delta(\vec{r}) \quad (6.34)$$

Para este caso obtenemos

$$\chi = 3 l n \left(\frac{r}{a} \right) \quad (6.35)$$

$$h = \frac{\sqrt{2|s|}}{3\pi} r k_b \text{sen}(2\phi) \quad (6.36)$$

La configuración corresponde a una deformación del tipo "silla de montar", donde la energía del defecto es

$$F_{-1/2} = \pi k_b l n \left(\frac{R}{a} \right) \quad (6.37)$$

Notar que de manera similar a sistemas hexagonales, con el estado deformado la energía de disclinaciones positivas y negativas es diferente. Como veremos en la sección siguiente, esta diferencia energética tiene consecuencias en las configuraciones de membranas esmécticas.

6.5. Extensión teoría de buckling

En los casos analizados anteriormente, obtuvimos como solución la deformación cónica para un defecto +1/2 y del tipo silla de montar para un defecto negativo -1/2.

La solución de la ecuación de Airy, para el caso de una membrana plana, ecuación 6.21, nos revelaba una tensión compresiva sobre la membrana $P(r)$. La solución general incluía las condiciones de borde de manera de limitar a cero la tensión en el borde. Sin embargo esta condición limita el análisis del proceso de buckling a obtener soluciones del tipo cónicas para defectos $+1/2$. Si imponemos como veremos más adelante una condición de borde una tensión distinta de cero, el proceso de relajación por buckling presentará nuevas configuraciones.

En la figura 6.3 se ilustra el sistema que estudiaremos. Un defecto $+1/2$ ubicado en el centro de una membrana.

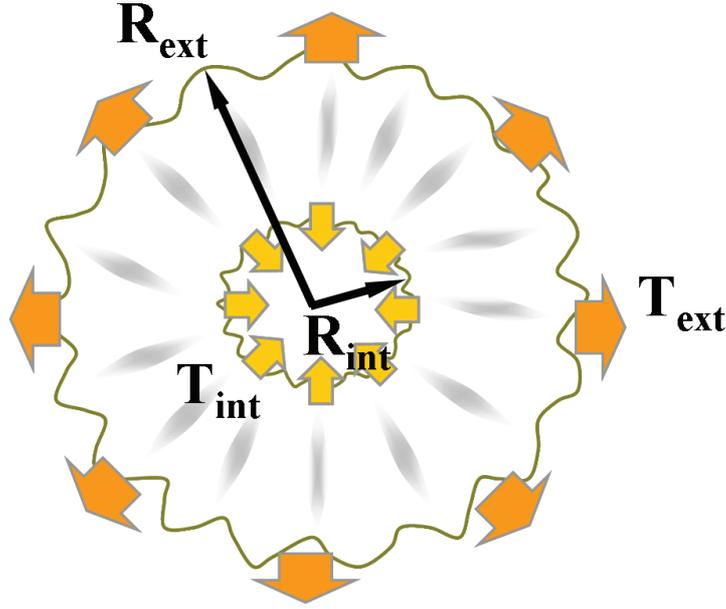


Figura 6.3: Proceso de formación de arrugas. En la figura se indica la tensión externa T_{ext} , existente en el radio externo R_{ext} , y la tensión interna T_{int} , aplicada en el radio interno T_{int} .

Hemos delimitado la membrana con dos radios característicos, el interno R_{in} , y el externo R_{ext} . Las tensiones en ambos bordes son T_{int} y T_{ext} . Como mencionamos la tensión generada por un defecto $+1/2$ es compresiva, generando la tensión sobre el radio interior.

Suponemos sin pérdida de generalidad que $T_{int} > T_{ext}$ y $R_{int} \ll R_{ext}$, la solución de Airy para la membrana es,

$$\chi = (Ar^2 + B \ln(r)) \quad (6.38)$$

Donde las constantes A y B , se obtienen de las condiciones de borde. Las componentes del tensor de tensiones resultan

$$\sigma_{rr} = (T_{ext} + \Delta T \frac{R_{int}^2}{r^2}) \quad (6.39)$$

$$\sigma_{rr} = (T_{ext} - \Delta T \frac{R_{int}^2}{r^2}) \quad (6.40)$$

Donde $\Delta T = T_{int} - T_{ext}$.

Supongamos una deformación sobre la membrana de la forma $\zeta = f(r)\cos(m\phi)$. La ecuación de Von-Karman resulta

$$k_b \left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{m^2}{r^2} \right)^2 f = -\sigma_{\phi\phi} \frac{m^2}{r^2} f + \sigma_{rr} \frac{d^2 f}{dr^2} \quad (6.41)$$

Que representa una ecuación para el valor m .

Asumiendo que $f(r) \sim r$, ver sección anterior, el valor de m para la mínima energía resulta,

$$m \sim R_d \sqrt{\frac{T_{ext}}{k_b}} \quad (6.42)$$

El resultado anterior merece ser analizado. Por un lado la ecuación 6.41, dará un valor de $m \neq 0$, si el signo de la componente del tensor de tensiones $\sigma_{\phi\phi}$, es negativo. Caso contrario, la ecuación tendrá como única solución $m = 0$. Examinemos el caso $T_{int} = 0$, el valor de la componente del tensor de tensiones es positiva. En este caso la deformación será una forma cónica.

Asociamos la tensión interior a la tensión generada por el defecto. Si el defecto está en el plano la tensión generada es determinada por la forma de la ecuación de Airy en el plano, $P \sim -r$. Si el defecto induce una deformación o buckling, entonces la tensión $P \sim -1/r^2$ tiende a cero conforme $r \rightarrow \infty$. Como resultado se obtiene un proceso de buckling, en el cual el apantallamiento de las tensiones generadas en la fase esmética por los defectos se pantalla por arrugas, con longitud de onda $\lambda \propto (k_b)^{1/2}$.

Por otro lado, la solución de la ecuación 6.41, se obtuvo con $\sigma_{\phi\phi} \sim r^{-2}$. La expresión del tensor de tensiones tiene dos consecuencias. Por un lado, la longitud de onda no depende de la distancia al defecto.

En la literatura, se han analizado la formación de arrugas sobre una gran variedad de films delgados de diferentes materiales [CM03],[JHR07]. En particular se ha observado en sistemas de films metálicos soportados en sustratos flexibles, una fuerte selectividad de la longitud de onda, la cual produce produce la generación de defectos en el sistemas de arrugas para ajustar la longitud a un valor constante [BDC11]. En la figura 6.4 se muestra la formación de un patrón de arrugas generadas en un sistema de una fina capa de titanio, depositada sobre un sustrato flexible de polímero, obsérvese la fuerte selectividad de la longitud de onda, reflejada en la formación de defectos sobre la estructura de arrugas [HVD10].

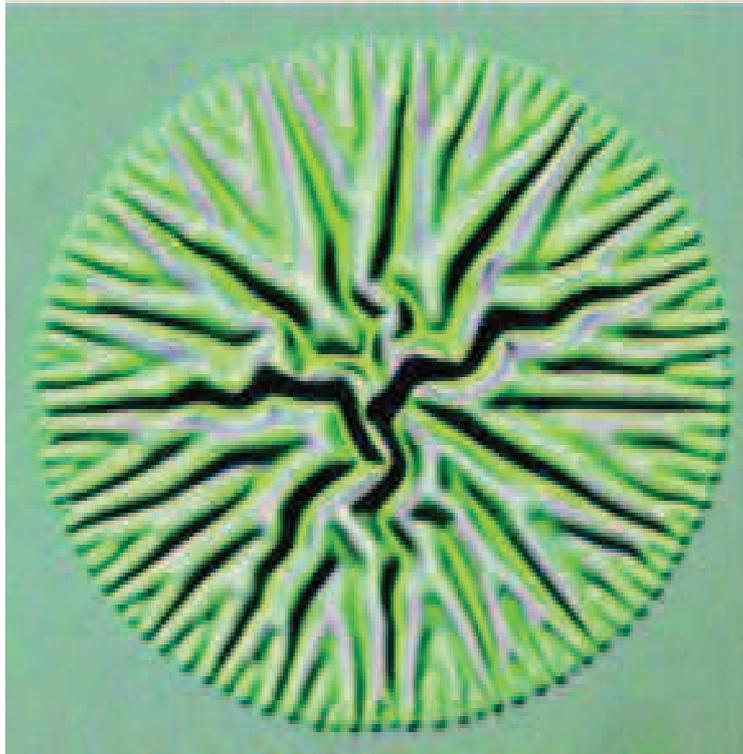


Figura 6.4: Formación de patrones de arrugas en un film de titanio sobre un sustrato flexible de polímero. obsérvese la fuerte selectividad de la longitud de onda, reflejada en la formación de defectos sobre la estructura de arrugas. La figura es extraída de la referencia[HVD10]

Además, la solución implica una diferencia de la solución de Airy, respecto a la solución en el plano. La solución muestra una componente logarítmica propia de la solución con buckling. Sin embargo difiere de ella por un término cuadrático, introducido por la tensión en el borde exterior. Los defectos en una membrana no se encuentran aislados, las condiciones de tensión nula impuestas en la teoría de buckling resultan sumamente restrictivas. Existiendo una fase intermedia entre la fase plana y la fase buckling, que corresponde a una estructura de arrugas emanadas por los defectos, perpendiculares a las líneas principales de tensiones.

6.6. Asimetría en el proceso de buckling

En un sistema esméctico bajo la aproximación de Frank de una constante, la deformación inducida por un defecto $+1/2$ sobre una membrana por el proceso de buckling resulta una pseudoesfera [FK08].

En general, la forma del parámetro de orden de un defecto en un sistema con diferentes constantes de Frank, es difícil de obtener. En el caso de un sistema de copolímero modelado de acuerdo con el modelo de Brasovskii, el defecto $+1/2$,

puede representarse como la suma de un defecto $+1$ en un semiplano y con el otro semiplano libre de defecto. La representación se ilustra en la figura 6.5. Esta representación también provee una excelente descripción para las disclinaciones $+1/2$ observadas experimentalmente por Harrison y colaboradores [HCS⁺02].

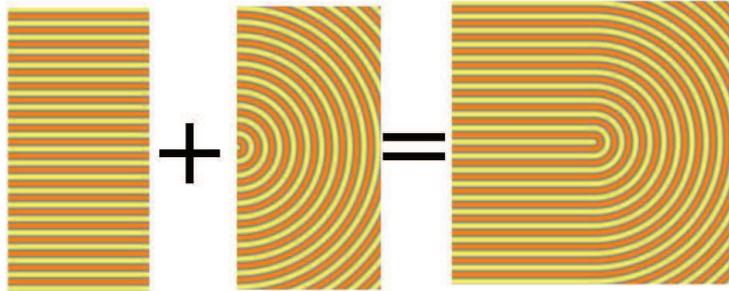


Figura 6.5: Formación de disclinación $+1/2$ en el límite $\epsilon \sim 1$. La formación de la disclinación puede aproximarse por una zona libre de defecto más un semiplano de un defecto $+1$. La descripción detallada de la carga topológica se encuentra en el texto.

La carga topológica se expresa

$$s(x) = \begin{cases} +1 & \text{si } x > 0 \\ 0 & \text{si } x < 0 \end{cases}$$

Para obtener la energía de configuración y la forma inducida por el proceso de bukling para la disclinación representada en la ecuación anterior, utilizaremos la expresión de la energía de Frank (ecuación 6.8). Obsérvese que la configuración del defecto responde a una fuerte asimetría entre las constantes de Frank K_1, K_3 . La asimetría del campo estará representada por la forma de la carga del defecto, el cual hemos representado como la suma de una zona libre de defectos en un semiplano y un defecto $+1$ en el otro semiplano. La separación del campo de deformaciones en dos regiones tiene la gran ventaja de permitir analizar las configuraciones de equilibrio dentro de la aproximación de una constante, sin necesidad de resolver la compleja ecuación 6.2. La energía total corresponde a la suma de la contribución coulombiana (ecuación 6.8) y a la energía de bending de la membrana.

La energía de bending de la membrana se representa con la siguiente expresión

$$F_b = \frac{1}{2}k \int dA(H_m)^2 \quad (6.43)$$

Con k la constante de bending y H_m , la curvatura media (ver capítulo anterior).

El cálculo de la energía de configuración sigue el mismo procedimiento que el utilizado en el capítulo anterior para obtener las configuraciones de buckling en sistemas hexagonales.

Los resultados no representan de forma rigurosa la configuración final del proceso de buckling, simplemente mostrará que una forma distinta a una forma cónica es generada por una disclinación $+1/2$ en un sistema de membrana de copolímero en fase esméctica.

La deformación inducida por el defecto presentará una marcada asimetría. Para estudiar la deformación producida por el proceso de buckling, se propone la siguiente forma de cono truncado

$$R = (r \cos(\phi), r \sin(\phi), m r f(\phi)) \quad (6.44)$$

En este caso

$$f(\phi) = \tanh(n(\phi - 3/2\pi)) \tanh(-n(\phi - \pi/2) + 1) \quad (6.45)$$

Con n , un parámetro relacionado con la forma de cono truncado en la zona transición $x = 0$.

En la figura 6.6 se ilustra la forma utilizada, utilizaremos la expresión cono truncado para referirnos a dicha configuración.

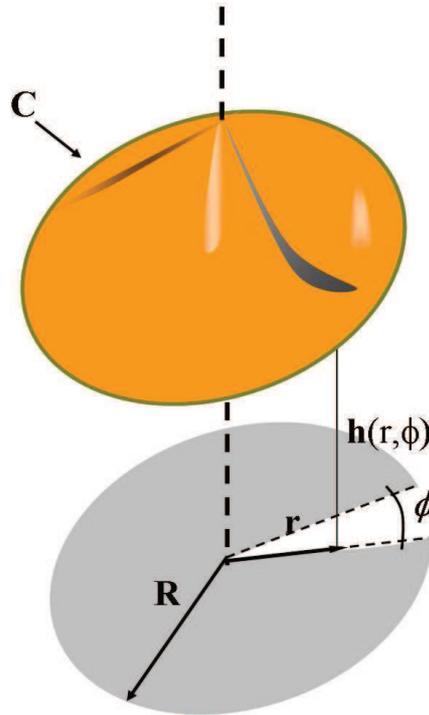


Figura 6.6: Representación de la superficie utilizada para calcular el proceso de buckling de una disclinación $\epsilon \sim 1$. Se indica con C el contorno de la superficie, con R el radio máximo de la superficie. Los parámetros r, ϕ representan las coordenadas polares.

Con la carga topológica descrita anteriormente y la forma propuesta en la ecuación 6.44 se puede calcular la energía de configuración minimizando la ecuación 6.8.

A continuación se detallan los diferentes elementos que se necesitan para calcular la energía de configuración. Por simplicidad se presentan en forma genérica para una función f y en la última parte de esta sección se reemplazará f por la expresión dada en la ecuación 6.45.

Para este caso, el tensor métrico esta dado por

$$g_{ij} = \begin{pmatrix} 1 + m^2 f(\phi)^2 & m^2 r f(\phi) \\ m^2 r f(\phi) f'(\phi) & r^2 + m^2 f'(\phi)^2 \end{pmatrix} \quad (6.46)$$

mientras que, la inversa del tensor métrico se expresa de la siguiente manera

$$g^{ij} = \begin{pmatrix} \frac{r^2 + m^2 r^2 f'(\phi)^2}{r^2 + m^2 r^2 f(\phi)^2 + m^2 r^2 f'(\phi)^2} & -\frac{m^2 r f(\phi) f'(\phi)}{r^2 + m^2 r^2 f(\phi)^2 + m^2 r^2 f'(\phi)^2} \\ \frac{m^2 r f(\phi) f'(\phi)}{r^2 + m^2 r^2 f(\phi)^2 + m^2 r^2 f'(\phi)^2} & \frac{1 + m^2 f(\phi)^2}{r^2 + m^2 r^2 f(\phi)^2 + m^2 r^2 f'(\phi)^2} \end{pmatrix} \quad (6.47)$$

Por otro lado, el tensor de curvatura resulta

$$K_{ij} = - \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \frac{m^2 f(\phi) + f'(\phi)}{\sqrt{r^2(1 + m^2 f(\phi)^2 + m^2 f'(\phi)^2)}} \end{pmatrix} \quad (6.48)$$

Entonces la energía de bending

$$F_b = \frac{k}{2} \int H_m^2 dA \quad (6.49)$$

resulta

$$F_b = \frac{k_g}{2} L n \left(\frac{R}{a} \right) \int_0^{2\pi} \sqrt{1 + m^2 f(\phi)^2 + m^2 f'(\phi)^2} \left(\frac{m(1 + m^2 f(\phi)^2)(f(\phi) + f'(\phi))}{(1 + m^2 f(\phi)^2 + m^2 f'(\phi)^2)^{3/2}} \right)^2 d\phi \quad (6.50)$$

Con R , el tamaño del sistema y a un radio de corte del orden del radio del núcleo del defecto.

Para este sistema, la energía coulombiana está dada por la ecuación 6.8, para el defecto representado aquí, la energía coulombiana resulta

$$F_F = L n \left(\frac{R}{a} \right) 2\pi^2 K \left(\frac{1}{2\pi} \int_{\pi/2}^{3/2\pi} \frac{d\phi}{\sqrt{1 + m^2 f(\phi)^2}} \right)^2 \left(\frac{1}{\nabla^2} \right) + 2\pi^2 K \left(0 - 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{1/2\pi} \frac{d\phi}{\sqrt{1 + m^2 f(\phi)^2}} \right)^2 \left(\frac{1}{\nabla^2} \right) (0) \quad (6.51)$$

Donde el operador de Green evaluado en el origen $(\frac{1}{\nabla^2})(0)$, tiene la siguiente expresión.

$$\left(\frac{1}{\nabla^2} \right) (0) = \left(\frac{1 + m^2 f'(\phi)^2}{\sqrt{1 + m^2 f(\phi)^2 + m^2 f'(\phi)^2}} \right)^{-1} \quad (6.52)$$

La energía total $F = F_b + F_F$, se obtiene de especificar la forma de la deformación (ecuación 6.45).

En la figura 6.7 se ilustra la energía calculada para diferentes valores de n . Puede observarse la configuración de mínima energía correspondiente a un cono truncado, en detrimento de la forma cónica resultante del proceso de buckling para una disclinación $+1/2$ bajo la aproximación de Frank, notar que la figura cónica azimutalmente simétrica, corresponde a $n = 0$.

La configuración de buckling predicha para un defecto $+1/2$ bajo la aproximación de Frank, es decir un cono, presenta una energía mayor para este tipo de defectos, entonces debido a la gran asimetría elástica ($\epsilon \sim 1$ para copolímeros), la configuración de buckling corresponde a un cono truncado.

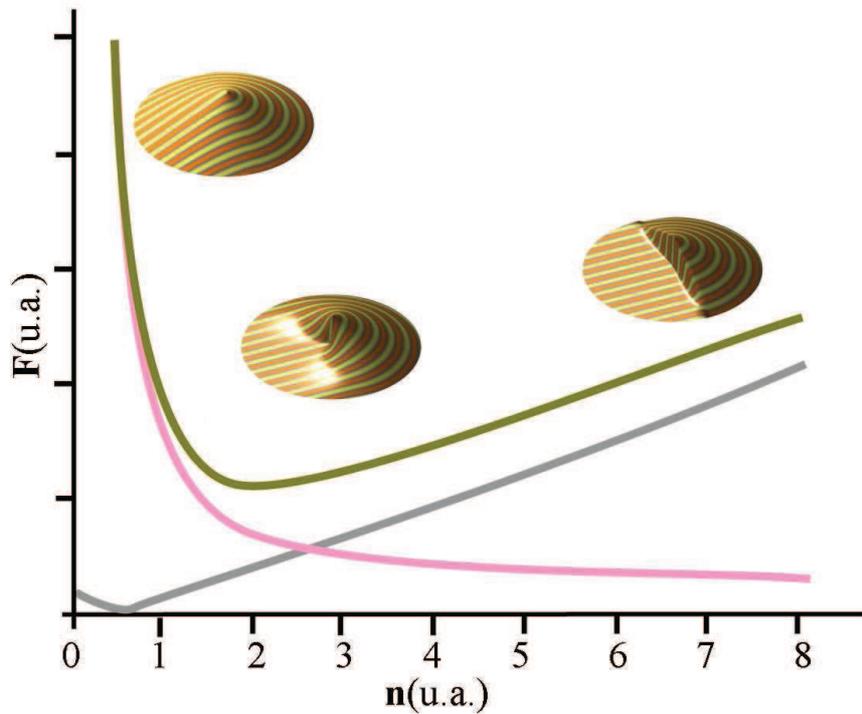


Figura 6.7: Energía de configuración. La fuerte asimetría de la disclinación $+1/2$, con $\epsilon \sim 1$, induce la formación de configuraciones asimétricas. Observe que la formación cónica obtenida como solución para disclinaciones bajo la aproximación de Frank ($\epsilon = 0$) de una constante, no constituye en este caso la formación de mínima energía. La línea gris corresponde a la energía de bending. La línea rosa representa a la energía del tipo coulombina, la energía total se representa con la línea verde.

6.7. Simulaciones

En esta sección se analiza el proceso de buckling de una membrana de copolímero con simetría esméctica. La descripción del sistema de una membrana de copolímero responde al funcional de energía libre de Helfrich-Canham-Brazovskii analizada en el capítulo anterior.

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \Delta \frac{\delta F}{\delta \phi} = \Delta [4\Delta^2 \phi + 4\Delta \phi + \tau \phi + \phi^3] \quad (6.53)$$

$$\frac{\partial h}{\partial t} = ((H_\phi + H_{HC})K + 4K^{ij} \nabla_i \phi \nabla_j \phi - \frac{4K(\Delta \phi)^2}{\sqrt{g}} + k((H_m - C_0)(R - K^2) - \Delta(H_m - C_0))) \quad (6.54)$$

Para estudiar la dinámica de una membrana de copolímero se resolvió numéricamente el sistema de ecuaciones 6.53 y 6.54 que determinan la evolución temporal del parámetro de orden ϕ que describe al copolímero y al parámetro h que describe a la altura .

Se utilizó un método espectral para el cálculo de las derivadas espaciales y el método de Euler para resolver la derivada temporal.

Se utilizó en todos los casos un grillado de 256x256 con $\Delta x = \Delta y = 1$ y condiciones de borde periódicas en ambos parámetros de orden.

Para la discretización temporal se utilizó $\Delta t = 0.001$.

Para el copolímero se utilizó $\bar{\phi} = 0$, y distintos valores de τ en un rango de [1-1.9], en todos los casos, la configuración de equilibrio representa a una estructura de lamelas.

La condición inicial de ϕ , correspondía a un estado desordenado simulado con fluctuaciones aleatorias del parámetro de orden respecto del valor medio $\bar{\phi}$.

La condición inicial de la altura se simuló con fluctuaciones aleatorias sobre una altura inicial $h = 0$.

Los procesos de buckling se caracterizan a través de la relación k/K_0 , que determina la transición desde el estado plano al estado deformado. En este caso el valor del módulo de Young para una fase de lamelas modelada con la energía de Brazovskii se calcula a través de las constantes de Lamé λ y μ que expresan en función de la amplitud de la fase de lamelas A_L , de la siguiente manera

$$\lambda = 5|A_L|^2 k_c^2 \quad (6.55)$$

$$\mu = |A_L|^2 k_c^2 \quad (6.56)$$

El módulo de Young K_0 , se obtiene a través de la relación

$$K_0 = \frac{4\mu(\mu + \lambda)}{2\mu + \lambda} \quad (6.57)$$

Donde la amplitud de la fase de lamelas tiene la siguiente expresión

$$A_L = \sqrt{\frac{1 - \tau}{3}} \quad (6.58)$$

Sin embargo notar que a diferencia del sistema hexagonal, la fase esméctica tiene elasticidad en una única dirección y sus propiedades son altamente

anosotrópicas. Las simulaciones realizadas para valores superiores a $k/K_0 = 0,1$, mostraron una dinámica totalmente descorrelacionada entre la evolución de la altura y la evolución del sistema de copolímero.

En el rango de valores $k/K_0 = [0,01 - 0,08]$, las simulaciones mostraron la formación de una estructura de arrugas en la membrana inducidas por el patrón esméctico formado sobre ella por el copolímero. Utilizaremos el nombre de configuración de arrugas para referirnos a una membrana en este rango de valores k/K_0 .

En la figura 6.8 se ilustra una configuración típica observada. Se puede apreciar claramente la formación de arreglos de arrugas emanados desde los defectos. En concreto obsérvese la formación de arrugas inducidas por los defectos $+1/2$. Dichas configuraciones no son predichas por la teoría clásica de buckling para un defecto $+1/2$. En la sección 3 deducimos la formación de una nueva configuración de buckling, generada por defecto $+1/2$ en una membrana. Según expresamos la formación de arrugas deviene de las tensiones generadas por la disclinación $+1/2$. A distancias cercanas al núcleo del defecto, la disclinación permanece plana, las arrugas rodean a la disclinación apantallando con efectos de buckling el campo de deformaciones inducido por el defecto. La dirección de las arrugas es perpendicular a la líneas principales de tensión. La formación de arrugas y la dirección observada concuerda con la dinámica de formación de arrugas en sistemas de films delgados, sometidos a tensión [CM03],[JHR07].

A fin de cuantificar la relación entre la longitud de onda del patrón de arrugas formado y la rigidez de la membrana, se midió la longitud de onda del patrón de arrugas formado por un defecto $+1$ para diferentes valores de rigidez de la membrana. En la figura 6.9 se ilustra al sistema de copolímero con un defecto $+1$, utilizada como condición inicial. La formación del patrón de arrugas se simuló para diferentes valores de rigidez. Los resultados se ilustran en la figura 6.10. Se observa una relación de ley de potencia entre longitud de onda y la rigidez, con exponente 0.52 ± 0.04 , lo cual concuerda satisfactoriamente con lo expresado en la sección 3, donde se predijo un exponente $1/2$.

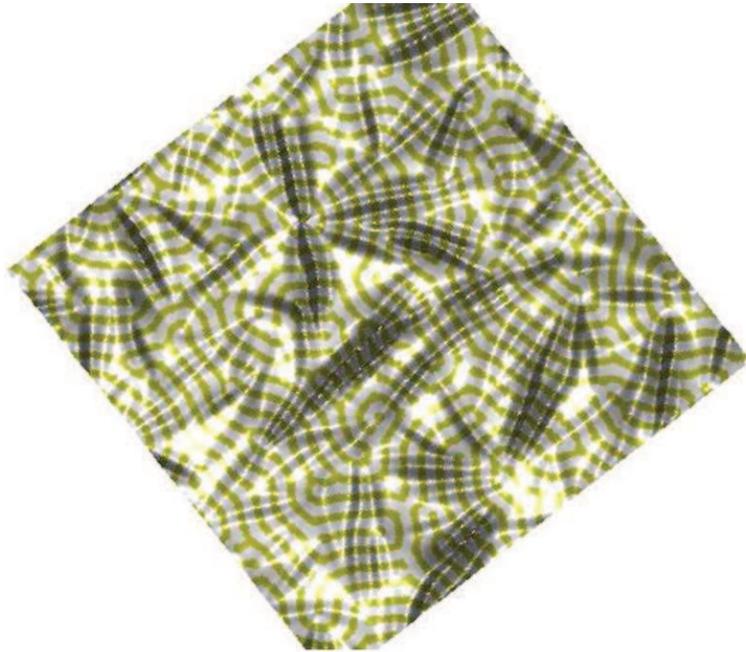


Figura 6.8: Sistema de membrana de copolímero en fase de lamelas. La figura corresponde a una configuración con $k/K_0 = 0.07$, obsérvese la formación de patrones de arrugas inducidos por disclinaciones $+1/2$. De acuerdo a la teoría clásica de buckling, estas configuraciones no están contempladas para defectos $+1/2$. Notar que las arrugas se forman en dirección perpendicular a las líneas principales de deformación.

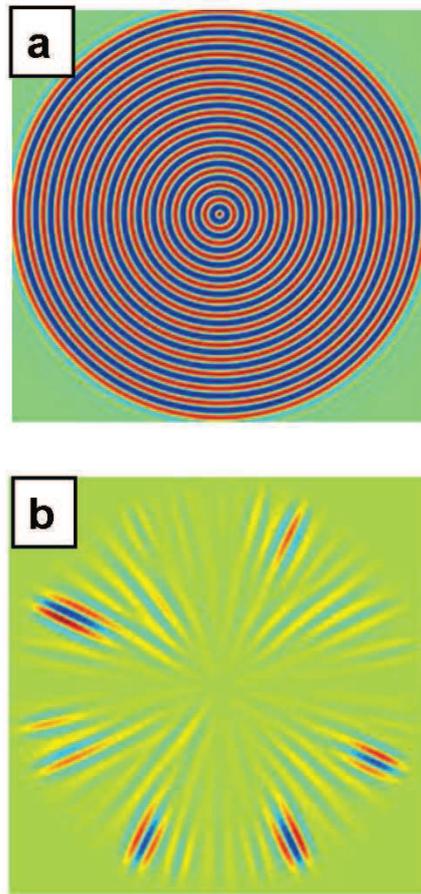


Figura 6.9: Inestabilidad de buckling inducido por defecto con carga +1. La formación de patrones de arrugas inducidos por las tensiones generadas un defecto +1, se midió para diferentes valores de k . En la figura superior se muestra el patrón de la fase lamelar utilizado como condición inicial. En la figura inferior se observa el patrón de arrugas inducido por el defecto.

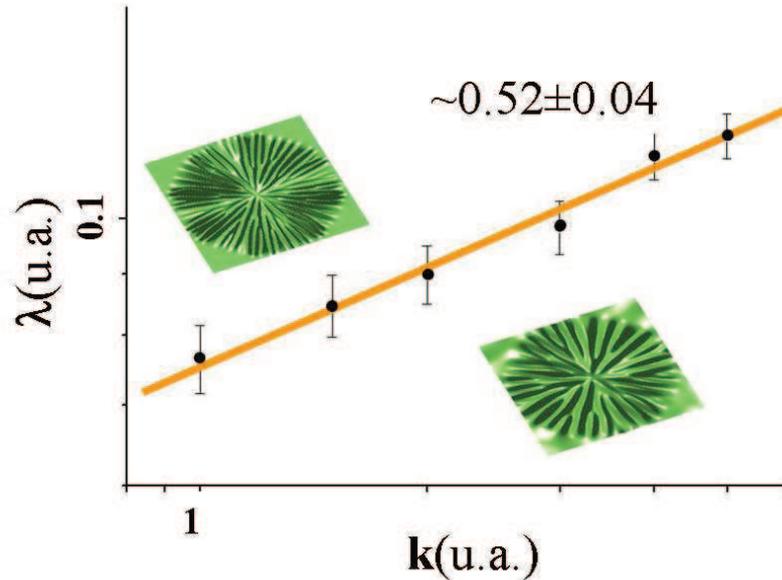


Figura 6.10: Longitud de onda λ vs. rigidez k . Se midió la longitud de onda del patrón de arrugas generado por un defecto $+1$. Se observa una clara relación de ley de potencia entre ambas magnitudes.

Con valores inferiores de rigidez $k/K_0 = [0.001-0.01]$, las simulaciones mostraron la formación de deformaciones aproximadamente cónicas sobre los defectos. Utilizaremos el nombre de configuración de buckling para referirnos a una membrana en este rango de valores k/K_0 . El resultado concuerda con el proceso clásico de buckling que predice la formación de deformaciones del tipo pseudoesferas generadas por los defectos $+1/2$. En las figuras 6.11 y 6.12 se ilustra una configuración típica observada. Una mirada más detallada advierte de la asimetría de las deformaciones producidas sobre los defectos. De acuerdo a lo desarrollado en la sección 3, para defectos $+1/2$ en fases lamelares de copolímero, la fuerte asimetría rotacional del defecto debería inducir una formación de buckling asimétrica. En excelente acuerdo con lo antes expuesto, en las simulaciones se observó que las formas generadas por el efecto de buckling corresponden a geometrías similares a conos truncados, marcando una notable diferencia respecto de un cono o una pseudoesfera predicha para defectos $+1/2$ bajo la aproximación de una constante de Frank.



Figura 6.11: Sistema de membrana de copolímero en fase de lamelas. La figura corresponde a la configuración de $k/K_0 = 0.06$, obsérvese las deformaciones inducidas por las disclinaciones $+1/2$ en forma de conos truncados. La deformación se encuentra localizada sobre el núcleo de los defectos.

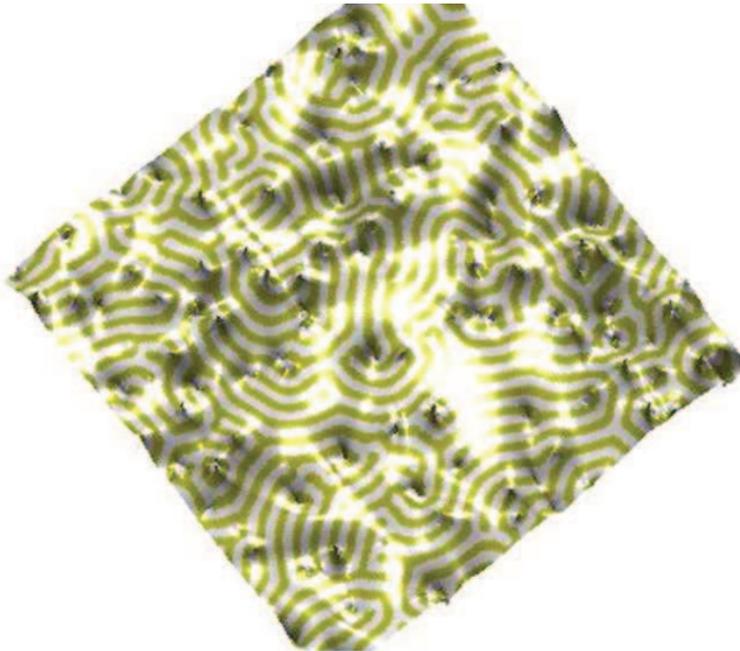


Figura 6.12: Sistema de membrana $k/K_0 = 0.01$ de copolímero en fase de lamelas.

Las dos configuraciones típicas descritas anteriormente no son modificadas por la existencia del término de tensión superficial. La energía asociada a la tensión superficial constituye una contribución siempre positiva, que penaliza la deformación de la membrana. A valores altos de tensión superficial el proceso de buckling es fuertemente penalizado y la amplitud de las deformaciones es severamente reducida.

6.7.1. Dinámica de buckling

A nivel mesoscópico, el orden dentro de la fase esméctica altera o modifica la constante de rigidez de la membrana. Como resultado la dinámica hacia el equilibrio de la membrana se modifica. Un análisis lineal de la energía de bending predice un decaimiento exponencial de los modos que constituyen la condición inicial de la membrana [BDC11]. La amplitud de los diferentes modos q se traduce en la forma general del factor de estructura del parámetro h . Note que hemos utilizado la notación q para describir los modos de Fourier para evitar confusiones con el valor k , de la rigidez de bending. El factor de estructura puede expresarse como

$$S_h(q) = \langle |h_{\vec{q}}|^2 \rangle \sim \frac{1}{kq^4} \quad (6.59)$$

Donde $h_{\vec{q}}$ representa la transformada de Fourier de h y $\langle \rangle$ representa el promedio radial sobre los vectores de onda con igual módulo q .

La dinámica de una membrana con estructura cristalina, varía respecto al de una membrana líquida [CNEr06] en la cual la rigidez k , es una variable isotrópica. En membranas con orden cristalino la estructura cristalina produce una modificación en la dinámica típica de los modos q , presentada en la ecuación 6.59. En la literatura se ha mostrado que la rigidez de la membrana puede renormalizarse para describir a una membrana con orden cristalino de acuerdo a la expresión [NR92]

$$\langle |h_{\vec{q}}|^2 \rangle \sim q^{4-\eta} \quad (6.60)$$

Donde $\eta = 2$, de acuerdo a la teoría de membranas parcialmente polimerizadas [NR92]. Trabajos experimentales muestran que el valor cambia respecto del valor teórico entre (2-3.1), para diferentes grados de polimerización [CNEr06].

El factor de estructura del parámetro h permite analizar la dinámica de la membrana de copolímeros y estudiar la influencia de la estructura cristalina sobre la misma.

En la figura 6.13 se grafica el factor de estructura para diferentes valores de tiempo de simulación de una membrana de copolímero en fase lamelar con estructura de arrugas. A tiempos cortos, la etapa de formación de la estructura mediante descomposición espinodal, la dinámica entre los parámetros ϕ y h es totalmente descorrelacionada. En esta etapa el factor de estructura muestra una clara relación de ley de potencia entre las amplitudes de los modos q y el vector de onda. A esta escala de tiempo observamos que, el exponente $\langle |h_{\vec{q}}|^2 \rangle \sim q^{-4,3}$, una ley de escala similar a la predicha para una membrana líquida $\langle |h_{\vec{q}}|^2 \rangle \sim q^{-4}$ [JHR07].

Cuando el valor de ϕ , alcanza un valor crítico, se produce el acople entre ambos parámetros ϕ y h . El tiempo donde ocurre el acople entre ambos parámetros lo identificamos con el nombre de tiempo crítico t_c , en este caso $t_c = 80$. Observese el cambio en el exponente a tiempos posteriores al tiempo crítico. El valor del exponente varía desde $-4,3$ a $-1,8$. El cambio de exponente caracteriza la dinámica de la membrana de copolímero con fase esméctica. Observese que el valor del exponente a tiempos avanzados es comparable con el valor observado en membranas de polímeros con diferentes grados de polimerización.

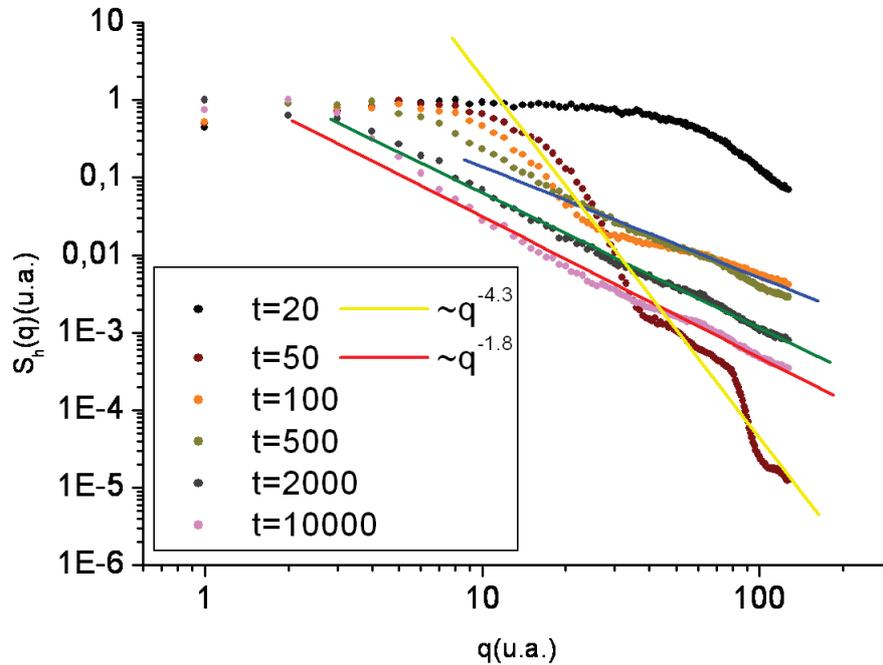


Figura 6.13: Factor de estructura $S_h(q)$. El factor de estructura de la altura h de la membrana se grafica para diferentes tiempos de simulación. Por debajo del tiempo crítico $t_c = 80$, la membrana muestra una dinámica típica de una membrana líquida. Por encima del tiempo crítico, la estructura el patrón lamelar modifica la rigidez de la membrana.

6.8. Conclusión

En este capítulo se analizó la teoría de buckling para defectos en simetrías esmécticas, demostrándose la existencia de una nueva estructura entre la fase plana y de buckling.

Los defectos en una membrana no se encuentran aislados, las condiciones de tensión nula en los bordes de la membrana impuestas en la teoría de buckling resultan sumamente restrictivas, la relajación de esta condición permite la existencia de una fase intermedia entre la fase plana y la fase buckling, que corresponde a una estructura de arrugas emanadas por los defectos. Estas arrugas resultan perpendiculares a las líneas principales de tensiones.

La forma de los defectos en un sistema de copolímeros se aparta de la forma obtenida con la aproximación de una constante de Frank. Como resultado la forma de buckling inducido presenta una asimetría en la dirección angular. La forma producida por el proceso de buckling para un defecto $+1/2$ resultó un cono truncado, en detrimento de la forma cónica predicha para defectos $+1/2$ bajo la aproximación de Frank.

El trabajo teórico se complementó con simulación numérica de una membrana de copolímero en fase de lamelas bajo la representación del funcional de

energía libre de Brazovskii-Helfrich-Canham. Los procesos de buckling se caracterizan a través de la relación k/K_0 , que determina la transición desde el estado plano al estado deformado. En el rango de valores $k/K_0 = [0.01-0.08]$, las simulaciones mostraron la formación de una estructura de arrugas en la membrana inducidas por el patrón esméctico formado sobre ella por el copolímero.

En concreto se observó la formación de arrugas inducidas por los defectos $+1/2$. Dichas configuraciones no son predichas por la teoría clásica de buckling para un defecto $+1/2$. Los resultados de la simulación corroboraron las predicciones teóricas antes mencionadas. A distancias cercanas al núcleo del defecto, la disclinación permanece plana y las arrugas rodean a la disclinación apantallando con efectos de buckling el campo de deformaciones inducido por el defecto. En excelente acuerdo con los resultados experimentales, la dirección de las arrugas es perpendicular a las líneas principales de tensión. La formación de arrugas y la dirección observada concuerda con la dinámica de formación de arrugas en sistemas de films delgados, sometidos a tensión [CM03],[JHR07].

Finalmente se estudió la influencia de la fase esméctica sobre la dinámica hacia el equilibrio de la membrana.

A nivel mesoscópico, el orden dentro de la fase esméctica altera o modifica la constante de rigidez de la membrana. Los cambios en la dinámica de la membrana se estudiaron mediante el factor de estructura $S_h(q)$, el cual muestra una dependencia de ley de potencia con el valor de los modos de Fourier q , en una membrana líquida $S_h(k) \sim 1/kq^4$. La estructura cristalina produce un cambio de la rigidez efectiva de la membrana, de acuerdo con los resultados desarrollados con teoría de renormalización $S_h(k) \sim q^{-4+\eta}$ [NR92], con $\eta = 2$. En las simulaciones realizadas a tiempos cortos en la evolución temporal los parámetros de orden se encuentran totalmente descorrelacionados, la membrana se comporta como una membrana líquida $S_h(q) \sim q^{4.3}$. A tiempos avanzados la influencia de la estructura esméctica altera profundamente la dinámica de la membrana, el exponente del factor de estructura muestra una transición gradual hacia el valor $S_h(q) \sim q^{1.8}$, que refleja la influencia del orden esméctico en la evolución hacia el equilibrio de la membrana.

Capítulo 7

Conclusiones generales y trabajos futuros

En esta tesis se estudian distintos aspectos relacionados con la dinámica de relajación y transición de fase de copolímeros dibloque.

En el primer capítulo se realiza una breve introducción a los copolímeros, detallando sus características principales, aplicaciones, etc.

En el segundo y tercer capítulo se estudió la formación y la dinámica de defectos en estructuras hexagonales en films de copolímeros.

El segundo capítulo presenta los resultados obtenidos mediante simulación numérica, de la formación de estructuras hexagonales en films de copolímeros para diferentes velocidades de enfriamiento. El tamaño promedio de los dominios formados con zonas perfectamente ordenadas crece con una ley de potencia respecto de la velocidad de enfriamiento. Los resultados obtenidos presentan una gran concordancia con el modelo de Kibble-Zurek, y resultados experimentales de sistemas en los cuales se han estudiado la relación entre densidad de defectos y velocidad de enfriamiento durante la transición de fase.

Los resultados muestran que el control del enfriamiento durante la transición de fase, resulta un procedimiento sumamente útil y económico para el control de defectos en sistemas bidimensionales en la etapa inicial del proceso de separación de fases. La aplicación de la técnica permitiría desarrollar patrones de copolímeros altamente ordenados, requisito indispensable en la gran mayoría de las aplicaciones nanotecnológicas.

En este capítulo se utilizó un enfriamiento lineal en el tiempo, trabajos futuros podrían incluir el estudio de diferentes procesos de enfriamiento, el estudio de la memoria térmica y su influencia sobre la densidad final de defectos, etc.

Los métodos desarrollados en la literatura para el control de defectos incluyen la aplicación de campos de corte sobre el film de copolímero. Sin embargo el método se ve limitado por la formación de inestabilidades sobre la estructura, que originan la ruptura del orden traslacional y rotacional del patrón de copolímeros.

En el tercer capítulo se estudió la formación de inestabilidades sobre un sistema hexagonal de copolímeros fuera del equilibrio. Se identificaron las zonas de estabilidad e inestabilidad. Mediante simulación numérica se estudió la dinámica de las inestabilidades generadas sobre la estructura hexagonal. Las

inestabilidades de Eckhaus y Zig-Zag fueron observadas. Las inestabilidades de Eckhaus provocan la generación espontánea de defectos que propagan por el sistema. Por otro lado, las inestabilidades de Zig-Zag producen la deformación del sistema hexagonal, generando una transición hacia la simetría de lamelas. Se analizó también la dinámica de dislocaciones bajo la aplicación de un campo de tensiones o deformaciones. Los resultados obtenidos mostraron una relación de ley de potencia entre la magnitud de la deformación aplicada y la velocidad de los defectos, que concuerda satisfactoriamente con la dinámica general de defectos bajo compresión, observadas en sistemas experimentales.

La aplicación controlada de deformación sobre la estructura del copolímero permitiría generar zonas libre de defectos. Los defectos pueden ser movilizados de manera controlada, generando zonas con un gran orden traslacional y orientacional.

La dinámica de arreglos de defectos (bordes de granos y puntos triples) bajo la aplicación de un campo de tensiones no ha sido estudiado pero es un problema de relevancia tecnológica y básica que será analizado en el futuro.

En el cuarto capítulo se estudió la separación de fases de copolímeros confinados en bulk. El modelo desarrollado para la resolución numérica, denominado método de Eyre, demostró grandes ventajas sobre el método tradicional CDS. Se desarrolló el modelo para estudiar el confinamiento de copolímeros entre una superficie libre y un sustato rígido. En este capítulo se muestran solo algunas aplicaciones potenciales del método desarrollado. Se estudió la dinámica de formación de una estructura lamelar confinada, obteniéndose un excelente acuerdo con los resultados experimentales presentes en la literatura. Se simuló además la formación de estructuras en copolímeros confinados en nanogotas generadas por dewetting. Las morfologías obtenidas concuerdan perfectamente con las detalladas en la literatura realizadas en forma experimental.

En este sentido, el modelo desarrollado y el algoritmo implementado para su resolución mostraron un potencial muy grande, lo cual permitirá en un futuro estudiar una gran variedad de sistemas 3D, con una alta eficacia computacional.

En el quinto y sexto capítulo se estudió la dinámica de una membrana de copolímero. Se desarrolló el funcional de energía de Helfrich-Canham-Brazovskii para estudiar la evolución temporal de una membrana de copolímeros. Se estudiaron la dinámica de defectos confinados en las membranas y los efectos de buckling. Los resultados obtenidos mostraron una fuerte modificación de la dinámica de los defectos en la membrana frente al sistema plano.

Específicamente en el quinto capítulo se estudió la dinámica de una membrana de copolímero con simetría hexagonal y en el sexto capítulo se analizó la dinámica de una membrana con simetría esméctica.

En este último capítulo, se observaron dos diferencias muy importantes respecto de los resultados presentes en la literatura. Por un lado se determinó la existencia de una nueva fase, intermedia entre la fase plana y la fase buckling, que corresponde a una estructura de arrugas emanadas por los defectos. Estas arrugas resultan perpendiculares a las líneas principales de tensiones. Por otro lado, la gran asimetría del campo de las disclinaciones en sistemas esmécticos de copolímeros, generan deformaciones en los procesos de buckling que se apartan de los descritos en la literatura. Se observó la formación de deformaciones durante el proceso de buckling con geometrías de conos truncados. Finalmente se analizó la dinámica de la membrana en el proceso de relajación hacia el equilibrio. La estructura lamelar altera la rigidez efectiva de la membrana. La

transición del valor de la rigidez obtenida concuerda satisfactoriamente con los resultados teóricos y experimentales presentes en la literatura.

En los últimos tiempos, la formación de patrones de arrugas a nivel nanoscópico han generado un gran área de desarrollo, por su potencialidad en aplicaciones de micro y nano electrónica, nano actuadores, etc. La formación de patrones de arrugas generados por membranas de copolímeros permitiría generar patrones perfectamente definidos en función de los defectos presentes en la membrana.

Bibliografía

- [AG90] R. J. Amodeo and N. M. Ghoniem. Dislocation dynamics. i. a proposed methodology for deformation micromechanics. *Phys. Rev. B*, 41(10):6958–6967, Apr 1990.
- [AKK95] F. S. Bates I. W. Hamley A. J. Ryan W. Bras K. Almdal K. Mortensen A. K. Khandpur, S. Foerster. Polyisoprene-polystyrene diblock copolymer phase diagram near the order-disorder transition. *Macromolecules*, 28(26):8796, 1995.
- [AKNS73] Mark J. Ablowitz, David J. Kaup, Alan C. Newell, and Harvey Segur. Nonlinear-evolution equations of physical significance. *Phys. Rev. Lett.*, 31:125–127, Jul 1973.
- [APM07] R. A. Register A. P. Marencic, M. W. Wu. Orientational order in sphere-forming block copolymer thin films aligned under shear. *Macromolecules*, 34:1256, 2007.
- [ARBW03] A. Cacciuto A. D. Dinsmore M. F. Hsu D. R. Nelson M. G. Nikolaides A. Travasset A. R. Bausch1, M. J. Bowick and D. A. Weitz. Grain boundary scars and spherical crystallography. *Science*, 299:1716, 2003.
- [AV00] E. P. S. Shellard A. Vilenkin. *Cosmic Strings and Other Topological Defects*. Cambridge University Pres, 2000.
- [Bar02] A.J. Bary. Theory of phase-ordering kinetics. *Advances in physics*, 51:481, 2002.
- [BDC11] D. Vella b M. Adda-Bediab B. Davidovitcha, R. D. Schrolla and E. A. Cerda. Prototypical model for tensional wrinkling in thin sheets. *PNAS*, 108:18227, 2011.
- [BKGS99] V. Y. Klishko J. T. Finch B. K. Ganser, Su Li and W. I. Sundquist. Assembly and analysis of conical models for the hiv-1 core. *Science*, 283:80, 1999.
- [Bra02a] A. J. Bray. Theory of phase-ordering kinetics. *Advances in physics*, 51:481, 2002.
- [Bra02b] A. J. Bray. Theory of phase ordering kinetics. *Advances in physics*, 51(2):481, 2002.

- [BRFG88] Frank S. Bates, Jeffrey H. Rosedale, Glenn H. Fredrickson, and Charles J. Glinka. Fluctuation-induced first-order transition of an isotropic system to a periodic state. *Phys. Rev. Lett.*, 61:2229–2232, Nov 1988.
- [BS74] K. Binder and D. Stauffer. Theory for the slowing down of the relaxation and spinodal decomposition of binary mixtures. *Phys. Rev. Lett.*, 33:1006–1009, Oct 1974.
- [Cah61] J. Cahn. On spinodal decomposition. *Acta Metall.*, 9:795, 1961.
- [Car07] J. M. Carlsson. Graphene: Buckle or break. *Nature*, 6:801, 2007.
- [CBP96] S. N. Fisher, H. Godfrin, C. Bäuerle, Yu. M. Bunkov and G. R. Pickett. Laboratory simulation of cosmic string formation in the early universe using superfluid ^3He . *Nature*, 382:332, 1996.
- [CH93] M. C. Cross and P. C. Hohenberg. Pattern formation outside of equilibrium. *Rev. Mod. Phys.*, 65:851–1112, Jul 1993.
- [Cha93] S. Chandrasekhar. *Liquid Crystals*. Cambridge University Press, 1993.
- [Cha04] V. Chalupecky. Numerical studies of cahn-hilliard equation and applications in image processing. *Japanese Seminar in Applied Mathematics*, 1:32, 2004.
- [CL07] Peng Chen and Haojun Liang. Origin of microstructures from confined asymmetric diblock copolymers. *Macromolecules*, 40:7329, 2007.
- [CM03] E. Cerda and L. Mahadevan. Geometry and physics of wrinkling. *Phys. Rev. Lett.*, 90:074302, Feb 2003.
- [CMMDV06] Andrew B. Croll, Michael V. Massa, Mark W. Matsen, and Kari Dalnoki-Veress. Droplet shape of an anisotropic liquid. *Phys. Rev. Lett.*, 97:204502, Nov 2006.
- [CN93] Carlo Carraro and David R. Nelson. Grain boundary buckling and spin glass models of disorder in membranes, 1993.
- [CNEr06] Sahraoui Chaieb, Vinay K. Natrajan, and Ahmed Abd El-rahman. Glassy conformations in wrinkled membranes. *Phys. Rev. Lett.*, 96:078101, Feb 2006.
- [CRL00] C. Park, C. De Rosa and E. Lotz. Microdomain patterns from directional eutectic solidification and epitaxy. *Nature*, 405:433, 2000.
- [CT94] B. L. Carvalho and E. L. Thomas. Morphology of steps in terraced block copolymer films. *Phys. Rev. Lett.*, 73:3321–3324, Dec 1994.
- [CTY91] Isaac Chuang, Neil Turok, and Bernard Yurke. Late-time coarsening dynamics in a nematic liquid crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 66:2472–2475, May 1991.

- [DE88] M. Doi and S.F. Edwards. *The theory of polymers dynamics*. AIP Press, 1988.
- [Doi96] H. Kodama and M. Doi. Shear-induced instability of the lamellar phase of a block copolymer. *Macromolecules*, 29:2652, 1996.
- [DW84] N. Rivier and D. Weire. Soap cells and statistics-random patterns in two dimensions. *Contemp Phys*, 25:59, 1984.
- [Eck65] V. Eckhaus. *Studies in nonlinear stability theory*. Springer, 1965.
- [EG01] K. R. Elder and M. Grant. Modeling elastic and plastic deformations in non-equilibrium processing using phase field crystals. *PhysRevE*, 71:2467, 2001.
- [Eyr] D. J. Eyre. <http://www.math.utah.edu/eyre/research/methods/stable.ps>.
- [FB89] G. H. Fredrickson and K. Binder. Kinetics of metastable states in block copolymer melts. *J. Chem. Phys.*, 91:7265, 1989.
- [FK08] John R. Frank and Mehran Kardar. Defects in nematic membranes can buckle into pseudospheres. *Phys. Rev. E*, 77:041705, Apr 2008.
- [FR06] Jie Feng and Eli Ruckenstein. Morphologies of ab diblock copolymer melts confined in nanocylindrical tubes. *Macromolecules*, 39:4899, 2006.
- [FST07] Chloe M. Funkhouser, Francisco J. Solis, and K. Thornton. Coupled composition-deformation phase-field method for multi-component lipid membranes. *Phys. Rev. E*, 76:011912, Jul 2007.
- [GÓ9] L. R. Gómez. *Transiciones de fase y procesos de relajación en polímeros y copolímeros*. PhD thesis, UNS, 2009.
- [Gaz09] Doron Gazit. Theory of the spontaneous buckling of doped graphene. *Phys. Rev. B*, 79:113411, Mar 2009.
- [GD82] T. Garel and S. Doniach. Phase transitions with spontaneous modulation-the dipolar ising ferromagnet. *Phys. Rev. B*, 26:325–329, Jul 1982.
- [Gen86] P. G. Gennes. *Scaling concepts of polymer physics*. Clarendon Press, 1986.
- [GK90] A. Y. Grosberg and A. R. Khokhlov. *Statistical physics of macromolecules*. Oxford Univ. Press., 1990.
- [GM03] Tobias Galla and Esteban Moro. Defect formation in the swift-hohenberg equation. *Phys. Rev. E*, 67:035101, Mar 2003.
- [Gol96] R.E. Goldstein. Front propagation in the pearling instability of tubular vesicles. *J. Phys. II*, 6:767, 1996.

- [GS90] G. Gompper and M. Schick. Correlation between structural and interfacial properties of amphiphilic systems. *Phys. Rev. Lett.*, 65:1116–1119, Aug 1990.
- [Ham98] I. W. Hamley. *The physics of block copolymers*. New York, 1998.
- [H.B00] H. Bénard. Les tourbillons cellulaires dans une nappe liquide transportent de la chaleur par convection en régime permanent. *Ann. Chim. Phys.*, 7(23):62, 1900.
- [HCS⁺02] Christopher Harrison, Zhengdong Cheng, Srinivasan Sethuraman, David A. Huse, Paul M. Chaikin, Daniel A. Vega, John M. Sebastian, Richard A. Register, and Douglas H. Adamson. Dynamics of pattern coarsening in a two-dimensional smectic system. *Phys. Rev. E*, 66:011706, Jul 2002.
- [Hel73] W. Helfrich. Elastic properties of lipid bilayers: Theory and possible experiments. *Z. Naturforsch.*, 28:693, 1973.
- [HG00] A. Novick-Cohen H. Garcke. A singular limit for a system of degenerate cahn-hilliard equations, advances in differential equations. *Advances in Differential Equations*, 5:401, 2000.
- [HKW⁺99] M. Hildebrand, M. Kuperman, H. Wio, A. S. Mikhailov, and G. Ertl. Self-organized chemical nanoscale microreactors. *Phys. Rev. Lett.*, 83:1475–1478, Aug 1999.
- [HVD10] F. n Brau C. Gay K. Kit Parker H. Vandeparre, S. Gabriele and P. Damman. Hierarchical wrinkling patterns. *Soft Matter*, 6:5751, 2010.
- [HVKF07] A. Hexemer, V. Vitelli, E. J. Kramer, and G. H. Fredrickson. Monte carlo study of crystalline order and defects on weakly curved surfaces. *Phys. Rev. E*, 76:051604, Nov 2007.
- [HWKS85] S. C. O'Brien R. F. Curl H. W. Kroto, J. R. Heath and R. E. Smalley. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318:162, 1985.
- [HXR01] Taehyung Kim Sung In Moon Thomas J. McCarthy Hongqi Xiang, Kyusoon Shin and Thomas P. Russell. From cylinders to helices upon confinement. *Macromolecules*, 38:1055, 2001.
- [Ise94] C. Isenberg. *The science of soap films and soap bubbles*. Dover, 1994.
- [Ito98] Aya Ito. Domain patterns in copolymer-homopolymer mixtures. *Phys. Rev. E*, 58:6158–6165, Nov 1998.
- [IWH93] J. H. Rosedale F. S. Bates K. Almdal Kell Mortensen I. W. Hamley, K. A. Koppi. Hexagonal mesophases between lamellae and cylinders in a diblock copolymer melt. *Macromolecules*, 26:5959, 1993.

- [JB92] C. Elliott J. Blowey. The cahn-hilliard gradient theory for phase separation with non smooth free energy. i. mathematical analysis. *European J. Appl. Math*, 2:147, 1992.
- [JHR07] W. H. de Jeu E. Cerda T. Emrick N. Menon J. Huang, M. Juskiewicz and T. P. Russell. Capillary wrinkling of floating thin polymer films. *Science*, 317:650, 2007.
- [KHL⁺02] A. Knoll, A. Horvat, K. S. Lyakhova, G. Krausch, G. J. A. Sevink, A. V. Zvelindovsky, and R. Magerle. Phase behavior in thin films of cylinder-forming block copolymers. *Phys. Rev. Lett.*, 89:035501, Jun 2002.
- [Kib80] T.W. Kibble. Some implications of a cosmological phase transition. *PHYS REP*, 67:183, 1980.
- [Kib85] T.W. Kibble. Phase transitions: Cosmology in the laboratory. *Nature*, 317:472, 1985.
- [KKG03] T. Kohyama, D. M. Kroll, and G. Gompper. Budding of crystalline domains in fluid membranes. *Phys. Rev. E*, 68:061905, Dec 2003.
- [KS08] S. Komuraa and N. Shimokawaa. Dynamical brazovskii effect. *Soft Materials*, 6:85, 2008.
- [KSLS06] A. V. Zvelindovsky K. S. Lyakhova, A. Horvat and G. J. A. Sevink. Dynamics of terrace formation in a nanostructured thin block copolymer film. *Langmuir*, 22(4):5848, 2006.
- [KWM⁺96] G. J. Kellogg, D. G. Walton, A. M. Mayes, P. Lambooy, T. P. Russell, P. D. Gallagher, and S. K. Satija. Observed surface energy effects in confined diblock copolymers. *Phys. Rev. Lett.*, 76:2503–2506, Apr 1996.
- [KY20] S. Komura K. Yamada. The dynamics of order–order phase separation. *J. Phys. Condens. Matter*, 15(12):155107, 20.
- [KYO04] M. Nonomura K. Yamada and Takao Ohta. Kinetics of morphological transitions in microphase-separated diblock copolymers. *Macromolecules*, 37:5762, 2004.
- [LBM99] B. Berton C. Burger S. Forster L. Bronstein, E. Kramer and M. Antonietti. Successive use of amphiphilic block copolymers as nanoreactors and templates: preparation of porous silica with metal nanoparticles. *Chem. Mater*, 11:1402, 1999.
- [Lei80] L. Leibler. Theory of microphase separation in block copolymers. *Macromolecules*, 13:1602, 1980.
- [Lei95] P. Leiderer. Ions at helium interfaces. *Z. Phys. B*, 98:303, 1995.
- [LK87] W. Zimmermann L. Kramera, H.R. Schoberb. Pattern competition and the decay of unstable patterns in quasi-one-dimensional systems. *Physica D*, 31:212, 1987.

- [LL80a] L. D. Landau and E. M. Lifshits. *Course of theoretical physics*. Pergamon Press, 1980.
- [L.L80b] L. Leibler. Theory of microphase separation in block copolymers. *Macromolecules*, 13(6):1602, 1980.
- [LRK⁺94] P. Lambooy, T. P. Russell, G. J. Kellogg, A. M. Mayes, P. D. Gallagher, and S. K. Satija. Observed frustration in confined block copolymers. *Phys. Rev. Lett.*, 72:2899–2902, May 1994.
- [LZ97] Pablo Laguna and Wojciech Hubert Zurek. Density of kinks after a quench: When symmetry breaks, how big are the pieces? *Phys. Rev. Lett.*, 78:2519–2522, Mar 1997.
- [Mat02] M W Matsen. The standard gaussian model for block copolymer melts. *J. Phys. Condens. Matter*, 14:R21, 2002.
- [MJBS94] E. A. Schiff M. J. Bowick, L. Chandar and A. M. Srivastava. The cosmological kibble mechanism in the laboratory: String formation in liquid crystals. *Science*, 263:943, 1994.
- [MMR10] Edwin L. Thomas Minglin Ma and Gregory C. Rutledge. Gyroid-forming diblock copolymers confined in cylindrical geometry: A case of extreme makeover for domain morphology. *Macromolecules*, 43:3061, 2010.
- [MN13] T. Ohta M. Nonomura. Kinetics of morphological transitions between mesophases. *J. Phys.: Condens. Matter*, 41(9089):321, 13.
- [MP97] P. M. Chaikin R. A. Register D. H. Adamson M. Park, C. Harrison. Block copolymer lithography: Periodic arrays of 10^{11} holes in 1 square centimeter. *Science*, 276(5317):1401, 1997.
- [MS94] M. W. Matsen and M. Schick. Stable and unstable phases of a diblock copolymer melt. *Phys. Rev. Lett.*, 72:2660–2663, Apr 1994.
- [MTR05] P.M. Chaikin M.L. Trawick, D.E. Angelescu and R.A. Register. *Block Copolymer Nanolithography, Chapter 1 in Nanolithography and Patterning Techniques in Microelectronics*. Woodhead Publishing, 2005.
- [Mur89] J. D. Murray. *Mathematical biology*. Springer, 1989.
- [Mur97] C. B. Muratov. Instabilities and disorder of the domain patterns in systems with competing interactions. *Phys. Rev. Lett.*, 78:3149–3152, Apr 1997.
- [Mur02a] C. B. Muratov. Theory of domain patterns in systems with long-range interactions of coulomb type. *Phys. Rev. E*, 66:066108, Dec 2002.
- [Mur02b] C. B. Muratov. Theory of domain patterns in systems with long-range interactions of coulomb type. *Phys. Rev. E*, 66:066108, Dec 2002.

- [MUS95] Francisco Melo, Paul B. Umbanhowar, and Harry L. Swinney. Hexagons, kinks, and disorder in oscillated granular layers. *Phys. Rev. Lett.*, 75:3838–3841, Nov 1995.
- [NAJ94] H. K. Kim N. A. Johnen and C. K. Ober. Preparation of polyp-henylene and copolymers for microelectronics applications. *Polymeric Materials for Microelectronic Applications*, 23:298, 1994.
- [NAS97] Roland R. Netz, David Andelman, and M. Schick. Interfaces of modulated phases. *Phys. Rev. Lett.*, 79:1058–1061, Aug 1997.
- [NC01] A.Ñovick-Cohen. Triple junction motion for an allen-cahn/ cahn-hilliard system. *Physica D*, 13:1, 2001.
- [NH79] David R. Nelson and B. I. Halperin. Dislocation-mediated melting in two dimensions. *Phys. Rev. B*, 19:2457–2484, Mar 1979.
- [NR92] D. R Nelson and L. Radzihovsky. Grain-boundary instabilities and buckling in partially polymerized membranes. *Phys. Rev. A*, 46:7474, 1992.
- [OI95] Takao Ohta and Aya Ito. Dynamics of phase separation in copolymer-homopolymer mixtures. *Phys. Rev. E*, 52:5250–5260, Nov 1995.
- [OP88] Y. Oono and S. Puri. Study of phase-separation dynamics by use of cell dynamical systems. i. modeling. *Phys. Rev. A*, 38:434–453, Jul 1988.
- [PBGV03] J. Páramos, O. Bertolami, T. A. Girard, and P. Valko. Topological defect densities in type-i superconducting phase transitions. *Phys. Rev. B*, 67:134511, Apr 2003.
- [PBU98] H. L. Swinney P. B. Umbanhowara, F. Melob. Periodic, aperiodic, and transient patterns in vibrated granular layers. *Physica A*, 249:1, 1998.
- [PC95] J. M. Park and T. C. Lubensky. Disclination asymmetry in deformable hexatic membranes and the kosterlitz-thouless transitions. *cond-mat/9512113*, 1995.
- [PCHW94] R. A. M. Lee P. V. E. McClintock P. C. Hendry, N. S. Lawson and C. D. H. Williams. Generation of defects in superfluid 4he as an analogue of the formation of cosmic strings. *Nature*, 368:315, 1994.
- [PCMG95] A.Ñ. Semenov G. ten Brinke G. Hadziioannou P. C. M. Grim, I. A.Ñyrkova. The free surface of thin diblock copolymer films: Experimental and theoretical investigations on the formation and growth of surface relief structures. *Macromolecules*, 28(22):7501, 1995.
- [Pea58] J. R. A. Pearson. On convection cells induced by surface tension. *J. Fluid. Mech*, 4(12):489, 1958.

- [PG94] Dean M. Petrich and Raymond E. Goldstein. Nonlocal contour dynamics model for chemical front motion. *Phys. Rev. Lett.*, 72:1120–1123, Feb 1994.
- [Phi01] R. Phillips. *Crystals, Defects and Microstructures: Modeling Across Scales*. Cambridge University Press, 2001.
- [PL96] Jeong-Man Park and T. C. Lubensky. Topological defects on fluctuating surfaces: General properties and the kosterlitz-thouless transition. *Phys. Rev. E*, 53:2648–2664, Mar 1996.
- [PLB05] J. H. Meinke D.R. Nelson P. Lipowsky, M.J. Bowick and A. R. Bausch. Direct visualization of dislocation dynamics in grain-boundary scar. *Nature Materials*, 4:407, 2005.
- [PMC94] T. C. Lubensky P. M. Chaikin. *Principles of condensed matter physics*. Cambridge University press, 1994.
- [QO91] H. Swinney Q. Ouyang. Transition from a uniform state to hexagonal and striped turing patterns. *Nature*, 352:610, 1991.
- [QW96] Shuyan Qi and Zhen-Gang Wang. Kinetic pathways of order-disorder and order-order transitions in weakly segregated microstructured systems. *Phys. Rev. Lett.*, 76:1679–1682, Mar 1996.
- [QW97] Shuyan Qi and Zhen-Gang Wang. Kinetics of phase transitions in weakly segregated block copolymers: Pseudostable and transient states. *Phys. Rev. E*, 55:1682–1697, Feb 1997.
- [RAFM11] Matthew T. Shaw Vincent Reboud Marc Zelsmann Justin D. Holmes Clivia M. Sotomayor Torres Richard A. Farrell, Nikolaos Kehagias and Michael A. Morris. Surface-directed dewetting of a block copolymer for fabricating highly uniform nanostructured microdroplets and concentric nanorings. *ACS Nan*, 5(2):1073, 2011.
- [RC03] M. Rubinstein and R. H. Colby. *Polymer physics*. Clarendon Press, 2003.
- [RED88] T. M. Rogers, K. R. Elder, and Rashmi C. Desai. Numerical study of the late stages of spinodal decomposition. *Phys. Rev. B*, 37:9638–9649, Jun 1988.
- [Rei92] Günter Reiter. Dewetting of thin polymer films. *Phys. Rev. Lett.*, 68:75–78, Jan 1992.
- [SCHR99] G. J. Stephens, E. A. Calzetta, B. L. Hu, and S. A. Ramsey. Defect formation and critical dynamics in the early universe. *Phys. Rev. D*, 59:045009, Jan 1999.
- [Sei97] U. Seifert. Configurations of fluid membranes and vesicles. *Adv. Phys.*, 46:13, 1997.
- [Spe99] M. Spiegel. *Matemáticas avanzadas*. Schaum, 1999.

- [SS02] Denis Semwogerere and Michael F. Schatz. Evolution of hexagonal patterns from controlled initial conditions in a Bénard-Marangoni convection experiment. *Phys. Rev. Lett.*, 88(5):054501, Jan 2002.
- [SS04] Denis Semwogerere and Michael F. Schatz. Secondary instabilities of hexagonal patterns in a Bénard-Marangoni convection experiment. *Phys. Rev. Lett.*, 93(12):124502, Sep 2004.
- [ST94] M. M. Sushchik and L. S. Tsimring. The Eckhaus instability in hexagonal patterns. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 74(1-2):90–106, 1994.
- [TC86] G. Tesauro and M. C. Cross. Climbing of dislocations in nonequilibrium patterns. *Phys. Rev. A*, 34:1363–1379, Aug 1986.
- [Tho04] J. J. Thomson. On the structure of the atom: an investigation of the stability and periods of oscillation of a number of corpuscles arranged at equal intervals around the circumference of a circle; with application of the results to the theory of atomic structure. *Philos. Mag.*, 7(6):237, 1904.
- [TO86] K. Kawasaki T. Ohta. Equilibrium morphology of block copolymer melts. *Macromolecules*, 19:2621, 1986.
- [TO90] K. Kawasaki T. Ohta. Comment on the free energy functional of block copolymer melts in the strong segregation limit. *Macromolecules*, 23:2413, 1990.
- [Tra03] Alex Travesset. Universality in the screening cloud of dislocations surrounding a disclination. *Phys. Rev. B*, 68:115421, Sep 2003.
- [Tsi95] Lev S. Tsimring. Penta-hepta defect motion in hexagonal patterns. *Phys. Rev. Lett.*, 74(21):4201–4204, May 1995.
- [TTA00] G. A. Kästle N. Emley T. Shibauchi L. Krusin-Elbaum K. Guarini C. T. Black M. T. Tuominen T. P. Russell T. Thurn-Albrecht J. Schotter. Ultrahigh-density nanowire arrays grown in self-assembled diblock copolymer templates. *Science*, 290(5499):2126, 2000.
- [VE93] S.A. Kivelson V.J. Emery. Frustrated electronic phase separation and high-temperature superconductors. *Physica C: Superconductivity*, 209(2):597, 1993.
- [VG09] Daniel A. Vega and Leopoldo R. Gómez. Spinodal-assisted nucleation during symmetry-breaking phase transitions. *Phys. Rev. E*, 79:051607, May 2009.
- [VHA⁺05] Daniel A. Vega, Christopher K. Harrison, Dan E. Angelescu, Matthew L. Trawick, David A. Huse, Paul M. Chaikin, and Richard A. Register. Ordering mechanisms in two-dimensional sphere-forming block copolymers. *Phys. Rev. E*, 71(6):061803, Jun 2005.

- [Vic89] T. Vicsek. *Fractal growth phenomena*. World Scientific, 1989.
- [VKGK96] Z.R. Chen V. K. Gupta, R. Krishnamoorti and J. A. Kornfield. Dynamics of shear alignment in a lamellar diblock copolymer: interplay of frequency, strain amplitude, and temperature. *Macromolecules*, 29(3):875, 1996.
- [VLR03] Benjamin P. Vollmayr-Lee and Andrew D. Rutenberg. Fast and accurate coarsening simulation with an unconditionally stable time step. *Phys. Rev. E*, 68:066703, Dec 2003.
- [VN04] Vincenzo Vitelli and David R. Nelson. Defect generation and deconfinement on corrugated topographies. *Phys. Rev. E*, 70:051105, Nov 2004.
- [VN06] V Vitelli and D. R. Nelson. Nematic textures in spherical shells. *Phys. Rev. E*, 74:021711, Aug 2006.
- [VOB09] V.r Kuntermann S. Scherdel L. Tsarkova V. Olszowka, M. Hund and A. Böker. Electric field alignment of a block copolymer nanopattern: Direct observation of the microscopic mechanism. *ACS Nano*, 3(5):1091, 2009.
- [VS91] C. C. Cummins R. R. Schrock V. Sankaran, R. E. Cohen. Morphology of diblock copolymers of norbornene and organometallic derivatives of norbornene. *Macromolecules*, 24(25):6664, 1991.
- [VVN06] J. B. Lucks V. Vitelli and D. R. Nelson. Crystallography on curved surfaces. *PNAS*, 103(33):12322, 2006.
- [VYB88] I. Ya. Erukhimovich V. Yu. Boryu. A statistical theory of weakly charged polyelectrolytes: fluctuations, equation of state and microphase separation. *Macromolecules*, 21(11):3240, 1988.
- [WCR09] J. Y. Wang W. Chen, S. Park and T. P. Russell. Fabrication of nanoporous block copolymer thin films through medication of interfacial interactions with uv cross-linked polystyrene. *Macromolecules*, 42:7213, 2009.
- [Xin08] Xiangjun Xing. Topology of smectic order on compact substrates. *Phys. Rev. Lett.*, 101:147801, Oct 2008.
- [You79] A. P. Young. Melting and the vector coulomb gas in two dimensions. *Phys. Rev. B*, 19:1855–1866, Feb 1979.
- [Zur85] W.H. Zurek. Cosmological experiments in superfluid helium? *Nature*, 317:505, 1985.