

### Universidad Nacional del Sur

### Tesis de Doctor en Física

# Transiciones de Fase y Procesos de Relajación en Polímeros y Copolímeros

Leopoldo R. Gómez

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2009



### Universidad Nacional del Sur

### Tesis de Doctor en Física

# Transiciones de Fase y Procesos de Relajación en Polímeros y Copolímeros

Leopoldo R. Gómez

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2009

# 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 y en la Planta Piloto de Ingeniería Química, durante el período comprendido entre el 1 de Abril de 2004 y el 1 de noviembre de 2008, bajo la dirección del Dr. Daniel A. Vega, Profesor Ajunto del Departamento de Física, y la codirección del Dr. Enrique M. Vallés, Profesor Titular del Departamento de Ingeniería Química.

Leopoldo R. Gómez

Bahía Blanca, 01 de Febrero de 2009. DEPARTAMENTO DE FÍSICA UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el ..../...., mereciendo la calificación de .....(......)

### Agradecimientos

Me gustaría agradecer a mis directores Daniel Vega y Enrique Vallés por iniciar y guiar mis primeros pasos en el campo de la investigación. Agradezco la enorme cantidad de tiempo que han dedicado en mi formación, principalmente a través de largas discusiones y análisis de trabajos propios y ajenos.

Agradezco al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por la beca doctoral, sin la cuál este trabajo no podría haber sido realizado. La Secretaría de Ciencia y Tecnología de la UNS financió dos viajes a Estados Unidos para la asistencia a congresos internacionales y pasantías de investigación. Agradezco las becas entregadas, cuáles contribuyeron en gran medida a aumentar el nivel de las investigaciones desarrolladas en esta tesis.

Distintas partes experimentales de este trabajo fueron realizadas en el Plapiqui, asi que agradezco al personal por permitirme trabajar con comodidad en el reómetro y otros instrumentos. En particular también me gustaría agradecer a Andrés y Marcelo por discuciones y colaboraciones en distintas partes de esta tesis. Daniel Salinas dedicó algunas horas de su AFM hacia algunos de estos estudios, así que también agradezco su colaboración.

Parte de este trabajo fue desarrollado en Princeton University. Me gustaría agradecer a los profesores Rick Register y Wole Soboyejo por recibirme amablemente en su grupo de investigación, y a Paul Chaikin por distintas discusiones y comentarios de los trabajos realizados. También me gustaría agradecer a Andy Marencic y John Papalia por ayudarme con distintas técnicas experimentales.

Agradezco al Departamento de Física de la UNS, y a amigos y colegas, entre ellos Fernando, Juan, Martín, Mario, Aldo, Mariano, Chino, Miguel, Walter y Negro, que en todos estos años contribuyeron a formar un ambiente ameno para la investigación.

Finalmente me gustaría agradecer a mis viejos, hermana, familia, y Tania, cuáles confiaron en todo momento en mí y apoyaron incondicionalmente mis decisiones.

### Resumen

En esta tesis se estudian distintos aspectos relacionados a procesos de relajación y transiciones de fase en polímeros y copolímeros. Los estudios, con componentes teóricas y experimentales, son focalizados a escalas microscópicas, mesoscópicas, y macroscópicas.

A escalas microscópicas, se estudia la relajación de tensiones de polímeros estrella dentro de una red de obstáculos fija. Los resultados son comparados con experimentos en redes poliméricas modelo. Comparando datos de fundidos de estrellas entrelazadas, con datos de cadenas estrellas y pendientes dentro de redes, se identifican claramente los efectos de dilución dinámica. Como la dilución dinámica es inhibida en redes, los resultados permiten verificar por primera vez la validez del potencial para retracción de ramas propuesto por Pearson y Helfand, y la equivalencia entre la relajación de cadenas estrellas y pendientes.

A escalas mesoscópicas, se realizan diversos estudios teóricos y experimentales de films delgados de copolímeros bloque sobre diferentes sustratos.

Los estudios teóricos en sistemas 2D son realizados al combinar la energía libre de Otha-Kawasaki con la ecuación de Cahn-Hilliard. Inicialmente este modelo es utilizado para estudiar el proceso de descomposición espinodal en sistemas hexagonales cercanos al límite de metaestabilidad. Se muestra que en esta región una red de fluctuaciones iniciales conduce a la nucleación correlacionada de dominios hexagonales, produciendo un proceso de relajación que muestra grandes similaridades con el de nucleación y crecimiento. Se argumenta que este proceso de relajación es de carácter universal, y se comparan los resultados con observaciones realizadas en otros sistemas. El mismo modelo es también utilizado para analizar los mecanismos de ordenamiento en sistemas hexagonales . En este caso se observa una dinámica de ordenamiento lenta, con longitudes de correlación que crecen de forma logarítmica en el tiempo, donde los puntos triples dominan la dinámica y conducen al sistema a permanecer en una red de dominios estables. Estos resultados están en buen acuerdo con las predicciones realizadas por Lifshitz y Safran, para la dinámica de ordenamiento de sistemas con estados de equilibrio degenerados. El modelo es finalmente utilizado para estudiar la formación de fases esmécticas sobre sustratos con curvatura. En este estudio se muestra que existe un fuerte acoplamiento entre defectos topológicos y curvatura, que conduce a la localización de defectos en zonas de alta curvatura. Se muestra que la geometría del sustrato influye en el proceso de ordenamiento desde las primeras etapas del proceso de formación de la fase, con lo que se propone la utilización de sustratos curvos como un mecanismo de control sobre las microestructuras de copolímeros bloque.

Los estudios experimentales consideran las propiedades de films delgados de copolímeros sobre sustratos planos de silicio, y corrugados de fotoresist. Sobre sustratos planos se analiza la dinámica de ordenamiento de sistemas hexagonales mediante microscopía de fuerza atómica y tratamientos térmicos. Se encuentra que la dinámica de ordenamiento puede ser potencial o logarítmica, dependiendo de la temperatura. Sobre sustratos corrugados en una dirección, se analizan las configuraciones de films delgados en fase cilíndrica. Se muestra que los cilindros se orientan de forma perpendicular a la corrugación, contrario a lo que se espera de un simple análisis energético. Tratamientos térmicos muestran que el ordenamiento es liderado por el movimiento de disclinaciones, las cuáles conducen al sistema a mantenerse en estados metaestables.

Finalmente, a escalas macroscópicas, se estudian transiciones de fase y la respuesta viscoelástica de copolímeros en fundidos. A través de experimentos de difracción de rayos X a bajo ángulo y reología, se identifican diferentes morfologías y transiciones de fase de ordenorden y orden-desorden.

### Abstract

In this thesis we study different aspects related to relaxational process and phase transitions in polymers and block copolymers. The thesis, which contains both theoretical and experimental work, focus on different length scales: microscopic, mesoscopic, and macroscopic.

On the microscopic scale, we study the stress relaxation of star polymers on a fixed network of obstacles. The results are compared with experiments of model polymer networks. By comparing data of star melts with those corresponding to stars and dangling chains residing in polymer networks, we were able to identify the effects of dynamic dilution clearly. Due to in networks the dynamic dilution effect is suppressed, we were able to experimentally test the validity of the potential for arm retraction proposed by Pearson and Helfand.

On the mesoscopic scale, we develop several theoretical and experimental studies regarding dynamics and equilibrium properties of block copolymer thin films on different substrates.

We theoretically study 2D systems by combining the Otha-Kawasaki model of diblock copolymers with the Cahn-Hilliard equation. Initially the model is used to study spinodal decomposition of hexagonal systems close to the spinodal line. In such region an initial network of fluctuations triggers the correlated nucleation of hexagonal domains, producing a relaxational process with similarities with nucleation and growth. It is argued that this relaxational mechanism is universal, and several results previously obtained in other systems are discussed. The same model is used to study the coarsening dynamics of hexagonal systems. We found a slow ordering kinetics where all the correlation lengths grow logarithmically on time. The dynamics is driven by the motion of triple points which lead the system to remain in a stable network of domains. These results are in good agreement with the predictions of Lifshitz and Safran for the coarsening of system with degenerated ground states. The model is finally used to study the pattern formation and kinetics of ordering of 2D smectic phases on substrates with varying curvature. It is shown that there is a strong coupling between defects and geometry which induces the preferential location of defects onto zones of high curvature. It is also shown that the substrate leads the formation of the smectic phases from the early stage of phase separation. As a result of this, we propose the use of curved substrates as an ordering mechanism to control the smectic textures in block copolymer thin films.

The experimental studies consider equilibrium and dynamical properties of block copolymer thin films on flat and corrugated substrates. On flat substrates we study the coarsening dynamics of hexagonal systems by using thermal treatments and atomic force microscopy. We found a logarithmic or potential dynamics according to annealing temperature. On corrugated substrates we analyze the equilibrium configuration of cylinder forming block copolymer thin films. It is shown that the cylinders align in the direction perpendicular to the corrugation, contrary with the expected orientation. Thermal treatments show that the ordering dynamics is driven by the motion of disclinations, which lead the system to remain in a metastable configuration.

Finally, on the macroscopic scale, we study phase transitions and viscoelastic response of block copolymers in bulk. Through SAXS and rheological experiments we were able to identify different morphologies and temperatures of order-order and order-disorder phase transitions.

# Índice general

#### 1. Introducción

2.	Noci	ones Bá	ísicas de Polímeros y Copolímeros.	5
	2.1.	Políme	ros	5
	2.2.	Config	uraciones de Polímeros.	7
	2.3.	Dinám	ica de Polímeros Lineales	8
		2.3.1.	Modelo de Rouse.	8
		2.3.2.	Reptación.	10
	2.4.	Dinám	ica de Polímeros Ramificados	12
	2.5.	Copolí	meros Bloque	13
		2.5.1.	Generalidades	13
		2.5.2.	Films delgados.	15
		2.5.3.	Defectos topológicos	16
		2.5.4.	Aplicaciones nanotecnológicas.	18
	2.6.	Univer	salidad en Polímeros y Copolímeros.	19
		2.6.1.	Modelo de Otha-Kawasaki para copolímeros dibloque	20
3.	Mec	anismos	s de Relajación en Polímeros Ramificados.	23
	3.1.	Introdu	ıcción	23
	3.2.	Verific	ación del Potencial para Retracción de Ramas.	27
		3.2.1.	Teorías.	27

1

		3.2.2. Materiales y Métodos	31
		3.2.3. Resultados	33
	3.3.	Conclusiones	38
4.	Desc	composición Espinodal de Sistemas Hexagonales 2D	39
	4.1.	Introducción.	39
	4.2.	Descomposición espinodal.	44
		4.2.1. Etapa inicial: Formación de estructuras coherentes	44
		4.2.2. Etapa final: Nucleación y propagación de dominios hexagonales	49
	4.3.	Conclusiones.	55
5.	Diná	ímica de Ordenamiento en Sistemas Hexagonales 2D	56
	5.1.	Introducción	56
	5.2.	Dinámica de Ordenamiento: Estado del Arte	57
	5.3.	Dinámica de Ordenamiento de Lifshitz-Safran.	58
		5.3.1. Dinámica de ordenamiento sin fluctuaciones térmicas	59
		5.3.2. Dinámica de ordenamiento con fluctuaciones térmicas	70
	5.4.	Discusión	75
	5.5.	Conclusiones.	76
6.	Diná	ímica de Ordenamiento en Films Delgados en Fase Hexagonal	77
	6.1.	Introducción	77
	6.2.	Materiales y Métodos.	79
	6.3.	Resultados	83
	6.4.	Conclusiones.	86
7.	Fase	s Cilíndricas sobre Sustratos con Topografía Controlada.	88
	7.1.	Introducción.	88
	7.2.	Materiales y Métodos.	89

	7.3.	Resultados	91
	7.4.	Conclusiones.	99
8.	Diná	mica de Ordenamiento de Fases Esmécticas 2D sobre Sustratos Curvos	100
	8.1.	Introducción.	100
	8.2.	Curvatura	101
	8.3.	Fases esmécticas sobre sustratos curvos	103
	8.4.	Estado del Arte.	106
	8.5.	Dinámica de fases esmécticas sobre sustratos sinusoidales	107
		8.5.1. Modelo	108
		8.5.2. Dinámica de Relajación	110
	8.6.	Conclusiones	120
9.	Tran	siciones de Fase en Copolímeros Bloque en Fundidos	121
	9.1.	Introducción.	121
	9.2.	Materiales y Métodos.	123
	9.3.	Resultados.	126
		9.3.1. Muestra PB-PDMS 1	126
		9.3.2. Muestra PB-PDMS 2	130
	9.4.	Conclusiones.	132
10. Conclusiones y Propuesta de Trabajo Futuro133			

# Índice de figuras

2.1.	Polímeros y copolímeros.	6
2.2.	Modelo del tubo de Edwards-de Gennes.	10
2.3.	Morfologías de copolímeros bloque en bulk	14
2.4.	Morfologías de copolímeros bloque en films delgados.	16
2.5.	Defectos topológicos.	17
2.6.	Respuesta universal en la viscocidad de polímeros.	19
3.1	Retracción de ramas en cadenas estrella y pendientes.	24
2.2		21
3.2.	Redes polimericas.	25
3.3.	Respuesta viscoelástica de fundidos de estrellas.	29
3.4.	Relajación de tensiones en redes con defectos controlados	34
3.5.	Relajación de tensiones para redes con diferentes cadenas pendientes	35
4.1.	Patrones hexagonales en convección de Rayleigh-Bénard	41
4.2.	Función de Scattering a diferentes tiempos.	46
4.3.	Red de fluctuaciones en el parámetro de orden (Scarlets).	47
4.4.	Fluctuaciones en amplitud obtenida como suma de ondas planas	48
4.5.	Autocorrelación en las fluctuaciones de densidad.	49
4.6.	Nucleación de dominios hexagonales.	50
4.7.	Funcionales de Minkowski.	52
4.8.	Longitudes de correlación traslacionales y orientacionales.	54

5.1.	Patrones hexagonales y mapas orientacionales obtenidos con diferentes va-	
	lores de $f_r$ .	61
5.2.	Paisaje de energía libre.	63
5.3.	Evolución temporal de las longitudes de correlación.	67
5.4.	Mecanismos de ordenamiento visualizados a través de los mapas orienta-	
	cionales.	69
5.5.	Patrones hexagonales a diferentes amplitudes de ruido térmico $\eta$	71
5.6.	Configuraciones de dominios vistas a través de los mapas orientacionales.	72
5.7.	Evolución temporal de la longitud de correlación orientacional.	73
5.8.	Evolución temporal de un punto triple vista a través del mapa orientacional.	75
6.1.	Preparación de films delgados por Spin Casting.	79
6.2.	Imágenes del microscopio óptico de films delgados de copolímeros bloque.	80
6.3.	Monocapa de PS-PEP.	82
6.4.	Mapas orientacionales.	83
6.5.	Evolución temporal de las longitudes de correlación.	85
7.1.	Sutratos con topografía controlada utilizados en este capítulo.	90
7.2.	Mapa de altura de un film sobre el sustrato corrugado.	92
7.3.	Configuraciones del copolímero sobre el sustrato corrugado.	93
7.4.	Esquema de posibles empaquetamientos de cilindros.	94
7.5.	Evolución del sistema a tiempos cortos.	96
7.6.	Estado del sistema a tiempos intermedios.	97
7.7.	Configuraciones de disclinaciones a tiempos largos.	98
8.1.	Esquema de una sección normal.	102
8.2.	Características de fases esmécticas.	104
8.3.	Indices típicos en campos vectoriales.	106
8.4.	Configuración de equilibrio de fases esmécticas sobre esferas.	107

8	8.5.	Formación de la fase esméctica.	111
8	8.6.	Dinámica de relajación.	112
8	8.7.	Acoplamiento entre defectos topológicos y curvatura local.	113
8	8.8.	Fase esméctica sobre una superficie sinusoidal sin simetría definida.	115
8	8.9.	Orientación local de la fase esméctica.	118
9	9.1.	Esquema de mediciones reológicas.	124
9	0.2.	Espectros de SAXS para la muestra PB-PDMS 1 a tres temperaturas dife-	
		rentes.	126
9	9.3.	Módulo de acumulación como función de la temperatura para la muestra	
		<b>PB-PDMS 1.</b>	127
9	9.4.	Dinámica de transiciones orden-desorden y orden-orden.	129
9	9.5.	Espectro de SAXS para la muestra PB-PDMS 2	130
9	9.6.	Módulo de acumulación como función de la temperatura para la muestra	
		<b>PB-PDMS 2.</b>	131
9	9.7.	Evolución temporal de los módulos ante bruscos cambios de temperatura.	132

# Acrónimos y Abreviaturas

$T_{ODT}$	Temperatura de transición orden-desorden.
$T_{ODD}$	Temperatura de transición orden-orden.
$T_g$	Temperatura de transición vítrea.
SAXS	Difracción de rayos X a bajo ángulo.
WAXS	Difracción de rayos X a alto ángulo.
DSC	Calorimetría diferencial de barrido.
TEM	Microscopía electrónica por trasmisión.
SEM	Microscopía electrónica de barrido.
AFM	Microscopía de fuerza atómica.
PH	Relacionado al modelo de Peason y Helfand.
BM	Relacionado al modelo de Ball y McLeish.
MM	Relacionado al modelo de Milner y McLeish.
PS-PVP	Dibloque formado por Poliestireno y Polivinilpiridina.
PS-PEP	Dibloque formado por Poliestireno y Polietileno-alt-propileno.
PS-PI	Dibloque formado por Poliestireno y Polisopreno.
PB-PDMS	Dibloque formado por Polibutadieno y Polidimetilsiloxano.

### **Publicaciones Relacionadas con la Tesis**

- D. A. Vega, L. R. Gómez, L. E. Roth, J. A. Ressia, M. A. Villar, y E. M. Vallés. Arm Retraction Potential of Branched Polymers in the Absence of Dynamic Dilution. Physical Review Letters 95, 166002 (2005).
- L. R. Gómez, E. M. Vallés and D. A. Vega. Lifshitz-Safran Coarsening Dynamics in a 2D Hexagonal System. Physical Review Letters 97, 188302 (2006).
- L. R. Gómez, E. M. Vallés and D. A. Vega. Effect of thermal fluctuations on the coarsening dynamics of 2D hexagonal system. Physica A 386 648 (2007).
- R. J. Pignol, L. R. Gómez, W. Bast, D. A. Vega, *Grain rotation in 2d-hexagonal systems with competing interactions*. Physica B 389 94 (2007).
- A. E. Ciolino, L. R. Gómez, D. A. Vega, M. A. Villar, and E. M. Vallés. Sinthesis and Physicochemical Characterization of Well-Defined Poly(Butadiene 1,3)-block-(Dimethylsiloxane) Copolymers. Polymer 49, 5191 (2008).
- D. A. Vega y L. R. Gómez. Spinodal-assisted nucleation during symmetry breaking phase transitions. Enviado para su publicación en Physical Review E.
- L. R. Gómez y D. A. Vega. Relaxational dynamics of smectics phases on a curved substrate. Physical Review E 79, 031701 (2009).
- L. R. Gómez, E. M. Vallés and D. A. Vega, P. M. Chaikin, y R. A. Register. *Alignment of Block Copolymer Thin Films on Non-Flat Substrates*. En preparación.

"The best way to have a good idea is to have lots of ideas."

Linus Pauling

# Capítulo 1

## Introducción

Como mencionan Rubinstein y Colby en su libro *Polymer Physics* [1], así como se vivieron las eras de Piedra, Bronce, y Hierro, hoy en día se vive la era de los plásticos. Con sólo prestar un poco de atención uno se da cuenta de que esta absolutamente rodeado de estos materiales.

Los plásticos se encuentran formados por polímeros, largas y flexibles cadenas de moléculas obtenidas a través de reacciones químicas. Los polímeros forman uno de los pilares básicos del relativamente reciente tópico de la física conocido como materia condensada blanda (*soft matter*) [1]-[4]. Debido a la longitud y flexibilidad de las cadenas, en fundidos los polímeros pueden entrelazarse y formar nudos de carácter dinámico, denominados entrelazamientos. En general las propiedades mecánicas de los plásticos están relacionadas a la velocidad con que las moléculas escapan de estos entrelazamientos [5]. De esta forma, una adecuada comprensión de la respuesta de polímeros, necesaria para cualquier aplicación o proceso, requiere un estudio detallado de los procesos difusivos locales que se producen entre las distintas moléculas.

Distintos polímeros pueden ser mezclados para obtener materiales con propiedades de ambos componentes. Sin embargo, en general los polímeros serán inmicibles, con lo que se producirá una separación de fases que torne altamente inhomogéneo al material compuesto. De esta forma, deben desarrollarse distintas técnicas que estabilicen la mezcla. Una forma de evitar completamente la macroseparación de fases es ligar químicamente las moléculas de los polímeros, obteniéndose un plástico formado integramente por moléculas que contienen dos o más componentes. Estos materiales son denominados copolímeros. Debido a que ahora las cadenas están ligadas a escala microscópica, no se podrá producir una macroseparación de fases y el sistema será homogeneo a grandes escalas. Sin embargo, para distintas estructuras moleculares del copolímero, la inmicibilidad producirá una nanoseparación de fases que conducirá al sistema a autoensamblarse en complejas y diversas estructuras, formando un material microestructurado [6]-[8]. El detalle de la estructura estará dado por una tendencia a minimizar interfaces sin distorsionar las configuraciones de las cadenas.

Esta propiedad de autoensamblado a fascinado a físicos y químicos por décadas. En los últimos años se ha tomado verdadera conciencia que la naturaleza utiliza extensamente esta propiedad en diversos sistemas biológicos. Entre los ejemplos típicos se encuentran las complejas estructuras de silicio halladas en diatomeas y radiolarias [9], [10]. Otro de los ejemplos más interesantes es el de las propiedades ópticas encontradas en aves, mariposas y peces. Éstos utilizan nanoestructuras en su superficie para cambiar de color respecto al ángulo de observación, o aparecer metálicos [11]. Estas nanoestructuras con interesantes propiedades ópticas (denominadas cristales fotónicos) tienen efectos mucho más pronunciados que los simples pigmentos.

En estas direcciones, en los últimos años las estructuras de copolímeros han sido un campo de intenso estudio debido a que sus longitudes características se encuentran en el orden de los nanómetros (típicamente 20-200nm). Fundidos y films delgados de copolímeros han sido propuestos e investigados en una variedad de aplicaciones nanotecnológicas, tales como cristáles fotónicos, membranas de porosidad controlada, y nanolitografía [12]-[15].

Esta tesis trata sobre propiedades físicas de polímeros y copolímeros relacionadas a transiciones de fase y procesos de relajación. Los mecanismos de relajación en polímeros son básicos para obtener una descripción detallada de cualquier material plástico. Los estudios relacionados a copolímeros consideran los procesos de formación de la microstructura, y mecanismos de control sobre la misma. Además se considera la respuesta reológica macroscópica originada por la microestructura de estos materiales. Los trabajos están orientados a características universales, de forma tal de obtener resultados generales que puedan ser extrapolados a otros sistemas. La tesis comienza con un capítulo introductorio (capítulo 2), donde se revisan conceptos y resultados utilizados en este trabajo doctoral.

A lo largo de esta tesis, los procesos de relajación y evolución hacia el equilibrio son considerados a distintas escalas temporales y espaciales. La tesis esta organizada siguiendo las distintas escalas a considerar en las propiedades de macromoléculas:

- A escalas *microscópicas*, en el capítulo 3 se modela la relajación de polímeros de estructura ramificada. Este trabajo tiene la finalidad de obtener una mejor comprensión de los mecanismos microscópicos que producen la relajación macroscópica de polímeros. En estos estudios se modela la difusión de cadenas ramificadas inmersas dentro de una red de obtáculos fija. Los resultados muestran que los efectos de relajación de cadenas vecinas influyen de gran medida la dinámica de polímeros ramificados. De esta forma, se muestra que la relajación de polímeros ramificados dentro de redes poliméricas es órdenes de magnitud más lenta que la hallada en fundidos. Los resultados teóricos obtenidos son constrastados con experimentos realizados en sistemas modelo.

- A nivel *mesoscópico*, los capítulos 4-8 estudian transiciones de fase, y procesos de relajación y ordenamiento, en films delgados de copolímeros sobre distintos sustratos.

En el capítulo 4 se estudia de forma teórica el proceso descomposición espinodal (relajación al equilibrio de estados termodinámicamente inestables) en copolímeros y sistemas relacionados. Se muestra que para sistemas ubicados cerca al límite de metaestabilidad, el proceso de descomposición espinodal muestra notables similaridades con el de nucleación y crecimiento. Se observa que mecanismos similares han sido encontrados en sistemas aparentemente diferentes, con lo que se propone que este proceso de relajación es de carácter universal.

En los capítulo 5 y 6 se considera el proceso de ordenamiento (conocido como *coarsening*) en sistemas de simetría hexagonal, y su relación con defectos topológicos. En estos capítulos se muestra que el grado de ordenamiento aumenta gracias a la interacción y aniquilación de defectos, y que la dinámica se torna muy lenta debido a la frustración originada por la degeneración del estado de equilibrio. Mientras que el capítulo 5 es teórico, el 6 es experimental, donde se

analiza la evolución de films delgados en copolímeros formados por la unión covalente de Poliestireno y Polietileno-propileno.

En los capítulos 7 y 8 se considera el proceso de ordenamiento en films delgados de copolímeros en fase cilíndrica y lamelar, sobre sustratos con topografía controlada. En estos estudios se demuestra de forma experimental (capítulo 7) y teórica (capítulo 8) el rol fundamental de la topografía sobre los dominios del copolímero. Los estudios experimentales son realizados utilizando copolímeros en base Poliestireno y Polietileno-propileno, depositados sobre sustratos de silicio y fotoresist *UV6 positive DUV photoresist*. Los resultados muestran que sustratos con topografía podrían ser utilizados para controlar el grado de ordenamiento en copolímeros, con miras de aplicaciones nanotecnológicas.

- Las propiedades *macroscópicas* relacionadas a transiciones de fase y respuesta viscoelástica, son estudiadas en el capítulo 9 para copolímeros de distinta microestructura, formados por la unión de bloques de Polibutadieno y Polidimetilsiloxano. Este trabajo consiste en estudios realizados con difracción de rayos X a bajo ángulo y mediciones reológicas, donde se identifican diferentes morfologías y transiciones orden-desorden y orden-orden entre distintas nanoestructuras.

Finalmente, en el capítulo 10 se da una revisión de los distintos resultados obtenidos a lo largo de la tesis, y se discuten posibles extensiones.

## Capítulo 2

# Nociones Básicas de Polímeros y Copolímeros.

En esta tesis doctoral se consideran distintos aspectos relacionados a propiedades dinámicas y de equilibrio de polímeros y copolímeros. En este capítulo introductorio se da una revisión de los conceptos y resultados relacionados a los materiales utilizados a lo largo este trabajo.

### 2.1. Polímeros.

Los polímeros son moléculas formadas por la unión de unidades básicas, denominadas monómeros, a través de enlaces covalentes [1]-[4]. El número de monómeros n en la molécula se denomina grado de polimerización, y es uno de los factores determinantes en las propiedades de estos materiales. El rango de variación de n es increíblemente grande, desde  $n \sim 10^1$  para moléculas cortas denominadas oligómeros, hasta  $n \sim 10^{36}$  para los cromosomas. La masa molecular del polímero M viene dada por  $M = M_{mon}n$ , donde  $M_{mon}$  es la masa molecular de los monómeros.

En general, como los polímeros estan formados por la unión de monómeros, dos características fundamentales en la determinación de sus propiedades físicas son [1]-[4]:

- Estructura. La forma en que se unen los monómeros define la estructura del polímero. Ex-



Figura 2.1: **Polímeros y copolímeros.** Polímeros lineales (a), anillos (b) o estrella (c). Copolímeros dibloque con estructura lineal (d) y en anillo (e). También se pueden obtener macromoléculas más complejas como copolímeros tribloque con estructura de estrella (f).

iste una gran cantidad de estructuras posibles, entre algunas de ellas se encuentran los polímeros lineales, anillos, o ramificados formando cadenas estrellas. Por medio del entrecruzamiento (unión química) entre polímeros también pueden obtenerse moléculas macroscópicas denominadas redes, cuales percolan el tamaño del sistema. La figura 2.1 muestra un esquema de las estructuras de algunos polímeros. Se tiene que la estructura del polímero es uno de los factores fundamentales en la respuesta dinámica de los mismos. En las secciones 2.3 y 2.4 se repasan elementos básicos de la dinámica de polímeros lineales y ramificados.

- *Tipo de monómeros*. Los polímeros pueden estar formados por una o varias especies de monómeros. En el último caso la molécula se denomina un copolímero [6]-[8]. Los copolímeros pueden ser *aleatorios*, *alternados* o en *bloque*, donde los respectivos monómeros que forman la molécula se ubican de forma aleatoria, alternada, o en bloque. Los copolímeros también pueden tener distinto tipo de estructura. La figura 2.1-d muestra los copolímeros dibloque considerados en esta tesis, y otros copolímeros más complejos (figuras 2.1-e,f). El hecho de que existan diferentes componentes dentro de la molécula hace que las propiedades dinámicas y de equilibrio sean complejas. En la sección 2.5 se repasan generalidades de copolímeros dibloque,

donde la molécula está formada por la unión de dos polímeros diferentes. En general el tipo de monómeros también influyen en gran medida en las características de polímeros a bajas-medias temperaturas. A bajas temperaturas (debajo de la temperatura de fusión) los polímeros pueden encontrarse en estados semicristalinos, con regiones donde secciones de cadenas se ubican paralelas unas a otras, formando estructuras bien ordenadas. Contrariamente, otros polímeros a bajas temperaturas (debajo de la temperatura de transición vítrea) se encuentran en un estado vítreo amorfo, donde los tiempos de relajación asociados a segmentos de cadena se vuelven macroscópicos.

### 2.2. Configuraciones de Polímeros.

A escalas microscópicas, las interacciones monómero-monómero llevan a que el polímero sea una cadena con cierta rigidez [1]-[4]. 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 distancias 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  $Nb^2 = \langle R^2 \rangle$ .

Una medida del tamaño del polímero viene dado por 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  $R_g \sim bN^{1/2}$ . En este modelo las cadenas se denominan Gaussianas debido a que la densidad de probabilidad de distancias extremo-extremo sigue la ley  $P(r) \sim exp(\frac{-3r^2}{2Rq^2})$ .

Si se considera un modelo un poco 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, éstas se pueden hinchar (buenos solventes), o colapsar (malos solventes). En el caso de que la cadena este 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 consigo mismo.

#### 2.3. Dinámica de Polímeros Lineales.

Como se mecionó en el capítulo 1, la respuesta de materiales poliméricos estará relacionada a la velocidad con que las cadenas se desenredan y difunden. En general estos procesos difusivos dependerán de la estructura y de la masa molecular de las cadenas. En lo que sigue se repasan dos modelos fundamentales para la descripción de cualquier material polimérico. Una revisión más completa de la dinámica de polímeros puede ser hallada en los libros de Doi y Edwards, y Rubinstein y Colby [1], [3].

#### 2.3.1. Modelo de Rouse.

Supongamos que se pretende analizar las propiedades de cadenas poliméricas inmersas en un solvente. En el modelo de Rouse la cadena se considera fomada por N partículas (*beads*), cada una de ellas con coeficiente de fricción  $\zeta$ , unidas por medio de resortes (resultantes de una estadística Gaussiana). El coeficiente de fricción total  $\zeta_R$  se obtiene como la suma de cada uno de los coeficientes  $\zeta_R = N\zeta$ . Utilizando la relación de Einstein, se puede obtener que el coeficiente de difusión de una cadena es  $D_R = \frac{k_B T}{\zeta_R}$ . En un tiempo característico  $\tau_R$ , denominado tiempo de Rouse, la cadena difunde una distancia del orden de su mismo tamaño:

$$\tau_R \sim \frac{R_g^2}{D_R} = \frac{\zeta}{k_B T} N R_g^2 \sim \tau_0 N^{1+2\nu},$$
(2.1)

donde se ha utilizado que en general uno puede escribir  $R_g \sim bN^{\nu}$ , con  $\nu$  un parámetro de escala. En esta expresión se ha definido un tiempo microscópico  $\tau_0$ , denominado tiempo de

relajación del segmento de Khun, dado por  $\tau_0 \sim \frac{\zeta b^2}{k_B T}$ . Para cadenas Gaussianas  $\tau_R \sim \tau_0 N^2$ , con lo que el tiempo de Rouse es proporcional al cuadrado de la masa molecular.

En general, la dinámica de polímeros puede ser estudiada experimentalmente por medio de ensayos reológicos. En un ensayo típico se da una deformación de corte  $\gamma_0$  a t = 0 y se observa la evolución temporal de la respuesta del sistema a través del módulo de relajación G(t), obtenido como  $G(t) = \sigma(t)/\gamma_0$ , donde  $\sigma(t)$  es la tensión remanente en el sistema al tiempo t.

En el modelo de Rouse, a escalas temporales menores que  $\tau_0$  la cadena se mantiene prácticamente quieta (vibra muy rápido y no alcanza a difundir) con lo que responde de forma elástica. A escalas del orden de  $\tau_R$  las cadenas difunden y el material responde como un líquido. A escalas temporales intermedias la respuesta es viscoelástica, con módulo de relajación dado por  $G(t) = \frac{k_B T \phi}{Nb^3} \sum_{p=1}^{N} exp(-p^2 t/\tau_R)$ , con  $\phi$  la fracción en volumen del polímero.

Según la ecuación 2.1, el modelo del Rouse predice que el tiempo de relajación terminal  $\tau_R$  del polímero es proporcional al cuadrado de la masa molecular del mismo. Aunque este modelo fue desarrollado para polímeros en solución, también puede ser utilizado en fundidos de moléculas suficientemente cortas, tal que no alcancen a entrelazarse. Distintos experimentos muestran que para cadenas de baja masa molecular el modelo de Rouse describe adecuadamente la dinámica. Sin embargo se tiene que para cadenas de alta masa molecular los tiempos de relajación terminal escalan como  $\tau \sim M^{3,3-3,6}$  y el módulo de almacenamiento alcanza un valor de equilibrio  $G_e$  (*Plateau*) independiente de la masa molecular. Estas nuevas características son originadas por los entrelazaminetos entre moléculas, y son consideradas en el modelo de Reptación de Edwards-de Gennes. En térmicos de la masa molecular la transición se da para polímeros con una masa molecular característica  $M_e$ , que se interpreta como la masa molecular entre entrelazamientos. De esta forma para masas  $M > 2M_e$  la teoría de Rouse no da una adecuada descripción de la dinámica y se debe recurrir al modelo de Reptación.



Figura 2.2: **Modelo del tubo de Edwards-de Gennes.** a) Debido a que las cadenas no pueden atravesarse, en fundidos las configuraciones de cadenas están restringidas por cadenas vecinas. b) En el modelo de Edwards las cadenas vecinas imponen una restricción que es aproximada por un tubo. de Gennes aplica esta idea para describir los procesos de relajación como mecanismos relacionados a la difusión de la cadena dentro del tubo.

#### 2.3.2. Reptación.

Supongamos ahora que se pretende analizar la dinámica de una cadena dentro de un fundido de cadenas similares. Para moléculas suficientemente largas se tiene que una cadena sufrirá la interacción de las demás, con lo que se obtiene un complejo problema de muchos cuerpos (figura 2.2-a).

El primer paso hacia la solución aproximada del problema fue dado por Edwards, quien estudió las configuraciones de cadenas en fundidos. Como las cadenas no pueden atravesarse, existen entrelazamientos topológicos que restringen sus posibles configuraciones. Un parámetro fundamental del problema es el número de segmentos entre entrelazamientos  $N_e$ . Aunque ésta es una cantidad que se puede obtener experimentalmente para distintos sistemas poliméricos, su definición rigurosa es aún un problema abierto [1]. Como consecuencia de los entrelazamientos topológicos, las cadenas están restringidas a moverse dentro de un tubo de diámetro  $a \sim bN_e^{1/2}$ (figura 2.2-b). El centro del tubo se denomina camino primitivo y tiene una longitud *L* dada por el producto de la longitud entre entrelazamientos *a*, y el número de entrelazamientos por cadena  $N/N_e$ :  $L \sim aN/N_e \sim b^2 N/a \sim bN/\sqrt{N_e}$ . De esta forma la cadena esta confinada a moverse en un entorno del camino primitivo. Excursiones mas hallá de una longitud *a* son energéticamente improbables debido a los entrelazamientos.

de Gennes tomó esta idea del tubo que confina las posibles configuraciones de una cadena

y la aplicó para estudiar la dinámica de las mismas, proponiendo el modelo de reptación. En este modelo los procesos dinámicos están relacionados con los movimientos difusivos de las cadenas dentro de los tubos. Dentro de cada tubo la cadena difunde siguiendo movimientos curvilíneos, similares a los de un gusano o una víbora.

La dinámica de relajación de polímeros lineales en fundidos puede ser descompuesta en dos procesos diferentes. Para movimientos con longitudes de escala menores que el diámetro del tubo ( $r \ll a$ ) la cadena no sufre (en promedio) la interacción de cadenas vecinas, con lo que los entrelazamientos topológicos no son importantes, y la dinámica puede ser descrita por el modelo de Rouse, con tiempo de relajación  $\tau_e = \tau_0 N_e^2$ .

A tiempos mayores que el tiempo de Rouse  $\tau_e$ , la cadena siente la presencia del tubo y comienza a difundir por movimientos curvilíneos. El coeficiente de difusión asociado está dado por el coeficiente de difusión de Rouse. Se denomina tiempo de reptación  $\tau_{rep}$  al tiempo que le toma a la cadena escapar del tubo original:

$$\tau_{rep} \sim \frac{\langle L \rangle^2}{D_R} = \tau_e (\frac{N}{N_e})^3, \qquad (2.2)$$

donde  $\tau_e \sim \frac{\zeta b^2}{k_B T} N_e^2$  es el tiempo de relajación de Rouse de una cadena conteniendo  $N_e$  monómeros.

En este modelo el módulo de relajación es proprocional a la fracción remanente del tubo original al tiempo t, y está dado por la expresión  $G(t) = \frac{8}{\pi^2}G_e\Sigma_p\frac{1}{p^2}exp(-p^2t/\tau_{rep})$  (la suma es sobre p impares). Entre los tiempos característicos  $\tau_e$  y  $\tau_{rep}$  el módulo de relajación alcanza el valor constante  $G_e$  (Plateau), discutido en la sección anterior, como consecuencia de que la cadena se encuentra atrapada dentro del tubo.

Según la ecuación 2.2, el modelo del tubo predice que el tiempo de relajación terminal del polímero es proporcional al cubo de la masa molecular del mismo. En general los experimentos muestran un mayor exponente  $\tau \sim M^{3,3-3,6}$ . La diferencia en los exponentes es debida a un proceso de relajación más rápido que reptación<sup>1</sup>. En el modelo del tubo se supuso que la

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Se piensa que un movimiento re reptación puro sólo se daría en polímeros de enorme peso molecular, con

longitud del camino primitivo L es constante en el proceso. Sin embargo Doi mostró que en realidad esta cantidad puede fluctuar, tomando valores  $L \sim a \frac{N}{N_e} \pm a \sqrt{\frac{N}{N_e}}$ . De esta forma, cadenas lineales pueden relajar por reptación o por fluctuaciones en su camino primitivo.

En polímeros lineales el proceso más lento de reptación domina la dinámica a tiempos largos, mientras que el efecto de las fluctuaciones en la longitud del contorno queda reducido a una leve modificación del exponente en la ley de escala. Sin embargo, en polímeros ramificados la dinámica está dominada por las fluctuaciones en la longitud de la línea de contorno [1]-[5].

### 2.4. Dinámica de Polímeros Ramificados.

La dinámica de polímeros ramificados esta basada en la dinámica de polímeros lineales. Supongamos un fundido de estrellas. En este caso sobre cada rama también existirá un tubo que confina el movimiento de las mismas. Similar a lo que ocurre con cadenas lineales, aquí la tensión remanente en el sistema estará relacionada con la fracción de los tubos sin renovar, produciéndose la relajación total cuando las ramas renuevan completamente los tubos que las confinan. Sin embargo en polímeros ramificados, debido que el punto de ramificación permanece fijo, las cadenas no pueden reptar para difundir y relajar. En polímeros ramificados la dinámica está dominada por procesos de relajación relacionados a las fluctuaciones en las longitudes de los caminos primitivos de los tubos. Para que una rama relaje la tensión, esta debe retraerse hasta el punto de ramificación y emerger en otra configuración. Este mecanismo, denominado retracción de ramas (*arm retraction*), es un proceso activado que conduce a una relajación muy lenta con tiempos de relajación que escalan exponencialmente con la masa molecular  $\tau \sim exp(M)$ .

Debido a que la relajación es tán lenta, aparecen efectos de muchos cuerpos, cuales podrían ser despreciados en la descripción de campo medio de polímeros lineales. Uno de estos efectos es el proceso denominado dilución dinámica (*dynamic dilution*). En esta teoría se considera que debido a que el proceso de relajación de una rama es lento, es muy probable que varios entrelazamientos hallan relajado, aún cuando la rama permanezca sin relajar. Entonces este modelo masas superiores a los  $800M_e$  [1]. considera que el número de entrelazamientos efectivos cambia en el tiempo, produciendo un ensanchamiento en los diámetros de los tubos, cuales acelera el mecanismo de retracción de ramas.

Otro proceso similar es el de relajación de entrelazamientos (*constraint release*). Aquí la dinámica de la cadena dentro del tubo también se ve afectada por la relajación de cadenas vecinas (sea por reptación o fluctuaciones en la longitud de contorno). Cuando una o varias cadenas vecinas relajan, éstas liberan un entrelazamiento y permiten que la cadena de prueba pueda explorar una nueva región del espacio, saltando hacia la zona liberada. Sin embargo, al explorar esta nueva zona, la cadena también libera una región que puede ser ocupada por alguna cadena vecina. Al final del proceso se tiene que el tubo de la cadena de prueba cambia de forma, aunque su ancho sigue siendo aproximadamente igual. De esta manera, la relajación de cadenas vecinas conduce a fluctuaciones en las configuraciones del tubo y su camino primitivo. Estas fluctuaciones pueden ser modeladas como pasos elementales de un proceso de difusión de Rouse, cual acelera la dinámica de relajación de tensiones [1].

### 2.5. Copolímeros Bloque.

Gran parte de este trabajo doctoral considera distintas propiedades de copolímeros bloque. En lo que sigue se da una breve intoducción y revisión de algunos resultados conocidos, relacionados a copolímeros en fundidos (*bulk*) y en films delgados (una revisión más extensa puede ser hallada en [6], [7]).

#### 2.5.1. Generalidades.

Los copolímeros bloque son materiales poliméricos ampliamente utilizados en ciencia y tecnología de materiales. Estas macromoléculas se forman al unir, mediante enlaces covalentes, dos o más bloques de polímeros diferentes. Si los bloques que forman el copolímero son termodinámicamente incompatibles, entonces por debajo de una determinada temperatura se pro-



Figura 2.3: **Morfologías de copolímeros bloque en bulk.** Para cadenas simétricas se obtiene lamelas y a medida que se incrementa la asimetría entre los bloques se obtienen los cilindros empaquetados de forma hexagonal, y las esferas en una red cúbica centrada en el cuerpo. El detalle muestra los microdominios formados por agrupamiento de bloques de un mismo tipo.

ducirá una separación de fases. Debido al enlace que une los bloques, en estos sistemas no se puede dar una macroseparación, como ocurre típicamente en mezclas binarias o ternarias, sino que sólo se produce una separación a escala nanométrica. Tal fenómeno conduce al sistema a autoensamblarse en diversas y complejas estructuras [6]-[8]. La figura 2.3 muestra algunas de las diferentes morfologías de equilibrio en fundidos que se producen en copolímeros dibloques lineales modelo, donde el copolímero es obtenido al unir sólo dos bloques de polímeros distintos.

En general se tiene que las longitudes características de tales estructuras están determinadas por la masa (tamaño) del copolímero, y las morfologías están relacionadas con la fracción en volumen f (que tan grande es un bloque respecto del otro) y el parámetro de interacción de Flory-Huggins  $\chi$  [6]-[8]. Este último es una medida del grado de incompatibiladad entre los bloques, y generalmente escala como la inversa de la temperatura absoluta  $\chi \sim 1/T$ .

Los mecanismos físicos que lideran la separación de fases son una competencia entre términos energéticos y entrópicos en la energía libre del sistema [8]. Como los bloques son incompatibles, las cadenas tienden a separarse en orden de minimizar contactos no-favorables. Sin embargo, debido al enlace que mantiene unido a los bloques, tal tendencia a alejarse produce un estiramiento de las cadenas, disminuyendo sus posibles configuraciones, y entonces la entropía configuracional del sistema también disminuye. A altas temperaturas  $T > T_{ODT}$  el término entrópico domina y el sistema es una mezcla de densidad aproximadamente constante (con fluctuaciones en densidad distribuidas aleatoriamente). A bajas temperaturas  $T < T_{ODT}$  el término energético domina produciendo la microseparación de fases. La temperatura  $T_{ODT}$  se denomina *temperatura de transición orden-desorden*, donde el copolímero pierde su estructura. Se tiene que la transición de fases del estado desordenado a cualquier estado ordenado es de primer orden, y los mecanismos típicos de relajación son nucleación y crecimiento o descomposición espinodal.

La teoría de microseparación de fases de copolímeros puede ser dividida a grandes rasgos en dos regímenes [6], [7]. A temperaturas cercanas a  $T_{ODT}$  se da el régimen de segregaciones débiles, donde la incompatibilidad entre bloques no es muy fuerte, con lo que las cadenas son Gaussianas  $R_g \sim N^{1/2}$ , y los perfiles de densidad en el material pueden ser descritos como sinusoides [16]. El régimen de segregaciones fuertes se da a temperaturas mucho más bajas que  $T_{ODT}$ . Aquí domina la incompatibilidad entre bloques, con lo que las cadenas están estiradas  $R_g \sim N^{2/3}$ , y los perfiles de densidad tienden ha tomar la forma de escalones (tangentes hiperbólicas) [17], [18].

#### 2.5.2. Films delgados.

Films delgados de copolímeros bloque pueden ser obtenidos depositando de una leve cantidad de copolímero sobre algún sustrato como vidrio o silicio [19]. En general la superficie origina efectos de confinamiento, modificando las morfologías obtenidas en fundidos. Para films suficientemente delgados, con espesores del orden de los 50 nm tal que se forma una sola capa de la morfología, las fases de equilibrio típicas son las de esferas con orden hexagonal (figura 2.4-a), cilindros acostados (figura 2.4-b), y lamelar (figura 2.4-c)<sup>2</sup>. Los films delgados forman sistemas practicamente bidimensionales. Diferentes experimentos muestran que tanto en

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Pueden existir más morfologías dependiendo de del espesor del film y condiciones de contorno.



Figura 2.4: **Morfologías de copolímeros bloque en films delgados.** a) Esferas en orden hexagonal, b) cilindros acostados, y c) fase lamelar para cadenas simétricas.

su evolución dinámica como en estados de equilibrio los espesores del film muestran variaciones menores a los 3nm [20].

Una de las características más importantes de los films delgados es que distintas técnicas de microscopía permiten estudiar las configuraciones de los microdominios en detalle [6], [20], [21]. Esto no ocurre para copolímeros en bulk, donde las técnicas experimentales como reología y difracción de rayos X a bajo y alto ángulo (*SAXS* y *WAXS*), miden sólo magnitudes promediadas [6], [7]. Las técnicas más usadas son *TEM* (*trasmision electron microscopy*), *SEM* (*scanning electron microscopy*), y *AFM* (*atomic force microscopy*). Gracias al alto grado de información que se puede tener en films delgados, distintas propiedades dinámicas y de equilibrio han sido comprendidas en detalle. Por ejemplo, estudios utilizando AFM mostraron que la evolución hacia el equilibrio para copolímeros en fase cilíndrica esta liderada por la interacción y aniquilación de defectos topológicos [22],[23].

#### 2.5.3. Defectos topológicos.

A lo largo de este trabajo doctoral se realizan varios estudios en orden de determinar la forma en que los defectos topológicos afectan las distintas propiedades de copolímeros y sistemas similares. Los defectos topológicos son uno de los elementos fundamentales en la determinación de propiedades dinámicas y de equilibrio de fases condensadas, como por ejemplo su elasticidad o mecanismos de transiciones de fase [24], [25]. La palabra topológico refiere a que este tipo de distorsiones no pueden ser eliminadas mediante alguna variación continua de la es-



Figura 2.5: **Defectos topológicos.** Arriba y abajo se observan los defectos básicos hallados en un sistema con simetría hexagonal y esméctica, respectivamente. Las disclinaciones positivas se marcan con un círculo rojo, y las negativas con uno verde. Cuando disclinaciónes positivas y negativas se localizan como primeras vecinas forman una dislocación (figuras de la derecha).

tructura de la fase (son singularidades). En esta sección consideramos los defectos de sistemas bidimensionales (2D), asociados a films delgados de copolímeros dibloque.

En la fase hexagonal los defectos elementales son los *átomos* que tienen un número de vecinos distinto de 6. Estos se denominan disclinaciones<sup>3</sup>, y típicamente son átomos con 5 (disclinación positiva), o 7 (disclinación negativa) vecinos. Las disclinaciones rompen simetrías de traslación y rotación, con lo que en general son muy energéticas y no se encuentran aisladas. Cuando una disclinación positiva y otra negativa se localizan como primeras vecinas, éstas forman un defecto compuesto denominado dislocación. La figura 2.5 muestra un esquema de las disclinaciones y dislocaciones de un sistema hexagonal. Las dislocaciones sólo rompen simetrías traslacionales, con lo que no son tan energéticas, y por lo tanto mucho más frecuentes. En sistemas hexagonales las dislocaciones tienen el efecto de incluir dos columnas de átomos extra dentro del cristal. Las dislocaciones pueden agruparse en arreglos lineales formando bor-

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>El nombre disclinación surge de que estos defectos producen **dis**continuidades en la in**clinación** del vector director.

des de grano que delimitan dominios hexagonales de distinta orientación.

En fases esmécticas, tales como monocapas de cilindros y lamelas en copolímeros, los defectos elementales también son las disclinaciones. Éstas son regiones donde la orientación del vector director cambia en un ángulo de  $\pi$  (disclinación positiva) o  $-\pi$  (disclinación negativa), al decribir un camino alrrededor de las mismas. Similar a lo que ocurre en sistemas hexagonales, aquí también las disclinaciones positivas y negativas pueden combinarse para formar una dislocación, que es un defecto mucho menos energético ya que sólo rompe simetrías traslacionales. La figura 2.5 muestra un esquema de los defectos elementales en estos sistemas.

#### 2.5.4. Aplicaciones nanotecnológicas.

Recientemente, los copolímeros bloque 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 [12]-[15]. Entre algunas de las posibles aplicaciones de copolímeros bloque en bulk se encuentran la formación de membranas con porosidad controlada y cristales fotónicos [26], [27]. Las membranas pueden ser obtenidas por medio de copolímeros, o mezclas de copolímeros con otros componentes, donde se remueve preferencialmente el bloque minoritario, quedando solamente la matriz porosa del copolímero. Debido a que los copolímeros tienen baja constante dieléctrica, diversos intentos en construir cristales fotónicos con estos materiales han intentado incrementar el contraste dieléctrico por medio de nanopartículas. En films delgados, los copolímeros han venido siendo utilizados como máscaras para nanolitografía, donde los patrones formados por el copolímero son transferidos a un sustrato rígido como silicio. Diversos estudios han mostrado que films delgados de copolímeros bloque podrían ser utilizados para almacenamiento de información, con potenciales aplicaciones al diseño de discos rígidos [28]. Utilizando técnicas similares se han obtenido arreglos de puntos metálicos sobre distintos sustratos [29], [30].


Figura 2.6: **Respuesta universal en la viscocidad de polímeros.** Viscocidad de estado estacionario de distintos polímeros. Notar el comportamiento universal independiente del tipo de monómero.  $X_W$  es un parámetro proporcional a la masa molecular. Figura adaptada de la referencia [3].

## 2.6. Universalidad en Polímeros y Copolímeros.

Tanto polímeros como copolímeros tienen un comportamiento universal, y ésto es lo que los hace interesantes para ser estudiados desde el punto de vista de la física.

Como hemos visto, para describir la dinámica de cadenas no es necesario considerar el detalle del tipo de monómeros en el polímero, sino características mucho más generales como la estructura. Los detalles concretos de cada sistema entran en la descripción del problema como parámetros (por ejemplo el coeficiente de fricción monomérico  $\zeta$ ). Uno de los ejemplos más contundentes de esta universalidad se muestra en la figura 2.6, donde se observa la viscocidad  $\eta_0$  como función de la masa molecular para una variedad de polímeros diferentes. Para todos los casos se observa que para bajas masas moleculares se tiene  $\eta_0 \sim M$  tal como lo predice

el modelo de Rouse, y a partir de una masa molecular crítica los experimentos muestran una transición a  $\eta_0 \sim M^{3-3,4}$ , tal como lo predicho por el modelo de Reptación.

Similarmente, en copolímeros las distintas morfologías y diagramas de fase no dependen de la química de sus componentes, sino sólo de la estructura de los bloques (la química entra en parámetros como el coeficiente de interacción de Flory-Huggins  $\chi$ ). Interesantemente, algunas propiedades de copolímeros también pueden ser relacionadas con otros sistemas no-poliméricos. Fases hexagonales y esmécticas pueden ser encontradas en una variedad de sistemas tales como celdas de convección en fluidos (Rayleigh-Bénard o Marangoni), patrones de Turing, ferrofluidos y ferroeléctricos, membranas y vesículas, films cristalinos, y otros [31], [32]. Todas estas fases pueden ser obtenidas a partir de interacciones repulsivas y estabilizantes de corto y largo rango, respectivamente. Como las propiedades dependen de las simetrías de las fases y de los defectos asociados, resultados obtenidos en copolímeros pueden ser extrapolados a otros sistemas.

De esta manera, desde un punto de vista de ciencia básica, los copolímeros bloque forman un sistema físico ideal para testear y desarrollar diferentes teorías de transiciones de fase y materia condensada. Como un ejemplo concreto podemos mencionar trabajos realizados en films delgados de copolímeros para estudiar transiciones de fase mediadas por defectos en sistemas hexagonales (existencia de transiciones tipo Kosterlitz - Thouless) [33]-[36]. En estos estudios se analizaron tipos y configuraciones de defectos en función de la temperatura, en orden de testear si la transición del estado sólido al líquido es liderada por la disociación (*unbinding*) de defectos. Estas teorías de transiciones de fase mediadas por defectos fueron desarrolladas para sólidos y superconductores, y fueron estudiadas en diversos sistemas de materia condensada [37].

#### 2.6.1. Modelo de Otha-Kawasaki para copolímeros dibloque.

Utilizando las características universales de los copolímeros, en esta tesis se estudian sus propiedades a través del modelo propuesto por Otha y Kawasaki [38]. En este modelo se define

un parámetro de orden  $\psi(\mathbf{r})$  que mide las fluctuaciones en densidad en el material, y se expresa la energía libre del sistema como:

$$F(\psi) = \int d\mathbf{r}^{3} [U(\psi) + \frac{D}{2} (\nabla \psi)^{2}] -\frac{b}{2} \int \int d\mathbf{r}^{3} d\mathbf{r}^{\prime 3} G(\mathbf{r} - \mathbf{r}^{\prime}) \,\psi(\mathbf{r}) \,\psi(\mathbf{r}^{\prime}), \qquad (2.3)$$

donde  $G(\mathbf{r})$  es la solución de  $\nabla^2 G(\mathbf{r}) = -\delta(\mathbf{r})$ , y la energía libre local  $U(\psi)$  tiene la típica forma de doble pozo  $U(\psi) = \frac{1}{2}[-\tau + a(1-2f)^2]\psi^2 + \frac{1}{3}v(1-2f)\psi^3 + \frac{1}{4}u\psi^4$ . Aquí f es la asimetría del copolímero, y los parámetros a, v, b y u están relacionados con funciones de correlación derivadas por Leibler (conocidas como *vertex functions*) [16], aunque generalmente son considerados como fenomenológicos. La constante  $\tau$  es proporcional a la inversa de la temperatura del sistema  $\tau \sim 1/T$ , con lo que mayores  $\tau's$  indican temperaturas más bajas. La constante D es una penalización por formar interfaces, originada por la interacciones desestabilizantes de corto alcance debido a la incompatibilidad termodinámica entre los bloques. El término b considera la magnitud de las fuerzas estabilizantes, originadas por el enlace que une los bloques del copolímero.

La dinámica del sistema puede ser estudiada a través de la ecuación de Cahn-Hilliard [39]:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = M \nabla^2 \{ \frac{\delta F}{\delta \psi} \}, \tag{2.4}$$

donde M es un coeficiente de movilidad.

Aunque este modelo ha sido desarrollado para estudiar copolímeros dibloque, la energía libre contiene sólo las caracteríticas básicas necesarias para estudiar sistemas con interacciones que compiten, y por lo tanto puede ser utilizada para describir otros sistemas tales como patrones de convección, films de Langmuir, ferrofluidos y ferroeléctricos, y otros [31]. Al reemplar la energía libre de Ohta-Kawasaki en la ecuación de Cahn-Hilliard se obtiene una ecuación a

derivadas parciales para la evolución del sistema:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = M \nabla^2 (f(\psi) + D \nabla^2 \psi) - b\psi$$
(2.5)

donde  $f(\psi) = [-\tau + a(1-2f)^2]\psi + v(1-2f)\psi^2 + u\psi^3.$ 

En esta tesis doctoral se estudia la dinámica de transiciones de fase en copolímeros resolviendo numéricamente esta última ecuación.

## Capítulo 3

# Mecanismos de Relajación en Polímeros Ramificados.

## 3.1. Introducción.

La respuesta viscoelástica de fundidos de polímeros ha sido un problema fundamental en física de polímeros durante décadas [1]-[5]. En este tiempo se ha demostrado que los entrelazamientos topológicos entre moléculas dominan los procesos de relajación en estos materiales. Las teorías modernas consideran que las cadenas difunden a través de movimientos Brownianos que están restringidos en ciertas direcciones debido a que las cadenas pueden deslizar entre sí, pero no atravesarse (ver capítulo 2, sección 2.3).

El primer paso hacia la solución del problema de entrelazamientos fue el de introducir el tubo como una descripción de campo medio del confinamiento topológico de una dada molécula por el medio que la rodea [3],[40]. En cadenas lineales, la dinámica es controlada por la difusión de las moléculas a lo largo de su línea de contorno, proceso denominado por de Gennes como reptación [1]-[5].

Diferente a lo que ocurre con cadenas lineales, las moléculas ramificadas no pueden reptar para recuperar la configuración de equilibrio. En estos casos el movimiento de reptación es



Figura 3.1: **Retracción de ramas en cadenas estrella y pendientes.** a) Mecanismo de retracción de ramas en cadenas estrellas. Aquí una estrella en una configuración inicial (azul) relaja parte de la tensión por medio de la retracción y exploración de una nueva configuración (rojo). s es la fracción de camino primitivo relajada a este tiempo. El mismo proceso de relajación es producido en cadenas pendientes ligadas de un extremo a la red (b). Debido a que el número de ramas en las cadenas estrellas juega sólo un rol menor, la respuesta de ramas de cadenas estrella y cadenas pendientes en redes es equivalente.

suprimido y las cadenas renuevan su configuración a través del mecanismo de relajación conocido como retracción de ramas (*arm retraction*). En este proceso cada rama se retrae dentro del tubo que la confina por medio de fluctuaciones en su línea de contorno, y reemerge a lo largo de una trayectoria diferente [40]. La figura 3.1-a muestra un esquema del proceso de retracción de ramas en fundidos de estrellas. Los polímeros estrella entrelazados son las moléculas ramificadas más sencillas y de las cuales se tiene un mayor conocimiento.

Un proceso de relajación similar ha sido propuesto para explicar el comportamiento reológico de redes poliméricas. Las redes son verdaderas macromoléculas de tamaño macroscópico, obtenidas por el entrecruzamiento químico de polímeros [1]. Un ejemplo típico de redes son las gomas de silicona. Como generalmente el mecanismo de entrecruzamiento es al azar, luego de la formación de la red, el sistema no sólo cuenta con cadenas elásticamente activas unidas a la red en sus dos extremos, sino también con *defectos*, relacionados con cadenas que no quedaron ligadas a la red (material soluble), o que quedaron ligadas sólo en un extremo (cadenas pendi-



Figura 3.2: **Redes poliméricas.** a) Redes obtenidas por entrecruzamiento aleatorio dejan defectos como material soluble y cadenas pendientes. En general este proceso conduce a un pobre control de las poblaciones de defectos. b) Redes modelo pueden ser sintetizadas con cadenas de distintos grupos funcionales. En este caso se puede controlar de forma aproximada la población de defectos y características moleculares.

entes) (ver figura 3.2-a).

Basados en los aciertos cualitativos de la teoría de fundidos de cadenas estrella, Curro y colaboradores utilizaron el mecanismo de retracción de ramas para explicar resultados de la relajación de tensiones en redes poliméricas, obtenidas por medio de entrecruzamiento aleatorio [41]. En este caso, la mayor contribución a la relajación (el proceso más lento) es atribuido a la relajación de las cadenas pendientes. La figura 3.1-b muestra un esquema del proceso de retracción de ramas en cadenas pendientes.

Se ha asumido frecuentemente, y existen resultados experimentales que avalan la hipótesis, que la funcionalidad  $f^*$  del punto de ramificación (número de ramas), juega sólo un rol menor en la respuesta viscoelástica de polímeros estrella. Como una concecuencia, de acuerdo a la teoría, ramas estrella y cadenas pendientes con igual masa molecular se comportan equivalentemente. Aunque intuitivamente convincente, al presente no hay verificación experimental de este supuesto. Al igual que lo realizado por de Gennes para polímeros lineales, las teorías iniciales de dinámica de cadenas estrella consideran la relajación de una cadena de prueba en una red de obstáculos fija. Sin embargo, debido a que en el caso de polímeros ramificados los procesos de relajación son mucho más lentos, efectos colectivos originados por el movimiento de otras cadenas influyen en gran medida en la dinámica. Como una consecuencia, las teorías iniciales sobrepredicen largamente los tiempos de relajación. En una segunda teoría, estos efectos colectivos son incluidos a travéz de una renormalización del espesor del tubo que confina las ramas. Esta idea, concebida por primera vez por Marrucci [42], consiste en pensar que los efectos de relajación de cadenas vecinas, y entonces la relajación de algunos entrelazamientos, puede ser considerada como una dilatación efectiva en el espesor del tubo a medida que el sistema relaja (dilución dinámica). Esta dilatación del tubo hace que la retracción de ramas se acelere, y los tiempos de relajación predichos por esta nueva teoría se aproximan en gran medida a los obtenidos experimentalmente. Sin embargo, es de notar que ésta segunda teoría esta fundada en la original, la cual no se encontraba verificada experimentalmente.

En este capítulo se retoma el problema de la relajación de cadenas estrella en una red de obstáculos fija. Las predicciones teóricas son contrastadas con resultados experimentales, obtenidos estudiando la relajación de redes poliméricas que contienen cadenas estrellas y pendientes. Los resultados verifican por primera vez la teoría inicial de relajación de estrellas en una red de obstáculos fija. Como consecuencia, se muestra que las correcciones por dilución dinámica realizadas a esta teoría son conceptualmente correctas. Estos resultados contribuyen a desarrollar una base firme para los procesos de relajación tanto de polímeros ramificados, como de redes poliméricas.

## 3.2. Verificación del Potencial para Retracción de Ramas.

#### **3.2.1.** Teorías.

Doi y Kuzuu [43], y Pearson y Helfand [44] consideraron el problema de relajación de tensiones de polímeros estrella en una red de obstáculos fija<sup>1</sup>. Esta teoría inicial considera que el extremo libre de la rama describe un movimiento Browniano en un potencial efectivo, cuya evolución es obtenida por medio de la ecuación de Smoluchowski asociada [44].

Si las ramas de las estrellas se encuentran suficientemente entrelazadas, se tiene que la retracción de ramas es poco frecuente. Esto se debe a que existe una fuerza de carácter entrópico que expulsa el extremo libre hacia afuera en orden de explorar nuevas configuraciones. La energía libre de la rama dentro del tubo puede ser modelada como un resorte Gaussiano con la tensión entrópica aplicada:

$$U_{PH}(L) = \frac{3L^2}{2R^2} - \frac{3L}{a},$$
(3.1)

donde L es la longitud del camino primitivo de la rama, R es la distancia extremo-extremo, y a el diámetro del tubo. Utilizando la expresión  $a^2 = (4/5)N_e b^2$ , donde  $N_e$  es el número de entrelazamientos por rama y b es la longitud del segmento de Kuhn, se obtiene que el potencial efectivo de Pearson y Helfand (PH) para la difusión del extremo libre es:

$$U_{PH}(s) = (15/8)N_e s^2, (3.2)$$

con s ( $0 \le s \le 1$ ) la distancia fraccional a lo largo del camino primitivo que recorre el extremo libre de la rama, es decir la fracción de camino primitivo relajada [3],[44].

La probabilidad p(s) de que la rama se halla retraído una distancia s puede ser estimada por medio del peso de Boltzmann en el potencial efectivo  $p(s) \sim exp(U_{PH}(s)/k_BT)$ . De esta forma, el tiempo medio entre estas fluctuaciones está dado por la inversa de la probabilidad, tornándose exponencial en  $U_{PH}(s)$ :  $\tau(s) \sim \tau_0 \exp[U_{PH}(s)]$ . Aquí  $\tau_0^{-1}$  es una frecuencia de

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Todas las teorías consideradas en este capítulo consideran la relajación de polímeros estrella con ramas de igual longitud (moléculas simétricas). En el caso de moléculas asimétricas la respuesta podría ser más compleja.

prueba, relacionada con el mayor tiempo de relajación de Rouse de una rama [3]. El tiempo requerido para retraer totalmente el extremo libre hasta el punto de ramificación ( $\tau(s = 1)$ ) es entonces exponencial en la longitud de la rama, conduciendo a un proceso muy lento con un amplio espectro de tiempos de relajación.

Resultados experimentales han demostrado que la ecuación 3.2 sobrepredice largamente los tiempos de relajación terminal de fundidos de estrella [44],[45]. La figura 3.3 muestra una comparación entre datos experimentales de los módulos dinámicos como función de la frecuencia para fundidos estrella de Polidimetilsiloxano (PDMS) de tres y cuatro ramas, y la predicción del modelo PH. Para esta estrella, la masa molecular de la rama es  $M_n = 1,35 \times 10^5 \ g/mol$ . Considerando  $M_e = 9,8 \times 10^3 \ g/mol$  como la masa molecular entre entrelazamientos [46], el número de entrelazamientos por rama es  $N_e \sim 14$ . Si se utiliza el modelo de PH para estimar el tiempo de relajación terminal de la estrella de la figura 3.3, se obtiene  $\tau(s = 1) \sim 10^8 seg$ , mientras datos experimentales muestran  $\tau \sim 10 seg$ . Esta enorme discrepancia ha sido también reportada para otros fundidos de estrella de diferentes características físicas [44],[45].

Para considerar estas diferencias, el potencial  $U_{PH}(s = 1)$  fue artificialmente reducido en la literatura por un factor ~ 3 en orden de dar una mejor descripción de los resultados experimentales, los cuales indican  $U_{exp}(s = 1) \sim 0.6N_e$ .

Las razones de las grandes discrepancias entre resultados teóricos y experimentales no estuvieron claras hasta que Ball y McLeish formalizaron el concepto de dilución dinámica para fundidos de polímeros estrella [47]. La idea de dilución dinámica es que el diámetro del tubo no se mantiene constante, sino que se dilata en el tiempo. Esta dilatación es originada por la relajación de cadenas vecinas, que producen la liberación de ciertas restricciones topológicas. De esta forma, la relajación de estrellas en fundidos es mucho más rápida de la que se da en una red de obstáculos fija. Como consecuencia de la dilución dinámica, se puede mostrar que el extremo de la cadena sigue un movimiento Browniano en un potencial efectivo  $U_{BM}$  más débil:

$$U_{BM} = \frac{15}{8} N_e \left(s^2 - \frac{2}{3}s^3\right) \tag{3.3}$$



Figura 3.3: **Respuesta viscoelástica de fundidos de estrellas.**  $G'(\omega)$  (cuadrados) y  $G''(\omega)$  (circulos) como función de la frecuencia para fundidos de estrella (S1f3: símbolos abiertos; S1f4: símbolos cerrados). Las líneas corresponden a los ajustes con las teorías de Pearson-Helfand (líneas gruesas) y Milner-McLeish (líneas punteadas).

Recientemente, basados en el trabajo de Ball y McLeish (BM), Milner y McLeish (MM) propusieron una nueva teoría sin parámetros libres para fundidos de estrellas entrelazadas. En esta teoría se incluyen los efectos de dilución dinámica, y la contribución de modos de Rouse altos relacionados a la retracción de ramas a distancias cortas a lo largo de sus tubos [45],[48],[49]. Acorde a este modelo, al tiempo  $\tau(s)$  sólo aquellos segmentos de cadena con s' > s y fracción de volumen (1-s) son efectivos para confinar topológicamente los segmentos a 1-s. Entonces, más que tener una masa molecular entre entrelazamientos constante  $M_e^0$ , ésta es dinámicamente modificada acorde a  $M_e(s) = M_e^0/(1-s)^{\alpha-1}$ , donde  $\alpha = 7/3$  es el exponente de Colby-Rubinstein [50]. En esta teoría el potencial para la retracción de ramas está dado por:

$$U_{MM} = \frac{15}{8} N_e \frac{1 - (1 - s)^{1 + \alpha} [1 + (1 + \alpha)s]}{(1 + \alpha)(2 + \alpha)},$$
(3.4)

donde si se toma  $\alpha = 2$  este potencial se reduce a  $U_{BM}$  dado por Ball y McLeish.

En el modelo MM el módulo de relajación de fundidos de estrella puede ser obtenido como:

$$G(t) = G_0 \alpha \int_0^1 ds (1-s)^{\alpha-1} \exp[-t/\tau(s)]$$
(3.5)

Aquí el tiempo de relajación  $\tau(s)$  es caracterizado por dos escalas temporales. A tiempos cortos,  $t \leq \tau(s = 1/\sqrt{N_e})$ , la influencia del punto de ramificación puede ser despreciada y el extremo libre se mueve bajo la acción de los modos de Rouse, sin influencia del potencial. En estos casos, este rápido proceso de relajación es dominado por una dinámica tipo Rouse unidimensional caracterizada por:

$$\tau_{fast} \sim \frac{225\pi^3}{256} \tau_e N_e^4 s^4,$$
(3.6)

donde  $\tau_e$  es el tiempo de relajación de Rouse entre entrelazamientos [45]. El tiempo de Rouse entre entrelazamientos puede ser determinado a travéz del coeficiente de fricción monomérico  $\xi \operatorname{como} \tau_e = \xi N_e b^2 / [3\pi^2 k_B T]$  [3].

A tiempos largos ( $t \ge \tau(s = 1/\sqrt{N_e})$ ), el proceso de relajación lento es dominado por el denominado "*First-Passage-Time*"  $\tau_s(s)$ . La solución del "*First-Passage-Time*" para este

problema puede ser expresada como [45],[49]:

$$\tau_{slow}(s) = (L^2/D_{eff}) \int_0^s ds' \exp[U_{MM}(s')] \times \int_{-\infty}^{s'} ds'' \exp[-U_{MM}(s'')],$$
(3.7)

donde L es la longitud del camino primitivo,  $D_{eff}$  es el doble del coeficiente de difusión de Rouse. El tiempo de relajación requerido para determinar G(t) es obtenido a travéz de una simple fórmula de crossover [48]. La dilución dinámica acelera el proceso de retracción de ramas reduciendo el potencial efectivo en la retracción completa por un factor 9/35 en un fundido de estrellas, comparado con una estrella en una red de obstáculos fija [45]. La figura 3.3 tambień incluye la predicción de modelo MM, tomando datos de la literatura para obtener  $\tau_e^2$  y el módulo de Plateau [46]. Considerando que la teoría MM no contiene parámetros libres, el acuerdo con los datos experimentales es notable.

Debido a que el potencial  $U_{exp}(s)$  da una buena predicción de polímeros estrella entrelazados de diferentes arquitecturas químicas, el mismo potencial ha sido propuesto para analizar la respuesta dinámica de redes poliméricas [41]. Sin embargo, basados en el modelo BM se puede notar que la física detrás del proceso de relajación en este caso es diferente, debido a no existir dilatación dinámica del tubo. En lo que sigue se aplica el formalismo MM y el potencial de Pearson y Helfand PH dado por la ecuación 3.2 para estudiar la relajación de cadenas estrellas y pendiendes dentro de redes.

#### **3.2.2.** Materiales y Métodos

Debido a que el proceso de formación de redes es aleatorio, en general no es posible tener un control ni del tipo de defectos, ni de su concentración. Sin embargo, redes modelo pueden ser obtenidas separando el proceso de formación de los polímeros, del de formación de la red. En este caso se pueden tomar cadenas poliméricas con distintos grupos funcionales en sus extremos, y construir la red con algún entrecruzante químico. De esta forma se puede manejar

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Para PDMS a T = 273K se tiene  $\tau_e \approx 1, 2 \times 10^{-6}s$ .

la concentración de cadenas elásticamente activas (cadenas con grupos funcionales en ambos extremos), cadenas pendientes (cadenas con grupos funcionales en un sólo extremo), o material soluble como cadenas lineales o ramificadas (cadenas sin grupos funcionales en sus ectremos) (ver figura 3.2-b). Las redes modelo constituyen un sistema experimental ideal para estudiar la dinámica de cadenas estrellas o pendientes.

En este capítulo se comparan resultados teóricos relacionados a la dinámica de cadenas estrella en una red de obtáculos fija, con resultados experimentales relacionados a la dinámica de redes modelo conteniendo cantidades controladas de cadenas pendiente y estrellas. Se debe hacer notar que aunque en la teoría se supone una red de obtáculos fija, en general en las redes experimentales existirán fluctuaciones, las cuales originarán el movimiento de los tubos que confinan la relajación de polímeros estrella y cadenas pendiente.

Las redes modelo de silicona fueron obtenidas por una reacción de hidrosilación de cadenas vinilterminadas<sup>3</sup>. Un prepolímero difuncional comercial (B2), cinco prepolímeros monofuncionales monodispersos (P1 a P5), y tres polímeros estrella (S1f3, S1f4, S2f3) fueron utilizados. Redes con cadenas pendientes fueron preparadas haciendo reaccionar cadenas lineales monodispersas de diferentes masas moleculares que contenían un único extremo funcional (P1 a P5), un entrecruzante tri-funcional, y un prepolímero comercial con ambos extremos de cadena funcionales (B2). El cuadro 3.1 muestra los resultados de la caracterización de las masas moleculares de los prepolímeros y cadenas estrella, usados en las reacciones de entrecruzamiento. La concentración de cadenas pendientes y polímeros estrella fue fijada al 10 wt. % en orden de reducir defectos no deseados, y evitar el entrelazamiento entre las cadenas pendientes (se requiere que las cadenas sólo esten entrelazadas con la red para que no exista efectos de dilución dinámica). Las redes fueron preparadas colocando la mezcla reactiva entre los platos del reómetro. Detalles de la preparación de la muestra, estructura de red, caracterización, y

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>La síntesis de los polímeros ramificados y polímeros lineales monofuncionales fue realizada por Jorge Ressia [51] y Marcelo Villar [52], respectivamente. La mayoría de las mediciones experimentales fueron realizadas por Daniel A. Vega y Leandro Roth en sus respectivas tesis doctorales [53], [54]. En trabajos realizados a lo largo de ésta tésis se analizaron cadenas libres dentro de redes. Estos datos, no considerados en el presente volumen, serán publicados en breve.

Muestra	Mn(g/mol)	Polidispersión	$N_e$	$f^*$
B2	7900	2.79	—	—
P1	24200	1.11	3	$-\parallel$
P2	47800	1.07	5	$-\parallel$
P3	67600	1.49	10	$-\parallel$
P4	97800	1.24	12	_
P5	224700	1.19	27	$-\parallel$
S1f3 <sup>3</sup>	168000	1.24	17	3
S1f4 <sup>3</sup>	168000	1.24	17	4
S2f3 <sup>3</sup>	252900	1.47	26	3

Cuadro 3.1: Caracterización de los prepolímeros y estrellas.

propiedades dinámicas puede ser encontrada en distintos trabajos [55]-[58]. El cuadro 3.1 también muestra la masa molecular de las ramas de las estrellas utilizadas en este trabajo. Detalles sobre la síntesis de estrella de PDMS tri y tetra-funcionales pueden ser encontrados en [59].

#### **3.2.3.** Resultados.

La figura 3.4 compara datos experimentales del módulo de relajación de tensiones para redes poliméricas conteniendo estrellas S2f3 trifuncionales y cadenas pendientes P5. La masa molecular media Mw de cadenas pendientes y ramas de estrella son similares. El número de entrelazamientos por cadena pendiente (rama de estrella) es  $N_e \sim 27$ . Aunque existen diferencias en G(t) a tiempos cortos, a tiempos largos donde la relajación es dominada por retracción de ramas, la respuesta de ambos sistemas es similar. Entonces, los resultados de la figura 3.4 confirman por primera vez las similitudes en los mecanismos de relajación. Las discrepancias observadas a tiempos cortos pueden ser atribuidas a diversas causas: a)- presencia de defectos de baja masa molecular, cuales son inevitables en la formación de la red, originados por cadenas que reaccionaron sólo parcialmente; y b) - aunque polímeros estrella dejan la estructura de la red inalterada (en el marco de las teorías de dilución dinámica a  $t \to \infty$  actuan sólo como un solvente [40]), las cadenas pendientes están ligadas a la red y modifican la densidad de entrecruzantes entre cadenas elásticamente activas [56].

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Masa molecular por rama.



Figura 3.4: **Relajación de tensiones en redes con defectos controlados.** Módulo de relajación para redes poliméricas conteniendo estrellas S2f3 (cuadrados abiertos) y cadenas pendientes P5 (círculos abiertos) con masas moleculares similares. Para facilitar la comparación, los datos correspondientes a las cadenas pendientes han sido desplazados en orden de superponer con el módulo de las redes con estrella a tiempos largos (círculos negros).

La figura 3.5 muestra datos experimentales del módulo de relajación tensiones para redes poliméricas conteniendo cadenas pendientes. Es de notar que sólo las cadenas más cortas estudiadas aquí (P1 y P2) alcanzan a relajar totalmente en estos experimentos. Aún cadenas pendientes con un número pequeño de entrelazamientos se mantienen sin relajar después de  $t \sim 10^5 seg$ . Esto puede resultar sorprendente considerando que el tiempo de relajación terminal para un fundido de estrellas con cadenas de masa molecular por rama similar puede ser enormemente menor. Por ejemplo, de acuerdo al modelo MM, el tiempo de relajación terminal para un fundido de estrellas con  $N_e = 10$  (comparable a la muestra P3 en la figura 3.5) es sólo  $\sim 10^{-1}seg$ , lo cual es más de 5 ordenes de magnitud menor que el correspondiente a la muestra P3.

En este trabajo se modeló el proceso de relajación de tensiones empleando el potencial PHy el formalismo MM. Comparado con fundidos de estrellas, el proceso rápido de relajación es inalterado, y por lo tanto está dado por la expresión MM dada en la ecuación 3.6 [45]. Por



Figura 3.5: Relajación de tensiones para redes con diferentes cadenas pendientes. Módulo de relajación para redes preparadas con cadenas pendientes con distintas masas moleculares (símbolos indicados en la figura). Inset: exponente m obtenido a través del ajuste de datos experimentales (círculos) y teoría presente (cuadrados).

otro lado, si la concentración de defectos es pequeña (idealmente, debajo de la concentración de entrelazamientos en orden de que no existan efectos de dilución dinámica), el diámetro medio del tubo se mantiene constante durante el proceso de relajación y el potencial para la retracción es  $U_{PH}(s)$ . Resolviendo la ecuación 3.7 con  $U_{PH}(s)$  se tiene:

$$\tau_{slow}(s, N_e) = -\frac{15}{16} \frac{I \pi^3 N_e^2 \tau_e}{\alpha} erf(I \sqrt{\alpha N_e} s), \qquad (3.8)$$

donde  $I = \sqrt{-1}$  y erf(x) es la función error. En este caso, el cruce entre  $\tau_f(s)$  y  $\tau_s(s)$  puede ser tambień obtenido a travéz de la fórmula de cruce de MM [45]:

$$\tau(s, N_e) \sim \frac{\tau_{fast}(s, N_e)}{exp[-U_{MM}(s, N_e)] + \tau_{fast}(s, N_e)/\tau_{slow}(s, N_e)}$$
(3.9)

El módulo de relajación puede ser obtenido a través de una expresión equivalente a la pro-

puesta por MM (ecuación 3.5), incluyendo un término adicional con el módulo de equilibrio debido a la red, y cancelando los efectos de dilución dinámica. Sumando diferentes concentraciones de cadenas pendientes de una dada masa molecular, se encontró que la dependencia del módulo de equilibrio de redes poliméricas  $G_{\infty}$  con la concentración de polímero  $\phi$  es dada aproximadamente por  $G_{\infty}(\phi) \sim G_{eq}\phi^2$  [58]. Aquí  $G_{eq}$  es el módulo de equilibrio en la ausencia de diluyentes ( $\phi = 1$ ). A  $t \to \infty$  las tensiones son sólo soportadas por las cadenas elásticamente activas y el módulo de relajación tiende a ser constante  $G_{eq}$ .

A tiempos por debajo del tiempo de relajación terminal, el módulo de relajación contiene contribuciones de las cadenas elásticamente activas y de la fracción de defectos no-relajada [41],[60]. Entonces, a primer orden en la concentración de defectos, el módulo de relajación puede ser estimado como:  $G(t) \simeq G_{eq} \{\phi^2 + 2\phi(1-\phi) \int_0^\infty dN_e \times \int_0^1 ds P(N_e) \exp[-t/\tau(s, N_e)]\}.$ Aquí  $P(N_e)$  es la fracción relativa de defectos con número medio de entrelazamientos  $N_e$ , y puede ser determinada a través de la conocida distribución de pesos moleculares de los defectos<sup>4</sup> ( $\int_0^\infty dn_e P(N_e) = 1$ ).

En nuestro caso la concentración de defectos en la red es relativamente pequeña ( $\sim 10$  wt.%) y el tratamiento de la polidispersión se vuelve simple. Este no es el caso de fundidos de estrellas, donde los efectos de dilución dinámica hacen más difícil la determinación de ecuaciones constitutivas [47].

Es de notar que de forma similar al modelo MM, este modelo es libre de parámetros ajustables y G(t) es completamente determinado por  $G_{eq}$ , la concentración de defectos  $\phi$ ,  $N_e$  y  $\tau_e$ .

En la figura 3.5 se incluyen los resultados de la teoría para redes preparadas con cadenas pendientes con peso molecular en el rango  $27000 - 270000 \ g/mol$ , aproximadamente. A tiempos largos, el grado de acuerdo entre teoría y datos experimentales es notable. Similares resultados fueron obtenidos para redes conteniendo estrellas, como se observa de la figura 3.4.

En numerosos experimentos de relajación de tensiones se ha observado que en redes poliméricas obtenidas por reacciones de entrecruzamiento aleatorias, el módulo de relajación a tiempos

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>En este trabajo se utilizaron distribuciones log-normal, cuales ajustan los datos experimentales adecuadamente.

largos sigue la ley de Chasset-Thirion  $G(t) = G_{\infty}[1 + (\tau_{ct}/t)^m]$  [41],[60]. En esta expresión el exponente m y el tiempo  $\tau_{ct}$  son parámetros de ajuste. También se ha mostrado que la aplicación del mecanismo de retracción de ramas a redes entrecruzadas aleatoriamente puede producir una ley de la potencia en el módulo de relajación [41]. En un trabajo publicado por nuestro grupo de investigación se muestra que las constantes de la ley de Chasset-Thirion pueden ser relacionadas con la fracción de cadenas pendiente  $\phi$  [61].

Comparado con redes aleatorias, en nuestro sistema la distribución de pesos moleculares es completamente diferente (básicamente está determinada por la masa molecular de las cadenas monofuncionales). Sin embargo, aquí también se observa una ley de la potencia en datos teóricos y experimentales. Como puede ser visto del inset de la figura 3.5, los exponentes *m* obtenidos por medio del ajuste con la ley de Chasset-Thirion de datos experimentales y predicciones teóricas a tiempos largos concuerdan en gran medida. Esta es una fuerte confirmación que la dinámica a tiempos largos está dominada por los defectos que relajan lentamente.

El exelente acuerdo con datos experimentales en un amplio rango del espectro de relajación indica que la forma cuadrática del potencial de PH es la correcta. Este resultado está en acuerdo con recientes simulaciones de Shanbhag y Larson [62]. Utilizando un modelo microscópico estos autores encontraron una forma cuadrática en el potencial de relajación, en acuerdo con  $U_{PH}(s)$ .

Basados en el éxito de la teoría de respuesta viscoelástica, se puede emplear el modelo para determinar el tiempo de relajación de las redes. Sorprendentemente, el tiempo de relajación estimado para la red conteniendo cadenas pendientes P5 (o estrellas S2f3) es  $\tau(s = 1) \sim 10^{12}$  años. Este proceso de relajación, extremadamente lento para un polímero que esta a 100K por encima de su temperatura de transición vítrea, es una concecuencia del potencial de retracción de ramas *PH*.

## 3.3. Conclusiones

En este capítulo se estudió la relajación de tensiones de cadenas estrellas y pendientes dentro de una red. Se logró verificar por primera vez el potencial efectivo para la retracción de ramas, y se mostró que los mecanismos de relajación de cadenas estrella y pendientes son similares. Estos resultados contribuyen a desarrollar una base firme para los procesos de relajación en polímeros ramificados. En particular, muestran que las correcciones realizadas por Marrucci, Ball, Milner y McLeish, por efectos de dilución dinámica en el caso de fundidos, son conceptualmente correctas.

## Capítulo 4

# Descomposición Espinodal de Sistemas Hexagonales 2D

## 4.1. Introducción.

En general, tanto copolímeros bloque como otros sistemas físicos que sufren transiciones de fase de primer orden, relajan por dos mecanismos bien identificados [24], [63]. Cuando el sistema es localizado en una región metaestable del diagrama de fase, el mecanismo de relajación se conoce como *nucleación y crecimiento*. En este caso, en orden de que se produzca la transición, el sistema necesita generar una fluctuación grande en magnitud y reducida en extensión para formar un pequeño dominio de la fase de equilibrio, conocido como un núcleo crítico. Si tal fluctuación supera en extensión al núcleo crítico, entonces la fase de equilibrio propaga libremente a través de todo el sistema produciendo la transición. De lo contrario, tal dominio colapsa volviendo el sistema al estado metaestable.

En el caso de que el sistema fuera localizado en una región inestable del diagrama de fase, el mecanismo de relajación se denomina *descomposición espinodal*. Contrario a lo que ocurre en nucleación y crecimiento, en descomposición espinodal cualquier fluctuación desestabiliza al sistema, lo que origina que el proceso de relajación se inicie rápidamente. A tiempos cortos la formación espontánea y descorrelacionada de dominios produce un patrón desordenado, con orden traslacional y orientacional de corto alcance [39]. En general este estado inicial evoluciona luego hacia el equilibrio por medio del movimiento de dominios y aniquilación de defectos (proceso denominado *coarsening*<sup>1</sup>).

Las descripciones anteriores de nucleación y crecimiento, y descomposición espinodal son las descripciones típicas del fenómeno, que generalmente se encuentran en los libros de texto. Sin embargo se cree que la distinción entre ambos mecanismos de relajación puede no estar tan bien definida, con lo que se espera que exista un cambio continuo entre ambos mecanismos a medida que se conduce al sistema desde la fase metaestable hacia la inestable (y viceversa) [63]. Por ejemplo, se ha encontrado que la visión clásica de núcleos críticos compactos sólo es válida para sistemas ubicados cerca a la curva de coexistencia [64], [65]. Estudios realizados por Klein y colaboradores mostraron que en un entorno de la curva de coexistencia los núcleos críticos son compactos (por ejemplo esferas), y que el crecimiento de la fase de equilibrio ocurre sólo a través de la superficie del núcleo. A medida que el sistema se ubica más cerca del límite de estabilidad (curva espinodal), los núcleos tienden a ser ramificados y el crecimiento de la fase se produce principalmente en el centro del núcleo. De esta forma, los patrones que se observan en nucleación y crecimiento cerca de la curva espinodal lucen similares a los que se dan en descomposición espinodal.

Contrario a lo predicho por las teorías clásicas, en los últimos años se ha venido observando un mecanismo de relajación combinado, donde a tiempos cortos se dan características típicas de descomposición espinodal, y a tiempos largos de nucleación y crecimiento. Este fenómeno ha sido observado experimentalmente en una variedad de sistemas físicos. En lo que sigue se resume lo observado en tres sistemas totalmente diferentes:

*Convección de Rayleigh-Bénard.* En estos experimentos una capa fina de algún fluido (agua, aceite de silicona, dioxido de carbono, etc) es ubicada entre dos placas y sujeta a un gradiente térmico  $\Delta T$ , donde la placa de abajo se coloca a mayor temperatura. Debido a que

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>El proceso de coarsening se analiza en el siguiente capítulo.



Figura 4.1: . **Patrones hexagonales en convección de Rayleigh-Bénard.** Regiones frías y calientes del fluido corresponden a zonas blancas y negras respectivamente. Muy cerca del inicio de la transición se observa un mecanismo de nucleacion y crecimiento en lugar de descomposicion espinodal. [Figura tomada de la referencia [67], con el permiso de ©Americal Physical Society (1991).]

el fluido caliente cerca de la parte inferior es menos denso, hay una tendencia a que este suba, mientras que el fluido más frío de la parte superior tienda a bajar. Se tiene que para gradientes moderados la viscosidad en el fluido impide el movimiento; sin embargo, cuando el gradiente supera algún valor crítico, la convección en el fluido conduce a la formación de patrones con fases frías y calientes, formando arreglos de simetría bien definida [32], [66]. La transición de fase en estos experimentos es controlada por el parámetro  $\epsilon = \Delta T / \Delta T_c - 1$ , con  $\Delta T_c$  el gradiente crítico [66]. De esta forma, cuando el gradiente supera el valor crítico ( $\epsilon > 0$ ), el estado conductivo sin movimiento se hace inestable, y surgen patrones de convección mediante un mecanismo de descomposición espinodal.

Experimentos de convección en  $CO_2$  realizados por Bodenschatz y colaboradores mostraron que la transición de fases para valores de  $\epsilon$  muy cercanos cercanos al crítico ( $\epsilon \sim 10^{-5}$ ) se da por la nucleación de dominios hexagonales, en lugar de descomposición espinodal [67], [68]. Debido a que estos trabajos estuvieron focalizados en estructuras de equilibrio, más que en mecanismos de relajación, los autores no reportan un estudio detallado de tal fenómeno. La figura 4.1 muestra la nucleación de un dominio hexagonal en estos experimentos. *Cristalización en polímeros.* En diversos polímeros se ha observado que la cristalización del sistema se da por un mecanismo combinado de descomposición espinodal y nucleación y crecimiento [69]-[73]. Observaciones experimentales mostraron que antes de que se produzca la cristalización, el sistema se encuentra en un estado con características propias a descomposición espinodal.

Estudios combinados de *SAXS* y *WAXS* (scattering de rayos *X* de bajo y alto ángulo, respectivamente) mostraron que a tiempos cortos existe una longitud característica en el sistema, evidenciada a través de un pico definido en las mediciones de *SAXS*, mientras que no se observa evidencia de cristales (las mediciones de *WAXS* no muestran ningún pico) [69]. Tal longitud inicial es de origen dinámico, ya que no sólo depende fuertemente de la temperatura, sino que se incrementa en el tiempo. Transcurrido un tiempo característico (denominado *induction time*), los experimentos muestran el inicio de la cristalización a través de las mediciones de *WAXS*. Estos resultados indican que antes de que se inicie la cristalización el sistema se encuentra en un estado que muestra grandes similitudes con el fenómeno de descomposición espinodal en mezclas binarias. Tales estudios motivaron a Olmsted y colaboradores realizar un modelo donde se considera que a tiempos cortos el sistema consta de dos fases líquidas con densidades distintas, una blanda y una rígida, y este estado es el que luego induce la cristalización [71]. Recientemente, este mecanismo de nucleación y crecimiento asistido por descomposición espinodal también ha sido observado por medio de dinámica molecular [72].

*Dewetting en films delgados.* El fenómeno de dewetting se origina al depositar films delgados de polímeros sobre substratos rígidos (con el espesor de los films menores a 60 nm) [74]. Diferentes factores (entre otros espesor del film, interacciones polímero-substrato, tensión superficial) pueden originar inestabilidades en la homogenidad del film produciendo regiones libres de polímero (dewetting). Aquí también los mecanismos de relajación típicos son nucleación y crecimiento de agujeros en el film, y descomposición espinodal (conocido como *spinodal dewetting*), donde la transición de fase es originada por una inestabilidad en ondas capilares que produce ondulaciones en el espesor del film [75]. Diversos experimentos en este campo han venido mostrando que en determinadas regiones del diagrama de fase, la relajación del film se produce mediante un mecanismo combinado de descomposición espinodal y nucleación [76]. Para films suficientemente delgados la transición se inicia con descomposición espinodal, donde fluctuaciones en el espesor del film son amplificadas exponencialmente. En estos sistemas los patrones de descomposición espinodal son observados claramente a través de microscópios ópticos y de fuerza atómica. Transcurrido un determinado tiempo, cuando estas fluctuaciones se tornan del orden del espesor del film, se produce la nucleación y propagación de los agujeros. Interesantemente, debido a que la nucleación es originada por descomposición espinodal, existen correlaciones espaciales en la distribución de los núcleos [76], [77].

En este trabajo se observa que los resultados obtenidos en los diferentes sistemas indican que un fenómeno de nucleación y crecimiento inducido por descomposición espinodal tendría características universales.

En muchos de los trabajos citados anteriormente se ha puesto en duda si las teorías clásicas podrían explicar los resultados observados. En este capítulo se muestra que la descripción clásica del fenómeno de descomposición espinodal dada por Cahn (modelo de Cahn-Hilliard dado por la ecuación 2.4) [39] alcanza para describir y comprender los resultados experimentales en los diversos sistemas. En particular, en este capítulo se muestra que la visión *clásica* de descomposición espinodal es sólo válida para sistemas ubicados bien adentro de la zona inestable del diagrama de fases. Por el contrario, cuando el sistema se acerca a la curva espinodal, una red de fluctuaciones de parámetro de orden con correlaciones de largo alcance produce un mecanismo de relajación que presenta similaridades con nucleación y crecimiento.

### 4.2. Descomposición espinodal.

En este capítulo se estudia la formación de una fase hexagonal 2D en films delgados de copolímeros dibloque a través del mecanismo de descomposición espinodal. La idea es modelar la evolución dinámica de un sistema inicialmente homogéneo, el cual es rápidamente enfriado y ubicado dentro de la zona inestable del diagrama de fases. En el modelo de Otha-Kawaski [38], la evolución del sistema viene dada a través de la ecuación de Cahn-Hilliard [39]:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = M \nabla^2 (f(\psi) + D \nabla^2 \psi) - b\psi, \qquad (4.1)$$

donde  $f(\psi) = [-\tau + a(1-2f)^2]\psi + v(1-2f)\psi^2 + u\psi^3$ . Contrariamente a lo realizado en estudios previos que consideran el proceso a enfriamentos profundos (lejos de la curva espinodal), este estudio considera el proceso de relajación en un entorno de la curva espinodal ( $\tau \sim \tau_s$ , con  $\tau_s$ la temperatura espinodal y  $\tau_r = \tau/\tau_s - 1$  la temperatura reducida). La evolución temporal del sistema es estudiada al resolver numéricamente la ecuación de Cahn-Hilliard 4.1 por medio de un método de diferencias finitas hacia adelante (*forward*) en el tiempo y centrado en el espacio, utilizando una grilla de 1024x1024 y condiciones de borde periódicas. El estado homogéneo inicial de alta temperatura es modelado por una distribución de aleatoria de fluctuaciones de parámetro de orden  $\psi$ .

### 4.2.1. Etapa inicial: Formación de estructuras coherentes.

Debido a que el estado homogéneo inicial tiene un parámetro de orden  $\psi \sim 0$ , la etapa temprana del proceso de descomposición espinodal es típicamente estudiada mediante un análisis lineal de la ecuación 4.1. De este análisis surge que a tiempos cortos el parámetro de orden puede ser escrito como una superposición lineal de modos de la forma  $\psi(\mathbf{r}, t) =$  $\Sigma_k A_k exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + \lambda(k)t]$ , con  $A_k$  la amplitud del modo k a t = 0 [39], [78]. El factor de

#### 4.2. Descomposición espinodal.

amplificación  $\lambda(k)$  satisface:

$$\lambda(k) = -D k^4 + \left[-\tau + a(1-2f)^2\right] k^2 - b \tag{4.2}$$

De esta forma, a tiempo cortos, existe un rango de modos inestables (para los cuales  $\lambda(k) > 0$ ) que son amplificados exponencialmente en el tiempo, los cuales fijan las longitudes características del sistema. En general la forma bicuadrática del factor de amplificación genera un anillo de modos inestables. Este anillo es muy delgado en un entorno de la curva espinodal, y se torna cada vez más ancho a medida que se enfría el sistema a temperaturas más bajas.

En un entorno de la curva espinodal el factor de amplificación selecciona casi un único modo inestable  $k_0$  (con  $k_0^2 = [\tau - a(1 - 2f)^2]/2D$ ), tal que los modos fuera de este anillo son rápidamente amortiguados. La fuerte selectividad en k puede ser claramente observada a través de la función de scattering del sistema promediada circularmente S(k), mostrada en la figura 4.2 (línea negra). El agudo pico de S(k) a tiempos cortos es producido por la atenuación de los modos localizados fuera del anillo de modos inestables; la posición de tal pico define la longitud de onda dominante del patrón:  $a \sim 1/k_0$ . De esta forma, a tiempos cortos  $\psi(\mathbf{r}, t)$ puede ser expresado como:  $\psi(\mathbf{r}, t) \sim \int d\Omega A_{\mathbf{k}0} \phi_{\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}, t)$ , donde  $A_{\mathbf{k}0}$  es la amplitud inicial del modo dominante  $\phi_{\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}, t) = exp(i \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} + \lambda(k_0) t)$ , y la integral es sobre todas las posibles direcciones de  $\mathbf{k}_0$ .

Contrariamente a la intuición física, una superposición de modos con k constante y amplitudes, fases y direcciones aleatorias, no resulta en una distribución de amplitudes similares a patrones tipo-speckle, sino que exiben una red de fluctuaciones definidas [79]. La figura 4.3 muestra patrones típicos del parámetro de orden  $\psi(\mathbf{r})$  y de su cuadrado  $\psi^2(\mathbf{r})$  en la etapa inicial del proceso de separación de fases ( $t \ll \lambda(k_0)^{-1}$ ). Como puede observarse, existen arreglos cuasi-lineales de fluctuaciones con intensidades superiores a la media. Estos patrones fueron observados por primera vez en 1984 por Heller, quien los denominó *Scarlets*. Tales patrones son un fenómeno ondulatorio general, y por lo tanto tienen características reminicentes a los observados en otros sistemas donde la dinámica es representada como una superposición aleatoria



Figura 4.2: Función de Scattering a diferentes tiempos. S(k) para  $\tau_r = 10^{-3}$  a tiempos cortos (línea negra), intermedios (línea roja y línea azul), y largos (línea verde). Las flechas indican las posiciones del pico principal y órdenes superior asociadas con la estructura hexagonal (cocientes  $(k/k_0 = 1, \sqrt{1}, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{7})$ ). La fuerte selectividad de modos y orden hexagonal pueden ser vistos a través de los patrones a tiempos cortos y largos, respectivamente. El inset muestra el tiempo de inducción  $\gamma$  como función de la temperatura reducida  $\tau_r$  (símbolos) y el ajuste con la ley de la potencia  $\gamma \sim \tau_r^{-1}$  (línea).



Figura 4.3: Red de fluctuaciones en el parámetro de orden (Scarlets). Patrones correspondientes a  $\psi^2(\mathbf{r})$  en orden de enfatizar las regiones con grandes amplitudes de fluctuaciones (scarlets) a tiempos cortos. Las regiones donde el parámetro de orden es mayor que la media aparecen más claras. En el inset, los scarlets son enfatizados vía un filtrado con Fourier y una vista 3D. ( $\lambda(k_0)t = 5x10^{-2}$ ,  $\tau_r = 10^{-3}$ ).



Figura 4.4: Fluctuaciones en amplitud obtenida como suma de ondas planas. a) Muestra un platrón de fluctuaciones obtenido como una superposición de ondas planas con amplitudes, fases y direcciones distribuidas aleatoriamente. Notar la similaridad con los patrones a tiempos cortos obtenidos en descomposición espinodal en b) ( $\tau_r = 10^{-3}$ ).

de modos, como en billares cuánticos [80],[81], patrones en ondas superficiales [82], [83], microondas [84], resonancias acústicas en cavidades [85], y patrones de vibración en platos [86]. La figura 4.4 compara los patrones obtenidos por medio de una superposición random de 5000 ondas planas (a), con los patrones obtenidos en descomposición espinodal (b).

A pesar de su fácil descripción en el espacio de Fourier (anillo), estos patrones de fluctuaciones cuasi-lineales tienen propiedades estadísticas muy complejas en el espacio real. Por ejemplo, en el campo de caos cuántico, se ha puesto mucho esfuerzo en comprender las propiedades estadísticas de las líneas nodales [87]. Tal vez la única propiedad bien determinada de los scarlets es la forma de su función autocorrelación  $C(r) = J_0(k_0 r)$ , donde  $J_0$  es la función de Bessel de orden cero, que asintóticamente puede ser descrita como  $C(r) \sim cos(k_0 r)/\sqrt{k_0 r}$ [87], [88]. Utilizando la forma asintótica de la autocorrelación, Klein a propuesto que esta estructura de fluctuaciones es fractal, con dimensión fractal  $d_f = 3/2$  [88].

La figura 4.5 muestra la autocorrelación calculada para dos sistemas en la etapa inicial de descomposición espinodal. Para un sistema cercano a la curva espinodal se observa que la autocorrelación tiene la forma predicha por la teoría, con un decaimiento asintótico  $C \sim 1/\sqrt{r}$ .



Figura 4.5: Autocorrelación en las fluctuaciones de densidad. Función de autocorrelación C(r) como función de la distancia r, a dos temperaturas distintas (líneas continuas) y comportamientos asintóticos (líneas de puntos). El inset muestra los patrones de  $|\psi|$  en el espacio real y de Fourier para  $\tau = 10^{-5}$  (a) y  $\tau = 10^{-2}$  (b).

En este trabajo se encontró que para un sistema más lejano a la curva espinodal el decaimiento en la función autocorrelación puede ser descrito por una exponencial  $C \sim exp(-r/\xi_C)$ , lo que permite definir una longitud característica  $\xi_C$ .

Como se muestra en lo que sigue, este estado pre-transición es crucial en la formación de dominios bien ordenados durante la etapa intermedia del proceso de descomposición espinodal.

#### 4.2.2. Etapa final: Nucleación y propagación de dominios hexagonales.

Como una consecuencia de la amplificación continua del parámetro de orden, a medida que transcurre el tiempo, los términos no cuadráticos en  $U(\psi)$  adquieren una importancia relativa y la dinámica no-lineal comienza a tener peso en la evolución. Sin embargo, debido a la presencia de los scarlets, el efecto de las no-linealidades no es homogéneo. Aunque hay una continua



Figura 4.6: **Nucleación de dominios hexagonales.** La pseudo-nucleación de la fase hexagonal disparada por la amplificación preferencial de los puntos de ramificación de la red de scars formada a tiempos cortos.

amplificación de  $\psi(\mathbf{r})$  en todo el sistema, éste se amplifica más rápido en las regiones con fluctuaciones iniciales mayores, y entonces en los scarlets.

La figura 4.6 muestra la nucleación de dominios hexagonales originados en los puntos de mayor amplificación de la red de fluctuaciones. Como consecuencia de que los núcleos son originados por la red cuasi-linear de fluctuaciones, a menudo se observan arreglos lineales de núcleos propagando a lo largo de líneas. De esta forma, este proceso de nucleación originado por descomposición espinodal está muy lejos de ser un proceso homogéneo, sino que existen correlaciones espaciales entre los núcleos.

Como el crecimiento del parámetro de orden es aproximadamente exponencial hasta la saturación, una vez disparado, los dominios coherentes propagan rápidamente a través del sistema con perfecto orden traslacional y orientacional. Debido a que el factor de amplificación  $\lambda(k_0)$ tiende a cero en la espinodal  $\tau_s$  ( $\lambda(k_0) \sim \tau - \tau_s$ ), se observa que el período de inducción anterior al surgimiento de dominios hexagonales es controlado por el denominado *critical slow down* [63], [72]. Esto puede ser observado en el inset de la figura 4.2, donde se observa una divergencia en el período de inducción a medida que el sistema es colocado cerca a la curva espinodal.

En la figura 4.2 se incluye el factor de estructura promediado azimutalmente correspondiente a las etapas intermedia-final del proceso de separación de fases. A medida que transcurre el tiempo, hay una regeneración de modos y la función de scattering muestra un incremento en el pico principal y picos de orden superior en las posiciones esperadas para la simetría hexagonal [90]. Estos modos son regenerados como consecuencia de los términos no-lineales en la ecuación 2.5 [39]. A través de S(k), también es posible observar la regeneración de modos de bajo k, principalmente asociados con la contribución del factor de forma de los granos hexagonales [24].

En orden de cuantificar las correlaciones entre los núcleos originadas por la red de fluctuaciones iniciales, aquí se computan los funcionales de Minkowski [91], los cuales han venido siendo utilizados en estudios de dewetting [76], [77]. Para calcular estas medidas morfológicas, se determinan los centros de los núcleos y se ubica un círculo de radio r en cada centro. Entonces se considera el conjunto formado con la unión de todos los círculos, y a este conjunto se le calcula el área A, el número de Euler  $\chi$  y el perímetro P. Luego se calcula como varían estas medidas con el radio del círculo, resultando que estas curvas son muy sensitivas respecto de las correlaciones en las posiciones de los centros de lo núcleos. La figura 4.7 compara los funcionales de Minkowski calculados para los núcleos obtenidos por las simulaciones, y los que se obtienen en un proceso de nucleación totalmente aleatorio. Como lo evidencia la fuerte desviación de las curvas correspondientes a un fenómeno aleatorio, las correlaciones en los puntos de máxima amplitud en la red de fluctuaciones originada en la etapa inicial de descomposición espinodal produce la nucleación correlacionada de dominios hexagonales.

Debido a que los centros de nucleación están conectados a través de líneas de alta amplitud, la etapa inicial de descomposición espinodal no sólo produce correlaciones espaciales entre núcleos, sino que también produce una fuerte correlación entre las orientaciones de dominios vecinos.



Figura 4.7: **Funcionales de Minkowski.** Las figuras muestran los funcionales de Minkwoski *A* área transformada,  $\chi$  número de Euler y *P* perímetro, para los núcleos obtenidos en las simulaciones (cículos negros), lo predicho teóricamente para una distribución random (línea roja), y para una única distribución random de núcleos generada numéricamente (cuadrados vacíos negros).

La propagación y colisión de dominios a través del sistema produce la formación de un policristal al final del proceso de separación de fases. Debido a que la velocidad de propagación de los dominios se hace cero en la temperatura de transición orden-desorden, en el rango de temperaturas estudiado aquí la escala temporal asociada con la propagación de dominios es menor que  $\lambda(k_0)^{-1}$  (controlado por  $\tau_s$ ), y el tamaño de dominio medio es fuertemente afectado por la temperatura a la que se enfría el sistema (que tan lejos se encuentra del límite de metaestabilidad).

Una medida del tamaño de dominio medio puede ser obtenida a través de la longitud de correlación orientacional  $\xi_6$  [89], [90]. Para calcular esta longitud característica primero se realiza un triangulación de Delaunay para hallar la posición de las esferas, y la orientación local de la red hexagonal. Obtenida la orientación local de la red hexagonal, se puede definir un parámetro de orden orientacional como  $\psi_6(\mathbf{r}) = exp(6i\theta(\mathbf{r}))$ , donde  $\theta(\mathbf{r})$  es la orientación local de la red. Entonces se calcula la longitud de correlación orientacional  $\xi_6$ , ajustando la función correlación orientacional promediada en el ángulo  $g_6(r) = \langle \psi_6(\mathbf{0})\psi_6(\mathbf{r})\rangle$ , por medio de una exponencial  $g_6(r) \sim exp(r/\xi_6)$  [90]. Una longitud de correlación traslacional  $\xi_T$  puede ser obtenida como la inversa del ancho del primer pico en la función de scattering S(k) [90].

La figura 4.8 compara las longitudes de correlación orientacional  $\xi_6$ , traslacional  $\xi_T$ , y la obtenida a partir de la autocorrelación C(r) en el patrón inicial de fluctuaciones  $\xi_C$ , como función de la temperatura reducida  $\tau_r$ . Interesantemente, se observa que  $\xi_T$  y  $\xi_C$  escalan de forma similar  $\xi_T \sim \xi_C \sim \tau_r^{-1/5}$ . Este resultado muestra de forma contundente la correlación que existe entre la posición de los núcleos y el patrón de fluctuaciones inicial. Además, debido a las fuertes correlaciones entre las orientaciones de los núcleos, la longitud orientacional escala de forma más fuerte con la profundidad de enfriamiento  $\xi_6 \sim \tau_r^{-2/3}$ . El inset de la figura 4.8 muestra mapas orientacionales de dominios hexagonales propagando a través del sistema, donde se observa claramente la correlación entre la orientación de la red hexagonal de núcleos vecinos.

La figura 4.8 también muestra que incrementando la profundidad del enfriamiento más hallá de  $\tau_r \sim 10^{-2}$ , el tamaño de dominios se vuelve comparable con la constante de red y



Figura 4.8: Longitudes de correlación traslacionales y orientacionales. Ley de escala de las longitudes de correlación con la temperatura reducida (símbolos) y ajustes con leyes de la potencia (líneas). Inset: Nucleación de dominios hexagonales vista a través del mapa orientacional; como consecuencia de la red de scarlets los núcleos no sólo inducen correlaciones traslacionales, sino que también existen correlaciones entre las orientaciones de los dominios hexagonales (notar que dominios cercanos surgen con orientación similar). A la derecha se muestra el código de colores utilizado para indicar la orientación local de la red hexagonal.
los patrones presentan las características normalmente asociadas en la literatura con descomposición espinodal, esto es, correlaciones orientacionales y traslacionales de corto rango. Por debajo de esta temperatura la red de fluctuaciones iniciales toma la forma de patrones speckle desordenados, con lo que las non-linealidades son disparadas uniformemente a través del sistema, y la formación de dominios ordenados es inhibida.

#### 4.3. Conclusiones.

En este capítulo se estudió el proceso de descomposición espinodal para copolímeros y otros sistemas con interacciones que compiten, ubicados cerca de la línea espinodal. Por primera vez se considera y analiza el efecto de la estructura inicial de fluctuaciones en el proceso de relajación al equilibrio. En este trabajo se muestra que cerca del límite de metaestabilidad el proceso de relajación se aleja notablemente de la *visión clásica* del fenómeno. Debido a la alta selectividad de modos, a tiempos cortos se forma una red de fluctuaciones cuyas propiedades estadísticas han venido siendo estudiadas en otros campos. Los puntos de amplitud máxima producen granos de simetría hexagonal bien definida que propagan a través del sistema. La red de fluctuaciones iniciales impone correlaciones traslacionales y orientacionales a los núcleos. A medida que uno se aleja de la curva espinodal, la red de fluctuaciones inicial se torna más homogénea, con los que se producen más granos, y el fenómeno tiende a la visión clásica.

Estos resultados muestran que los ingredientes básicos para describir una transición de fase de primer orden alcanzan para comprender resultados relacionados con mecanismos combinados de descomposición espinodal y nucleación, observados en diferentes sistemas, tales como patrones de convección en fluidos, cristalización en polímeros, y dewetting de films delgados.

# Capítulo 5

# Dinámica de Ordenamiento en Sistemas Hexagonales 2D

### 5.1. Introducción.

Como se discutió en el capítulo anterior, sistemas físicos que sufren transiciones de fase de primer orden relajan al equilibrio por medio de nucleación y crecimiento o descomposición espinodal. Sin embargo, cualquiera de estos mecanismos produce la formación de dominios y defectos, ocacionando que el sistema se encuentre aún lejos del equilibrio. Si se deja relajar, el sistema evolucionará hacia estados más cercanos al equilibrio por medio de mecanismos de ordenamiento relacionados al movimiento y aniquilación de defectos topológicos (fenómeno conocido como *coarsening*) [92], [93].

Los mecanismos de ordenamiento y evolución al equilibrio han sido estudiados con intereses básicos y aplicados por más de 40 años. Respecto de ciencia básica, el problema es muy interesante porque esta relacionado a la interacción, dinámica e hidrodinámica de defectos. Desde un punto de vista aplicado, el problema del coarsening es interesante tanto para obtener estructuras ordenadas, como para estabilizar fases fuera del equilibrio, en sistemas cristalinos, cristales líquidos, mezclas binarias o aleaciones metálicas. En los últimos años diversos trabajos mostraron que films delgados de copolímeros bloque podrían ser utilizados en aplicaciones nanotecnológicas [12]-[15]. Debido a la necesidad de obtener estructuras ordenadas, estas aplicaciones renovaron el interés en comprender los mecanismos de evolución al equilibrio en sistemas 2D [22], [23], [89], [90]. En este capítulo se estudia la dinámica de ordenamiento en sistemas hexagonales 2D, utilizando cálculos teóricos y simulaciones.

### 5.2. Dinámica de Ordenamiento: Estado del Arte.

Los estudios de mecanismos de ordenamiento surgen con los primeros trabajos de Lifshitz y colaboradores, relacionados a la dinámica de mezclas binarias, donde un sistema inicialmente homogéneo sufre una macroseparación en dos fases [94]. En mezclas binarias se han realizado una variedad de estudios experimentales, teóricos, y de simulaciones, que han producido un gran avance en la comprensión del fenómeno [92], [93]. Aquí la evolución hacia el equilibrio esta conducida por el movimiento de las denominadas paredes de dominio, o interfaces, que separan las dos fases de equilibrio. Tanto estudios experimentales como numéricos han demostrado que el sistema evoluciona de forma auto-similar, originando leyes de escala definidas en el factor de estructura, y una dinámica de ordenamiento potencial  $\xi \sim t^{\alpha}$ , donde  $\xi$  es la longitud característica y  $\alpha$  es un exponente relacionado al proceso de ordenamiento [95]. Se han determinado tres tipos de ordenamiento. En el régimen difusivo, donde el mecanismo de evolución viene dado por la evaporación y condensación de la fase minoritaria,  $\xi$  evoluciona siguiendo una ley  $\xi \sim t^{1/3}$  (2D) [94]. También se han realizado estudios numéricos que han demostrado que en general las fluctuaciones térmicas producen una aceleración en la dinámica de ordenamiento conduciendo a una ley  $\xi \sim t^{1/2}$  [96]. En el caso de que existan interacciones hidrodinámicas, se han determinado leyes para el proceso liderado por viscocidad  $\xi \sim t^{2/3}$  [97], e inercia  $\xi \sim t$ [98].

La dinámica de ordenamiento de fases esmécticas ha sido estudiada fundamentalmente en

sistemas de convección de Rayleigh-Bénard y copolímeros bloque, principalmente por medio de simulaciones. En estos casos se encontraron los mismos exponentes de evolución  $\xi \sim t^{1/5}$  [99], [100], ilustrando la universalidad de los patrones (ver sección 2.6). En el caso de copolímeros, también se ha observado un ordenamiento logarítmico  $\xi \sim ln t$  para el caso de que la separación de fases ocurra en el límite de segregaciones fuertes [101]. Estudios experimentales de films delgados de copolímeros mostraron una ley de evolución  $\xi \sim t^{1/4}$ , relacionada a la interacción y aniquilación de disclinaciones [22], [23].

En sistemas hexagonales los estudios han sido menos extensivos; sin embargo tanto simulaciones como experimentos muestran leyes de ordenamiento potenciales  $\xi \sim t^{\alpha}$ , con distintos exponentes en el rango 1/5 - 1/3 [89], [90], [102]. Interesantemente, experimentos realizados en monocapas de copolímeros muestran que distintas longitudes de correlación evolucionan con exponentes diferentes [89]. En este caso se observó que la longitud de correlación orientacional  $\xi_6$  y traslacional  $\xi_s$ , escalan como  $\xi_6 \sim t^{1/4}$  y  $\xi_s \sim t^{1/5}$ . Similares exponentes de evolución han sido también hallados por medio de simulaciones [90].

La dinámica de ordenamiento también ha sido estudiada para el caso de sistemas magnéticos y modelos de Potts<sup>1</sup>. En estos sistemas se determinaron leyes de ordenamiento potenciales, fundamentealmente relacionadas a la degeneración del estado de equilibrio [103], [104].

#### 5.3. Dinámica de Ordenamiento de Lifshitz-Safran.

En los años 60, Lifshitz predijo la posibilidad de que se forme una red estable de dominios en sistemas cuyo estado fundamental (equilibrio) sea p-veces degenerado [105]. De acuerdo con las predicciones de Lifshitz, esta red de dominios debería emerger durante el proceso de ordenamiento en sistemas con estados fundamentales degenerados, como una frustración para alcanzar el equilibrio. Aunque tal configuración de granos no minimizaría la energía libre del sistema, podría ser cinemáticamente estable. Como consecuencia de la relajación liderada por la curvatura de los bordes de grano, las regiones donde tres granos convergen (denominadas puntos

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>El modelo de Potts es una generalización del modelo de Ising para p-estados de equilibrio.

triples) pueden permanecer fijar, desacelerando la dinámica de ordenamiento del sistema. Una vez que el sistema se encuentra atrapado en estos estados metaestables la única manera de que siga evolucionando es por medio de fluctuaciones o fuerzas suficientemente grandes, tal que puedan desestabilizar las configuraciones, permitiendo que el sistema supere las barreras de energía locales.

Recién en los años 80 fue Safran quien introdujo estas ideas de Lifshitz de una forma más cuantitativa [106]. Por medio de cálculos analíticos en el modelo de Potts, Safran pudo mostrar que la dinámica de ordenamiento sigue una ley de la potencia para p < d + 1 y una ley logarítmica para  $p \ge d + 1$ , donde p es la degeneración del estado fundamental y d la dimensión espacial del sistema. De esta forma se obtiene que para sistemas con grandes degeneraciones la evolución hacia el equilibrio es cada vez más lenta.

En este capítulo se muestra que en su evolución al equilibrio el sistema hexagonal adquiere configuraciones de dominios con las mismas características de las predichas por Lifshitz. Como consecuencia de la frustración originada por la degeneración en el estado fundamental, las diferentes longitudes de correlación del sistema evolucionan logarítmicamente en el tiempo, en buen acuerdo a las predicciones de Safran.

#### 5.3.1. Dinámica de ordenamiento sin fluctuaciones térmicas.

En este sección se estudia la evolución hacia el equilibrio de un sistema hexagonal sin considerar el efecto de fluctuaciones térmicas, por medio de la resolución numérica de la ecuación de Cahn-Hilliard<sup>2</sup>:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = M \nabla^2 (f(\psi) + D \nabla^2 \psi) - b\psi, \qquad (5.1)$$

con  $f(\psi) = [-\tau + a(1-2f)^2]\psi + v(1-2f)\psi^2 + u\psi^3$ .

En este caso se localiza el sistema hexagonal cerca de las curvas de transición orden-orden (fase hexagonal-fase lamelar), y descomposición espinodal. Para ubicar al sistema en esta región se fijan los parámetros  $\tau \ge \tau_s$  y  $f \le f_c = 0.5$ . Aquí  $\tau$  está relacionado a la temperatura y  $\tau_s$  es

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Se utiliza el mismo esquema numérico que en el capítulo 4.

la temperatura espinodal; f es la asimetría en la molécula de copolímeros tal que para f = 0.5se obtienen copolímeros simétricos y una fase lamelar. En este capítulo se utiliza una grilla de 1024 x 1024, conteniendo del orden de  $2.5 \times 10^4$  esferas, con condiciones de borde periódicas y el estado inicial homogéneo es representado por una distribución aleatoria de fluctuaciones de parámetro de orden.

El hecho de estudiar la evolución del sistema en esta zona tan particular se debe a que se encontró que en esta región el sistema evoluciona hacia el equilibrio sin necesidad de fluctuaciones térmicas, con lo que la dinámica se hace más transparente, y los mecanismos de evolución pueden ser determinados claramente.

#### Características de los Patrones.

La figura 5.1 muestra típicas configuraciones de patrones hexagonales observadas a una dada profundidad de enfriamiento ( $\tau_r = 10^{-4}$ , con  $\tau_r = \tau/\tau_s - 1$ ) y a diferentes tiempos de evolución. En esta figura se observan resultados correspondientes a dos valores diferentes de asimetrías en el copolímero  $f_r$  ( $f_r = 1 - f/f_c$ ). Mientras que las figuras de arriba corresponden a  $f_r = 0,03$ , las figuras de abajo corresponden a un valor de  $f_r$  más cercano a la transición ordenorden  $f_r = 0,01$ . Al comparar estas figuras se puede observar claramente cómo se incrementa el ancho de las interfaces a medida que el sistema se aproxima a la transición orden-orden ( $f_r \rightarrow 0$ ). De estas figuras también se observa la presencia de celdas hexagonales en los bordes de grano.

En orden de determinar cuantitativamente las características de las interfaces y el por qué de las celdas observadas, en lo que sigue se aplica la metodología utilizada por Goveas y Milner para estudiar la propagación de frentes en transiciones lamelas-cilindros, en el límite de segregaciones débiles [107]. El punto de partida es considerar la expansión en serie de la energía libre propuesta por Leibler [16]:

$$F = k_B T \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{V^m m!} \sum_{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_m} \Gamma_m(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_m) \Psi(\mathbf{q}_1) \dots \Psi(\mathbf{q}_m),$$
(5.2)



Figura 5.1: Patrones hexagonales y mapas orientacionales obtenidos con diferentes valores de  $f_r$ . Las figuras de arriba corresponden a  $f_r = 0.03$ , y las de abajo a  $f_r = 0.01$ . Los patrones de la izquierda corresponden a tiempos cortos y los del medio a tiempos largos (tiempos en unidades arbitrarias indicados en la figura). En los mapas orientacionales las dislocaciones son indicadas con una línea negra, y las disclinaciones con círculos. A la derecha de la figura se observa la escala de colores utilizada para indicar la orientación local de la red hexagonal.

donde los  $\Gamma_m$  son coeficientes relacionados con las funciones de correlación,  $\Psi$  es el parámetro de orden del sistema, y V, T,  $k_B$  son el volumen, temperatura y constante de Boltzmann.

En lo que sigue se pretende estudiar las características de una interface recta entre dos granos hexagonales rotados en un ángulo  $\alpha$ . Entonces la idea es considerar la superposición de dos patrones hexagonales rotados en  $\alpha$ , y construir el parámetro de orden:

$$\Psi = \phi/\sqrt{3} \sum \{ \exp(i\mathbf{q}_1 \cdot \mathbf{r}) + c.c. \} + \varphi/\sqrt{3} \sum \{ \exp(i\mathbf{q}_2 \cdot \mathbf{r}) + c.c. \},$$
(5.3)

donde c.c. indica el complejo conjugado, y  $\phi$ ,  $\varphi$  son las amplitudes de los granos hexagonales.

Expandiendo la energía libre en las amplitudes anteriores hasta orden 4, se demuestra que la energía puede ser expresada como:

$$\frac{F(\phi,\varphi)}{kT} = \left[-\tau + a(1-2f)^2\right](\phi^2 + \varphi^2) + \frac{4}{3\sqrt{3}}v(1-2f)(\phi^3 + \varphi^3) + 2u(\phi^4 + \varphi^4) + 6u\phi^2\varphi^2 \quad (5.4)$$

En esta expresión los coeficientes  $\Gamma_m$  han sido re-escritos en términos de las constantes del modelo de Otha-Kawasaki [38]. Es de notar que la energía libre en esta aproximación no depende del ángulo de desorientación  $\alpha$ .

El siguiente paso es describir la interface en términos de las amplitudes de los granos rotados. Como  $\phi$  y  $\varphi$  son parámetros de orden no conservados, se puede escribir un sistema de ecuaciones tipo Guinzburg-Landau para la evolución de los patrones superpuestos:

$$\gamma \frac{d\phi}{dt} = -\frac{\delta H}{\delta \phi} \tag{5.5}$$

$$\gamma \frac{d\varphi}{dt} = -\frac{\delta H}{\delta\varphi} \tag{5.6}$$

donde  $\gamma$  esta relacionado con el coeficiente de movilidad y el hamiltoniano H contiene los típicos costos de energía por crear interfaces, y la energía libre local  $F(\phi, \varphi)$ . De esta forma,  $H \sim \int d^3r [a_0^2 (\nabla \phi)^2 + a_0^2 (\nabla \varphi)^2 + F(\phi, \varphi)]$ . Los perfiles de equilibrio vienen dados por las



Figura 5.2: **Paisaje de energía libre.** En el panel de la izquierda se observa la superficie de energía libre y en el de la derecha su proyección en el plano  $\phi - \varphi$ . Mientras que en el origen se observa un máximo, en los ejes existen dos mínimos locales conectados por un canal, que contiene un punto silla en el centro.

ecuaciones:

$$0 = 2a_0^2 \frac{d^2\phi}{dz^2} - \frac{\partial F}{\partial\phi}$$
(5.7)

$$0 = 2a_0^2 \frac{d^2\varphi}{dz^2} - \frac{\partial F}{\partial\varphi}$$
(5.8)

donde z es la distancia respecto del centro de la interface. Este sistema puede ser combinado para obtener una única ecuación (se multiplican las ecuaciones por  $\frac{d\phi}{dz}$  y  $\frac{d\varphi}{dz}$ , respectivamente, y se suman):

$$a_0^2[(\frac{d\phi}{dz})^2 + (\frac{d\varphi}{dz})^2] = F(\phi,\varphi)$$
(5.9)

En principio se podría intentar resolver este sistema de ecuaciones acoplado y determinar las características de la interface. Sin embargo resulta mucho más conveniente realizar diversas consideraciones y aproximaciones que simplifiquen los cálculos.

La figura 5.2 muestra la energía libre local  $F(\phi, \varphi)$  correspondiente a los sistemas modelados en esta sección. De la figura se observan tres puntos críticos en la energía libre, conectados a lo largo de un canal. Los mínimos locales que se encuentran en los ejes  $\phi$  y  $\varphi$  corresponden a estados completamente formados por uno de los granos. El extremo central corresponde a un punto silla. En el espacio  $\phi - \varphi$  la interface entre los dos granos corresponde a una curva  $\phi(\varphi)$  que deberá estar ubicada en el fondo del canal (este tipo de curvas se denominan comunmente *path of steepest descent*), ya que al desviarse del mismo en la dirección transversal se produciría un aumento en la energía libre del sistema. Como primera aproximación se podría considerar a tal camino como una recta  $\phi_1(\varphi) = -\frac{\phi_{min}}{\varphi_{min}}\varphi + \phi_{min}$ , donde  $\phi_{min} = \varphi_{min} = (-\frac{4}{3}v(1-2f) + \sqrt{\frac{16}{9}v^2(1-2f)^2 - 64[-\tau + a(1-2f)^2]u})/16u$  [107]. A lo largo de este camino la energía libre puede ser aproximada como:

$$F(\varphi) - F(\varphi_{min}) = C[1 - (\frac{2\varphi}{\varphi_{min}} - 1)^2]^2,$$
(5.10)

donde *C* es una constante que puede ser determinada evaluando la energía libre en el punto silla,  $C = [F(\hat{\varphi}) - F(\varphi_{min})] / [1 - (\frac{2\hat{\varphi}}{\varphi_{min}} - 1)^2]^2, \text{ con } \hat{\varphi} \text{ el punto silla. Reemplazando esta energía libre aproximada en la ecuación 5.9 se puede obtener que los perfiles tienen la típica forma de tangente hiperbólica (ver por ejemplo [108]):$ 

$$\phi(z) = \phi_{min} \frac{1}{1 + e^{-z/W}}$$
(5.11)

$$\varphi(z) = \varphi_{min} \frac{1}{1 + e^{-z/W}}$$
(5.12)

donde  $W \sim \sqrt{\frac{\phi_{min}^2 + \varphi_{min}^2}{16C}}$  es el ancho de la interface.

De esta forma como  $\phi_{min}$ ,  $\varphi_{min} \sim f_r$  y  $C \sim f_r^4$  se tiene que el ancho de las interfaces diverge como  $W \sim \frac{1}{f_r}$  cuando  $f_r \to 0$ . Este resultado explica el por qué los bordes de grano observados en la figura 5.1 se hacen más anchos cuando  $f_r \to 0$ .

Como una consecuencia de la superposición lineal de patrones hexagonales rotados, las interfaces se encuentran decoradas por celdas hexagonales con tamaños que dependen del grado de desorientación [109]. Estos son patrones de interferencia de Moiré, obtenidos por la superposición lineal de dos patrones hexagonales rotados en un dado ángulo. Para granos con una desorientación  $\alpha$ , el tamaño de las celdas escala como  $\alpha^{-1}$ .

Los defectos elementales de un sistema hexagonal 2D son las disclinaciones (ver sección 2.5.3) [25]. Estos son defectos puntuales formados por un dominio (esfera) que tiene un número de vecinos diferente de seis, típicamente cinco (disclinación negativa) o siete (disclinación positiva). Además de disclinaciones, defectos traslacionales llamados dislocaciones también están presentes. Las dislocaciones son defectos compuestos formados por pares de disclinaciones de distinto signo, separadas por una constante de red.

En el mapa de colores de la figura 5.1 se incluyen los defectos topológicos, hallados por medio de una triangulación de Delaunay [90]. Similar a lo que se observa en sólidos cristalinos, aquí los bordes de grano pueden ser bien descritos por arreglos lineales de dislocaciones, separadas por una distancia media del orden de  $a/\alpha$ , donde *a* es la constante de red. De esta forma, el tamaño de las celdas y la distancias entre dislocaciones esta conmensurada, hecho que se observa claramente en la figura 5.1-f. En el sistema se observan pocas disclinaciones debido a que son defectos muy energéticos por las enormes distorsiones que le originan al cristal. Se observa la presencia de disclinaciones principalmente en regiones donde 3 o más bordes de grano convergen (puntos triples). Esta localización particular de las disclinaciones ha sido observada previamente y está en acuerdo con predicciones teóricas relacionadas al apantallamiento de distorsiones elásticas de estos defectos por medio de bordes de grano [110].

#### Leyes de Ordenamiento.

En diferentes sistemas con simetría hexagonal se ha observado que la dinámica se congela para enfriamientos profundos ( $\tau > \tau_s$ ) [90], [111], [112]. En estos casos el sistema queda atrapado en estados metaestables correspondientes a diversos mínimos locales de energía libre. Tomando en cuenta correcciones no-adiabáticas de las ecuaciones de evolución, Boyer y Viñals mostraron que el congelamiento de la dinámica se produce debido a fuerzas de *pinning* [111]. Estas fuerzas de pinning son análogas a las fuerzas de Pierls que actúan sobre el movimiento de dislocaciones en sólidos cristalinos [113]. Similar a lo obtenido por Pierls, Boyer y Viñals encontraron que la magnitud de las fuerzas de pinning decrece exponencialmente con el tamaño del núcleo (*core*)  $\zeta$  de los defectos ~  $exp(-\zeta)$ . Debido a que en el sistema considerado en este trabajo las interfaces son extendidas como consecuencia de la localización particular en el diagrama de fases (cercano a las transiciones orden-orden y espinodal), es de esperar que las fuerzas de pinning tengan poca influencia en la evolución dinámica hacia el equilibrio.

Las figuras 5.1-a y 5.1-b muestran estados del sistema para distintos tiempos de evolución. De estas figuras se observa claramente el movimiento de bordes de grano y la relajación por curvatura. De esta forma, aunque aún presentes, en este caso las fuerzas de pinning son claramente superadas por la tensión de línea a lo largo de los bordes de grano. Si la evolución del sistema hacia el equilibrio fuera liderada por curvatura, como parece ser en este caso, entonces sería de esperar una dinámica de ordenamiento relacionada con una ley de la potencia. Sin embargo, por razones que se discuten luego, la dinámica de ordenamiento es mucho más lenta.

En orden de estudiar cuantitativamente la evolución temporal del grado de ordenamiento en el sistema, se calcularon diferentes longitudes de correlación [89],[90]. Tanto las posiciones de defectos, como las orientaciones de la red hexagonal se obtienen por medio de una triangulación de Delaunay, de forma análoga a lo realizado en el capítulo anterior. Dada la orientación local de la red hexagonal, se puede definir un parámetro de orden orientacional como  $\psi_6(\mathbf{r}) = exp(6i\theta(\mathbf{r}))$ , donde  $\theta(\mathbf{r})$  es la orientación local de la red. Entonces se puede calcular la longitud de correlación orientacional  $\xi_6$ , obtenida al ajustar la función correlación orientacional promediada en el ángulo  $g_6(r) = \langle \psi_6(\mathbf{0})\psi_6(\mathbf{r})\rangle$ , por medio de una exponencial  $g_6(r) \sim exp(r/\xi_6)$ . Otra longitud de correlación característica  $\xi_s$  puede ser obtenida calculando el ancho del pico principal en la función de scattering promediada azimutalmente  $S(k) = \langle \tilde{\psi}(\mathbf{k}) \tilde{\psi}(\mathbf{k})^* \rangle$ , donde  $\tilde{\psi}(\mathbf{k})$  es la transformada del parámetro de orden obtenido por la resolución de la ecuación de Cahn-Hilliard. Además se consideran longitudes de correlación relacionadas directamente con los defectos topológicos del sistema [89],[90]. Debido a que las disclinaciones se distribuyen de manera aproximadamente uniforme (ya que se encuentran ligadas a los puntos triples), una longitud de correlación relacionada a las disclinaciones puede ser



Figura 5.3: Evolución temporal de las longitudes de correlación. La figura muestra la evolución temporal de las diferentes longitudes de correlación consideradas en este capítulo para  $\tau_r = 0,01$ (simbolos indicados en la figura), y ajustes logaritmicos (líneas). Inset: Energías de activación como función de  $\tau_r$  para  $\xi_6$  (cuadrados) y  $\xi_{ds}$  (triángulos).

obtenida como  $\xi_{dl}(t) \sim \rho_{dl}(t)^{-1/2}$ , donde  $\rho_{ds}$  es la densidad de disclinaciones en el sistema. Al contrario de las disclinaciones, las dislocaciones se encuentran ligadas a los bordes de grano, con lo que no se encuentran distribuidas en forma aleatoria. De esta manera una longitud de correlación relacionada a las dislocaciones puede ser obtenida como  $\xi_{ds}(t) \sim \rho_{ds}(t)^{-1}$ , donde  $\rho_{ds}$  es la densidad de dislocaciones [89],[90].

La figura 5.3 muestra la evolución temporal de las diferentes longitudes de correlación. Las curvas son promediadas sobre 15 evoluciones temporales independientes. Diferente de lo obtenido en trabajos anteriores donde se observó una dinámica relacionada a leyes de la potencia, aquí se observa una dinámica de ordenamiento más lenta, donde las diferentes longitudes de correlación crecen en forma logarítmica en el tiempo. Esta dependencia temporal es claramente observada por medio de los ajustes logarítmicos que se observan en la figura 5.3.

En la figura 5.4 se muestra el proceso de ordenamiento a través de los mapas orientacionales.

En la secuencia temporal de esta figura se puede observar el movimiento y aniquilación de puntos triples (marcados con triángulos). Sin embargo, en esta figura también se observan puntos triples que se encuentran fijos en una determinada posición durante todo el proceso (marcados con cuadrados). Debido a que la energía libre de la fase hexagonal es invariante ante rotaciones rígidas, las energías de los diferentes granos son termodinámicamente equivalentes. De esta forma, la evolución temporal está liderada por la disminución de la energía de superficie. Esto es lo que produce que los bordes de grano se tornen bien rectos, tal como lo observado en las figuras 5.1 y 5.4. Como concecuencia de la minimización de la energía libre de superficie, las configuraciones de los bordes de grano que se encuentran en puntos triples adquieren ángulos bien definidos (típicamente  $\sim 120^\circ$ ). Una vez que se alcanzan las configuraciones óptimas en las posiciones de los bordes de grano, los puntos triples tienen una tendencia a permenecer fijos en estas posiciones.

Dislocaciones localizadas a lo largo de bordes de grano se recombinan y aniquilan en orden de reducir la curvatura. Una vez que el grano ha relajado su curvatura, el movimiento extra de los bordes de grano requiere que el sistema supere las barreras de energía relacionadas con los puntos triples y la anisotropía en la tensión de línea. Algunos puntos triples inicialmente inmóbiles pueden ser activados por medio de un proceso jerárquico relacionado con la aniquilación de un punto triple vecino. Una vez que se ha producido la aniquilación de un punto triple vecino, la activación del movimiento se inicia cuando existe un imbalance en la fuerza neta que actúa sobre el punto triple.

El pinning de puntos triples conduce al sistema a quedar atrapado en estados metaestables, produciendo la desaceleración en la ley de ordenamiento. Aunque estos estados metaestables no minimizan la energía libre, resulta claro que pueden ser cinemáticamente estables.

Si alguna barrera de energía  $U_a$  está relacionada con la activación de un punto triple, entonces la velocidad de cambio en la longitud de correlación  $\xi$  debería ser  $\frac{d\xi}{dt} \sim \exp(-U_a/kT)$ [114]. Debido a que los excesos de energía libre son producidos principalmente por las interfaces, se tiene que  $U_a \sim E_a \xi$ , donde  $E_a$  es la densidad de energía libre en unidades de kT. De



Figura 5.4: **Mecanismos de ordenamiento visualizados a través de los mapas orientacionales.** En esta figura los triángulos y cuadrados indican los puntos triples activos e inmóbiles, respectivamente. Abajo: Formación de una estructura de dominios dinámicamente estable como fue propuesta por Lifshitz.

esta forma, despejando  $\xi$  obtenemos la ley de evolución a tiempos largos:  $\xi(t) \sim (1/E_a) \ln t$ .

El inset de la figura 5.3 muestra la dependencia de  $E_a$  como función de  $\tau_r$  para la longitud de correlación orientacional  $\xi_6$  y la longitud de correlación obtenida a través de las dislocaciones  $\xi_{ds}$ . En este inset se puede observar que la densidad de energía de activación asociada a  $\xi_6$  es alrrededor de 4 veces más grande que la asociada a  $\xi_{ds}$ , lo que concuerda con observaciones cualitativas que muestran que aunque los bordes de grano relajan fácilmente la curvatura al no existir fuerzas de pinning, algunos puntos triples pueden resultar inmóbiles en la evolución. Los resultados indican que estas energías de activación satisfacen la relación hiperbólica:  $Ea \sim \frac{\tau_r}{(\tau_0+\tau_r)}$ , donde  $\tau_0$  es una constante. De esta forma las energías de activación tienden a anularse cuando el sistema se acerca a la espinodal, en acuerdo con el resultado de que las fuerzas de pinning se ven superadas por la tensión de línea en tal región.

#### 5.3.2. Dinámica de ordenamiento con fluctuaciones térmicas.

En esta sección se analiza la dinámica de ordenamiento para un sistema hexagonal 2D con fluctuaciones térmicas. Tales fluctuaciones son tenidas en cuenta sumándole un término aleatorio de amplitud  $\eta$  al lado derecho de la ecuación de Cahn-Hilliard<sup>3</sup> 5.1. Aquí se estudia la evolución temporal del sistema en una región más general del diagrama de fase, no necesariamente cercana a ninguna línea de transición. Similar a lo obtenido en la sección anterior, se observa un ley de evolución logarítmica, con formación de dominios y frustración.

#### Características de los Patrones.

La figura 5.5 muestra típicas configuraciones de patrones a una dada profundidad de enfriamiento ( $\tau_r = 10^{-3}$ ) y diferentes amplitudes de fluctuaciones térmicas  $\eta$ . Es de notar que las fluctuaciones producen distorsiones en los dominios (dejan de ser circulares). Debido a que la forma de tales dominios puede también ser afectada por campos de tensión local, es de esperar que este grado de libertad extra permita disipar excesos de energía fácilmente. Esta distorsión

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Al modelo de Cahn-Hilliard con fluctuaciones también se lo conoce como modelo de Cahn-Hilliard-Cook [115], [116].



Figura 5.5: Patrones hexagonales a diferentes amplitudes de ruido térmico  $\eta$ .

de dominios es una diferencia fundamental con los más convencionales sistemas cristalinos de dominios rígidos [24].

Similar a lo realizado en la sección anterior, en orden de analizar la evolución hacia el equilibrio, la dinámica es estudiada identificando la posición de cada dominio en el patrón. Entonces, utilizando la triangulación de Delaunay, se obtienen los defectos, y la estructura de granos [90].

Diferente de lo observado en el estudio anterior, para sistemas cerca a la transición ordenorden y espinodal, en esta región los bordes de grano tienen interfaces agudas, con anchos típicos del orden de la constante de red. Sin embargo, también se observa que la mayoría de las disclinaciones están ligadas a los puntos triples y bordes de grano de alto ángulo. De esta forma la única diferencia fundamental es el ancho de los bordes de grano.

#### Dinámica de Ordenamiento.

En la sección anterior se observó que las fuerzas de pinning sobre bordes de grano son superadas por las tensión de línea para el caso de sistemas hexagonales que se encuentran en la región espinodal, cercanos a la transición hexagonal-esméctica.

Como en este caso los bordes de grano tienen interfaces agudas, es de esperar que las fuerzas de pinning tengan influencia en la dinámica de ordenamiento. En general se espera que el



Figura 5.6: Configuraciones de dominios vistas a través de los mapas orientacionales. Los cuadros de arriba y abajo corresponden a una amplitud de ruido de  $\eta = 0.05$  y  $\eta = 0.1$ , respectivamente. Abajo de la figura se observa la escala de colores utilizada para determinar la orientación.

movimiento de bordes de grano sea activado por fluctuaciones térmicas. A bajas amplitudes de ruido térmico las fuerzas de pinning dominan y los bordes de grano no pueden relajar. Por otro lado, a altas amplitudes de ruido térmico, la evolución de los bordes de grano es liderada por la reducción en su curvatura, produciendo que los bordes de grano se tornen rectos. La figura 5.6 muestra el efecto de la amplitud de las fluctuaciones térmicas sobre la dinámica. Las figuras 5.6-a y 5.6-b muestran la evolución temporal de un borde de grano con alta curvatura ( $Rc \sim 3a$ ) para una amplitud de ruido de  $\eta = 0,05$ . En esta figura se observa claramente que el borde de grano fluctua sin apreciable relajación en su curvatura. Por otro lado, si la amplitud del ruido térmico se incrementa a  $\eta = 0,1$  (figuras 5.6-c y 5.6-d) se observa que, liderado por curvatura, los bordes de grano escapan fácilmente de trampas locales y relajan su contorno. De esta forma, aunque presentes, las fuerzas de pinning son claramente superadas por la tensión de línea para medias/grandes fluctuaciones.



Figura 5.7: Evolución temporal de la longitud de correlación orientacional. Evolución temporal de  $\xi_6$  para diferentes valores de  $\eta$ . Los símbolos están dados por:  $\eta = 0,05$  (cuadrados),  $\eta = 0,1$  (estrallas),  $\eta = 0,13$  (círculos),  $\eta = 0,15$  (triángulos),  $\eta = 0,17$  (rombos), y ajustes logarítmicos (líneas). Inset: Relación entre la amplitud de ruido y la energía de activación  $E_a$ .

Respecto de la dinámica, Boyer y Viñals sugirieron que el ordenamiento debería ser logarítmico en el caso de que existan fuerzas de pinning [111],[112]. Por otro lado, si sólo el sistema evoluciona debido a la curvatura, es de esperar que la dinámica de ordenamiento siga una ley de la potencia. Sin embargo, por las razones consideradas en la sección anterior y discutidas más abajo, la dinámica sigue siendo lenta aún en la presencia de fluctuaciones relativamente grandes.

La figura 5.7 muestra la evolución temporal de la longitud de correlación orientacional para diferentes amplitudes de ruido. Las curvas son promediadas sobre 15 evoluciones temporales independientes. Diferente de lo observado en estudios previos en copolímeros bloque, donde las longitudes de correlación siguen una ley de la potencia [90], aquí se observa una dependencia logarítmica en el tiempo. En este estudio tambíen se encontró un comportamietno logarítmico en las longitudes de correlación calculadas a través de la función de scattering ( $\xi_s$ ), y las calculadas por medio de las densidades de defectos ( $\xi_{ds}$  y  $\xi_{dl}$ ).

Considerando a la dinámica como en la sección anterior como un proceso activado con

energía de activación Ua, la velocidad de cambio del parámetro de orden es  $\frac{d\xi}{dt} \sim exp(Ua/kT)$ . Debido a que los exesos de energía libre se localizan en los bordes de grano, se puede asumir  $Ua \sim Ea\xi$ , donde Ea es la energía libre de superficie en unidades de kT. De esta forma se tiene que a tiempos largos  $\xi \sim (1/Ea)lnt$ . En el inset de la figura 5.7 se muestra la energía de activación como función de la amplitud de ruido. Aquí nosotros encontramos que Ea sigue una ley de la potencia, decayendo como  $Ea \sim \eta^{-1,43}$ . De esta forma, a medida que aumentan las fluctuaciones térmicas, aumenta la movilidad de los defectos, y las energías de activación disminuyen.

De esta forma, para  $\eta \simeq 0$  la dinámica logarítmica lenta es consecuencia del pinning en bordes de grano. A medida que  $\eta$  se incrementa, el sistema evoluciona hacia el equilibrio impulsado por la curvatura en los bordes de grano. En estos casos las fluctuaciones permiten al sistema superar barreras locales de energía.

Este proceso es el responsable de que los bordes de grano se tornen bien rectos en la figura 5.6. Como fue predicho por Lifshitz y Safran, debido a la minimización de la energía de superficie, los bordes de grano que convergen en puntos triple pueden adquirir configuraciones con ángulos bien definidos (120° en el caso de que no exista anisotropía en la tensión de línea). Estos puntos son propensos a quedar ligados a sus posiciones locales una vez que el sistema alcanza la configuración óptima para las líneas de dislocaciones.

El pinning de los puntos triples conduce al sistema a la formación de una red de dominios metaestables que desacelera la dinámica de ordenamiento. Similar a lo encontrado en la sección anterior, aquí también se observa que puntos triples inmóbiles pueden activarse en un proceso jerárquico relacionado con la aniquilación de puntos triples vecinos. El movimiento de estos puntos triples se activa cuando las líneas de dislocaciones que convergen a los mismos adquieren configuraciones donde hay un imbalance en la fuerza neta. Se tiene que las fluctuaciones pueden acelerar este proceso. La figura 5.8 muestra la evolución de puntos triples vista a través de los mapas orientacionales. A tiempos cortos (Figure 5.8-a) se forman los puntos triples. A medida que transcurre el tiempo (figura 5.8-b-f) estos puntos fluctuan manteniendo una configuración



Figura 5.8: **Evolución temporal de un punto triple vista a través del mapa orientacional.** El punto triple indicado por el círculo fluctúa en torno a una posición fija (a-f). Una fluctuación produce un imbalance en la tensión de línea produciendo la activación del mismo (g-h).

de equilibrio local de  $\sim 120^{\circ}$ . En la figura 5.8-g hay una fluctuación que produce un imbalance en la tensión de linea que lidera la activación del movimiento del punto triple (figura 5.8-h).

## 5.4. Discusión

En este capítulo se mostró que la dinámica de ordenamiento de sistemas hexagonales 2D se ajusta en gran medida a las ideas de coarsening propuestas por Lifshitz y Safran. Es importante notar que tales teorías son de carácter general, donde la hipótesis más fuerte es que todos los defectos condensan en bordes de grano, y el estado de equilibrio está degenerado. De esta forma, tal teoría debería poder ser aplicada a una gran variedad de sistemas. Sin embargo, éste es el primer trabajo en presentar resultados que verifican tales ideas<sup>4</sup>. Interesantemente, recién en los últimos años se ha empezado a analizar la dinámica de puntos triples en sólidos cristalinos. Por mucho tiempo el fenómeno de coarsening en sólidos fue estudiado considerando el movimiento de bordes de grano. Sin embargo en los últimos años, Gottstein y colaboradores realizaron diversos estudios teóricos y experimentales, donde se muestra que la dinámica de ordenamiento puede ser fuertemente afectada por el movimiento de puntos triples, y no sólo por los bordes de

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Recientemente la ideas de coarsening de Lifshitz también han sido verificadas en modelos de Potts [117].

grano [118], [119]. Entre otros resultados, tales estudios mostraron que a bajas temperaturas la dinámica se puede alejar de la conocida ley de von-Neumann-Mullins que relaciona la variación de tamaño de un grano con el número de lados del mismo [120]:  $\frac{dS}{dt} \sim (n - 6)$ , donde n es el número de lados (si n > 6 el grano es inestable y crece, si n = 6 el grano se mantiene estable, y si n < 6 el grano es inestable y colapsa).

#### 5.5. Conclusiones.

En este capítulo se estudió de la dinámica de ordenamiento de sistemas hexagonales 2D en films delgados de copolímeros bloque y sistemas relacionados, combinando herramientas teóricas y simulaciones.

Inicialmente se consideró la dinámica de ordenamiento en una región particular del diagrama de fases, cercana a la transiciones orden-desorden y orden-orden. En esta región las interfaces de los bordes de grano tienden a ser más anchas, produciendo que las fuerzas de pinning sean superadas por la tensión de línea, con lo que el sistema evoluciona libremente sin la necesidad de incluir fluctuaciones térmicas. De esta forma, contrariamente a los estudios realizados por otros autores [102], este sistema evoluciona de una forma mucho más clara, lo que permitió verificar por primera vez las predicciones de Lifshitz y Safran respecto de la evolución hacia el equilibrio de sistemas con estados fundamentales degenerados. En general, la degeneración del estado de equilibrio produce la formación de una red de dominios que frustra el ordenamiento, produciendo una evolución temporal lenta, tal que las diferentes longitudes de correlación crecen de forma logarítmica en el tiempo.

Finalmente se consideró la dinámica de ordenamiento en una región más general del diagrama de fases, no necesariamente cercana a alguna transición. Aquí las fuerzas de pinning pueden dominar y congelar la evolución temporal del sistema. Sin embargo, para fluctuaciones térmicas suficientemente grandes, las fuerzas de pinning se ven superadas por la tensión de línea de bordes de grano, y el sistema evoluciona con las características predichas por Lifshitz y Safran.

# Capítulo 6

# Dinámica de Ordenamiento en Films Delgados en Fase Hexagonal

### 6.1. Introducción.

En los últimos años diversos trabajos mostraron que los films delgados de copolímeros bloque forman un sistema físico ideal para testear y desarrollar teorías relacionadas a la materia condensada 2D. Contrario a lo que ocurre con fundidos, en films delgados se pueden tomar imágenes del estado del sistema por distintas técnicas como TEM, SEM, AFM, y calcular distorsiones elásticas, densidades de defectos, y longitudes de correlación. Interesantemente, y a diferencia del TEM y SEM que requieren de teñidos químicos para incrementar el contraste, por medio de AFM se puede estudiar las estructuras de una forma no destructiva, con lo que se puede seguir la evolución de un único sistema y realizar una animación [22], [23].

Este conocimiento detallado del estado del sistema ha permitido realizar estudios profundos relacionados a la dinámica y equilibrio de fases condensadas 2D. Por ejemplo, films delgados de copolímeros bloque en fase hexagonal han sido utilizados para estudiar transiciones de fase mediadas por defectos (transiciones tipo Kosterlitz-Thouless). En estas teorías, inicialmente desarrolladas en el marco de superconductores y sólidos, se predice que la transición del estado sólido al liquído (*melting*) en sistemas 2D esta relacionadas a la proliferación de defectos. Inicialmente la disociación de pares de dislocaciones conduce a la formación de una fase hexática, y a mayores temperaturas la disociación de disclinaciones conduce al estado líquido. Esta teoría fue testeada para films delgados formados por copolímeros en base Poliestireno y Polivinilpiridina (PS-PVP) [33], [34], y en films formados por copolímeros en base Poliestireno y Polietileno-alt-propileno (PS-PEP) [35]. Aunque en ambos sistemas se observó una proliferación de defectos con el incremento de temperatura, los trabajos arrojaron conclusiones contradictorias, con lo que la existencia o nó de este tipo de transiciones sigue como un problema no concluido [36].

Films delgados de copolímeros bloque también han sido utilizados como un sistema modelo para estudios de la dinámia de ordenamiento de sistemas 2D. Experimentos realizados con copolímeros en base Poliestireno y Polisopreno (*PS-PI*) en fase cilíndrica revelaron que la dinámica de ordenamiento está liderada por la interacción y aniquilación de multipolos de disclinaciones, los cuales producen una ley de ordenamiento  $\xi \sim t^{1/4}$  [22], [23]. En sistemas hexagonales, experimentos realizados en films delgados de *PS-PI* mostraron que el proceso de ordenamiento está relacionado al movimiento de bordes de grano y puntos triples, los cuales se localizan en las zonas donde tres granos convergen. Como consecuencia las longitudes de correlación crecen todas con una ley de la potencia, pero con distintos exponentes [89]. Este comportamiento fue adjudicado a un mecanismo preferencial de aniquilación de bordes de grano de bajo ángulo, tal como rotación de granos [90]. Sin embargo todavía no existe una explicación convincente de este fenómeno.

En este capítulo se estudia de forma experimental la dinámica de ordenamiento de un sistema hexagonal 2D, formado por films delgados de copolímeros dibloque en base Poliestireno y Polietileno-alt-propileno (*PS-PEP*). Los experimentos fueron realizados en parte en la Universidad Nacional del Sur, y en parte en Princeton University (NJ, USA). Los resultados experimentales son comparados con los resultados teóricos obtenidos en el capítulo anterior.



Figura 6.1: **Preparación de films delgados por Spin Casting.** La figura muestra un esquema de la técnica spin casting (a) y del film delgado de copolímero que se obtiene (b).

## 6.2. Materiales y Métodos.

El copolímero en base Poliestireno y Polietileno-alt-propileno utilizado en este capítulo cuenta con peso molecular de los bloques de  $M_{PS} = 3,3kg/mol$  y  $M_{PEP} = 23,1kg/mol$ . En fundidos, según lo indican estudios de difracción de rayos X a bajo ángulo (SAXS), este copolímero tiene una fase de esferas con simetría cúbica centrada en el cuerpo [21]. Las temperaturas de transición vítrea y transición orden-desorden determinadas por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y SAXS son de  $T_g = 47^\circ$  y  $T_{ODT} = 121 \pm 1^\circ C$ , respectivamente. En films delgados el copolímero se organiza en una fase con esferas de Poliestireno ordenadas con simetría hexagonal dentro de la matríz de Polietileno-alt-propileno.

Los films delgados son preparados mediante el proceso denominado spin casting [20], [21]. En esta técnica se diluye el copolímero en un buen solvente de ambos bloques (tolueno en el caso de *PS-PEP*), y se coloca una gota de la solución sobre un sustrato de silicio. Entonces el sustrato se pone a girar mediante el spin coater, y luego de la evaporación del solvente, se obtiene un film de espesor del orden de los 30-100 nm (figura 6.1). El espesor puede ser controlado de foma precisa variando la concentración de la solución y las revoluciones del spin



Figura 6.2: **Imágenes del microscopio óptico de films delgados de copolímeros bloque.** A la izquierda se observa un film donde se encuentran indicadas las zonas sin copolímero (0-capa), con una sola capa (1-capa), y 2 capas (2-capa). En el centro de esta figura se observa una partícula depositada sobre el sustrato. A la derecha arriba se observa un esquema de las capas en films delgados. A la derecha abajo se muestra un patrón tipo arco iris, donde se observan una variedad de capas en forma de terrazas. Dada una solución las revoluciones deben ser ajustadas para obtener una capa uniforme.

coater. En este trabajo se utilizó un spin coater *Spincoat G3P-8*, ubicado en el Departamento de Física de la Universidad Nacional del Sur, y un spin coater *Headway Reserch Model CB15*, ubicado en el Princeton Institute for Complex Materials perteneciente a Princeton University.

Debido a que el bloque de PEP moja preferentemente el sustrato, luego de la evaporación del solvente se obtienen nanodominios de PS inmersos en la matriz de PEP. En general, debido a la propiedad de autoensamblado, si la cantidad de material depositado supera (o no alcanza) para formar un determinado número entero de capas, el film no tendrá un espesor bien definido, sino que se descompondrá en diversas capas en forma de terrazas, islas, y agujeros. Estas diferentes capas pueden ser observadas fácilmente por medio de un microscópio óptico. En esta tesis los films delgados fueron inspeccionados con un microscopio óptico *Nikon Eclipse LV150*, con distintos grados de aumento. La figura 6.2 muestra una foto obtenida con el microscópio óptico de un film delgado con regiones sin copolímero<sup>1</sup>, y con una y dos capas. En esta figura también se muestra un esquema de un film con islas y agujeros, y un patrón tipo arco iris, correspondiente a un film con muchas capas ordenadas en forma de terrazas. Dada

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>En realidad siempre queda una fina capa sin estructura adherida al sustrato de silicio. Esta capa se denomina *wetting layer*.

una solución, se debe optimizar el número de revoluciones del spin coater para obtener una monocapa, y reducir la cantidad de islas y agujeros en el film. La validez de esta técnica ha sido verificada mediante elipsometría [20], [21]. En este trabajo las soluciones utilizadas fueron típicamente del 1 %, mientras que las revoluciones fueron del orden de 4000 r.p.m.

Luego de la preparación de los films delgados, la inspección del sistema se realizó por medio de un microscopio *AFM* en el modo intermitente (*Tapping mode*). Se utilizó el microscopio *Dimension 3000 AFM*, conectado a una controladora *Nanoscope IIIa*, ambos de *Digital Instruments*. Las puntas utilizadas fueron *TAP300* con frecuencias de resonancia cercanas a 300khz. Los estudios de microscopía fueron realizados en el Princeton Institute for Complex Materials perteneciente a Princeton University.

En general los microscopios AFM permiten estudiar principalmente propiedades superficiales de materiales. Sin embargo, utilizando el modo Tapping se puede obtener información del estado del sistema por debajo de la superficie. En este modo la punta del microscopio oscila a una frecuencia dada, y el microscopio registra cambios en la fase de la oscilación como consecuencia de variaciones en la rigidez local de la muestra. De esta forma se pueden obtener mapas simultáneos de variaciones de altura y de variaciones en la fase. Se tiene que este modo permite obtener imágenes bien definidas sólo cuando existe un alto contraste elástico entre los bloque que forman el copolímero [20], [21]. Este es el caso del copolímero *PS-PEP*, donde *PS* es el bloque minoritario formando microdominios duros, inmersos en la matriz blanda de *PEP*. El contraste elástico se debe a que a temperatura ambiente el *PS* está por debajo de su temperatura vítrea<sup>2</sup>, mientras que el *PEP* está por sobre su temperatura vítrea ( $T_g$  del *PEP* es ~  $-59^{\circ}C$ ) formando de esta manera una matriz blanda.

La figura 6.3 muestra una típica imagen de AFM de un film delgado donde las esferas de PS forman arreglos hexagonales en la matriz de PEP.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>la temperatura vítrea es una de las propiedades fundamentales de los polímeros. A esta temperatura los movimientos de cadena son severamente amortiguados, y el polímero se torna totalmente rígido.



Figura 6.3: **Monocapa de PS-PEP.** Esta imagen en la fase obtenida por medio del AFM donde las esferas brillantes corresponden al PS y la matriz blanda más obscura es el PEP. La longitud de la barra blanca corresponde a 100nm.

En los experimentos de la dinámica de ordenamiento inicialmente se prepara el film por medio de spin casting y luego se relaja el sistema a una temperatura dada, por un determinado tiempo. Entonces se analiza el estado del sistema por microscopía y se calculan longitudes de correlación y densidades de defectos. Esta metodología esta basada en la capacidad que tienen los copolímeros de congelar su dinámica. Si se escoge a uno de los bloques con una temperatura vítrea alta, entonces se puede dejar evolucionar al sistema libremente por sobre su temperatura vítrea, congelando el ordenamiento. Una vez congelada la dinámica, el estado del sistema puede ser observado por medio del microscopio. Debido a que a temperatura ambiente uno de los bloques es vítreo, tales observaciones no producen ninguna perturbación. Luego se vuelve a subir la temperatura y se deja evolucionar al sistema, para tomar otra imagen a un tiempo posterior. De esta forma, se estudia el estado del sistema a distintos tiempos y se analiza como crecen las correlaciones espaciales en el tiempo [22], [23], [89].

Aquí también los defectos topológicos pueden ser determinados por una triangulación de *Delaunay*. Ubicada la posición de las esferas, la triangulación de Delaunay conecta esferas que son primeras vecinas, y de esta forma permite conocer el número de vecinos de cada esferas y por lo tanto los defectos. Además, esta triangulación permite obtener la orientación local de la



Figura 6.4: **Mapas orientacionales.** La figura muestra coniguraciones de dominios vistas a través del mapa orientacional para una temperatura de  $T = 65^{\circ}C$  y un tiempo de annealing de 8100 seg. Notar las fluctuaciones orientacionales. La longitud de las barras negras es de 500nm.

red hexagonal, y de esta forma los distintos dominios dentro del material.

## 6.3. Resultados.

La figura 6.4 muestra típicas estructuras policristalinas observadas a tiempos intermedioslargos (el mapa de colores que indica la orientación local de la red hexagonal es idéntico al utilizado en las figuras 5.1 y 5.6). Al comparar la estructura de dominios con las obtenidas en simulaciones en el capítulo anterior se observan grandes similaridades. En un entorno de los puntos triples los bordes de grano se ubican a  $\sim 120^{\circ}$ , con lo que no parecen existir anisotropías en la tensión de línea. Similar a lo hallado en las simulaciones, aunque en este sistema se observan algunas dislocaciones libres o pares de dislocaciones, la mayoría de las dislocaciones condensan en bordes de grano. De forma similar se observa que la gran mayoría de disclinaciones se ubican en los puntos triples. Interesantemente, el panel izquierdo de la figura 6.4 muestra una estructura de dominios como las discutidas en el capítulo anterior, hecho que hace pensar que la dinámica podría ser estudiada en el marco propuesto por Lifshitz y Safran. Estos resultados muestran que existe una increíble similaridad entre el simple modelo de Cahn-Hilliard y los films delgados de copolímeros bloque. Una de las grandes diferencias observadas en la figura 6.4 es la de las grandes fluctuaciones orientacionales. Si bien puede ser que parte de estas distorsiones no sea real, sino que se trate de fluctuaciones originadas al tomar las imagenes con el AFM, parece que este sistema tiene gran movilidad y las fluctuaciones podrían tener un rol importante en la dinámica de ordenamiento.

La figura 6.5 muestra la evolución temporal de las diferentes longitudes de correlación a dos temperaturas de annealing diferentes. Como se observa de esta figura, a  $T = 50^{\circ}$  la longitud de correlación orientacional  $\xi_6$ , y las longitudes de correlación definidas a través de las densidades de dislocaciones  $\xi_{DS}$  y disclinaciones  $\xi_{DL}$ , siguen todas una ley logarítmica (líneas negras). Por el contrario, a  $T = 65^{\circ}$ las diferentes longitudes de correlación siguen una ley de la potencia (líneas rojas), con diferentes exponentes  $\xi_6 \sim t^{0.5}$ ,  $\xi_{DS} \sim t^{0.35}$  y  $\xi_{DL} \sim t^{0.25}$ .

Este comportamiento de ley de la potencia con diferentes exponentes ha sido observado previamente, tanto en experimentos en films delgados de PS-PI [89], como en simulaciones [90]. Aunque se ha propuesto que tales diferencias podrían ser originadas por medio de mecanismos de ordenamiento alternativos, como rotación de granos [90], aún no existe una explicación convincente del fenómeno. En tales estudios experimentales también se mostró que la evolución del parámetro de orden orientacional a distintas temperaturas ( $125^{\circ}C$ ,  $140^{\circ}C$ , y  $170^{\circ}C$ ) puede ser colapsada en una única curva universal, si se toman en cuenta los cambios en la movilidad segmental de los dominios de PS (en este sistema los dominios de PS forman arreglos hexagonales dentro de la matriz de PI) [89]. En nuestro sistema no es posible obtener una única curva universal debido al cambio en la ley de evolución (de logarítmica a potencial). Esto ilustra el hecho de que debe existir algún cambio drástico (posiblemente alguna transición de fase) en los mecanismos de ordenamiento.



Figura 6.5: Evolución temporal de las longitudes de correlación. Evolución temporal de la longitud de correlación orientacional  $\xi_6$ , y de las longitudes de correlación calculadas con las densidades de dislocaciones  $\xi_{DS}$  y disclinaciones  $\xi_{DL}$ . Cuadrados rojos y círculos negros indican resultados experimentales a temperaturas de 65° y 50°, respectivamente. La líneas roja y negra son los ajustes potenciales y logarítmicos.

Leyes de ordenamiento potenciales han sido observadas previamente en sistemas donde se esperaría una dinámica lenta como la predicha por Lifshitz. Por ejemplo, aunque predicciones teóricas señalaban una dinámica lenta en el modelo de Potts [106], simulaciones Monte Carlo siempre mostraron una dinámica de ordenamiento potencial [103], [104]. Esta diferencia en la ley de evolución fue atribuida a una transición de *roughening* en los bordes de grano. Recientemente, nuevos estudios Monte Carlo han mostrado una dinámica de ordenamiento lenta para el modelo de Potts [117].

La transición de *roughening* considera la interface que separa dos fases diferentes (el típico ejemplo es el de la interface que separa un sólido del vapor). A temperaturas bajas se espera que la tensión superficial domine, y la interface sea recta. Sin embargo a temperaturas altas es posible que exista una transición, donde la interface se torne rugosa. Este tipo de transiciones han sido consideradas en diversos estudios relacionados con la forma de los bordes de grano en materiales policristalinos [121], [122]. Debido a que no existe orden en el material en torno a una interface rugosa, se espera que el movimiento de grano sea controlado por difusión, con lo que la dinámica de ordenamiento se acelere [104].

Si bien resulta difícil determinar con el presente estudio la existencia o no de una transición de roughening en los bordes de grano, sería interesante considerar este fenómeno en estudios futuros. Sin embargo, es de notar que la determinación precisa de la forma de una interface puede ser muy complicada. En general se ha observado en este sistema que muchos de los bordes de grano son de bajo ángulo, con lo que las dislocaciones se encuentran muy alejadas entre sí, y existen cambios continuos en la orientacion de los granos [90].

#### 6.4. Conclusiones.

En este capítulo se estudió experimentalmente la dinámica de ordenamiento de un sistema hexagonal formado por copolímeros bloque en base Poliestireno y Polietileno-alt-propileno. Configuraciones de defectos y dominios coinciden en gran medida con las obtenidas por medio de simulaciones, mostrando que la ecuación de Cahn-Hilliard captura la descripción básica del fenómeno de coarsening. Al estudiar la dinámica de ordenamiento en transiciones desordenorden, se determinaron leyes potenciales y logarítmicas dependiendo de la temperatura. Estos son novedosos resultados para sistemas hexagonales, donde siempre se observaron leyes de la potencia. La transición de un ordenamiento logarítmico a uno hexagonal podría estar relacionada a una transición de roughening en los bordes de grano.

# Capítulo 7

# Fases Cilíndricas sobre Sustratos con Topografía Controlada.

## 7.1. Introducción.

Tanto copolímeros bloque, como otros sistemas con la propiedad de auto-ensamblado, han venido siendo intensamente estudiados con miras de ser utilizados en diversas aplicaciones nanotecnológicas [12]-[15]. Entre las posibles aplicaciones se encuentran membranas con estructura definida, cristales fotónicos, y formación de medios para guardar información con alta densidad (discos rígidos).

Debido a que uno de los requerimientos básicos para las aplicaciones nanotecnológicas es la de obtener estructuras bien ordenadas, hasta la fecha la principal dificultad a superar es la de obtener un control preciso de morfologías y defectos. La presencia inevitable de defectos topológicos rompe tanto simetrías orientacionales como traslacionales, los cuales dificultan el control de las propiedades físicas locales del sistema. Los defectos topológicos surgen naturalmente como consecuencia de que los estados de equilibrio están degenerados (por ejemplo diferentes rotaciones de las fases tienen idéntica energía). En los últimos años se han propuesto una serie de mecanismos de control, cuyo efecto final es la eliminación de la degeneración del estado fundamental [123]. Por ejemplo se han utilizado campos eléctricos, tensión de corte, flujo elongacional, gradientes térmicos, etc [15], [123]. En estos procesos, operaciones a nivel macroscópico son desarrolladas en orden de tener un control de la microestructura.

En este capítulo se estudia de forma experimental las propiedades de films delgados de copolímeros bloque en fase cilíndrica sobre sustratos con topografía controlada. Se analiza en detalle las configuraciones de copolímeros en fase cilíndrica sobre sustratos corrugados en una dirección. En lo que sigue se muestra que existe un acoplamiento entre la orientación de los cilindros y la modulación del sustrato, que lidera a la alineación de los dominios en orientaciones bien determinadas. De esta forma se propone que sustratos con topografía controlada podrían ser utilizados como mecanismos de alineamiento alternativos.

### 7.2. Materiales y Métodos.

Los sustratos utilizados en este capítulo fueron patrones realizados sobre films de fotoresist  $UV6 \ positive \ DUV \ photoresist$ . En los fotoresist positivos las porciones expuestas a la luz se vuelven solubles al agente revelador, con lo que distintos patrones pueden ser obtenidos utilizando luz (típicamente se utiliza el ultravioleta UV) o electrones. Estas técnicas litográficas son comúnmente utilizadas para la fabricación de microelectrónica, MEMS, y distintos sustratos. Los diferentes sustratos utilizados en este capítulo fueron fabricados por el Dr. Flavio Pardo en Lucent-Alcatel (NJ, USA). La figura 7.1-a muestra una fotografía con el microscopio óptico de un patrón con una modulación en una dirección. En estos sustratos la distancia entre crestas es de 2 micrones. Como puede observarse, las técnicas litográficas producen una topografía con aristas muy agudas. En orden de relajar las aristas, y obtener sustratos con una modulación más suave, se utilizaron tratamientos térmicos y solventes. Se encontró que el fotoresist fluye a una temperatura aproximada de  $180^{\circ}C$ , con lo que distintos patrones se expusieron a esta temperatura y grado de modulación del patrón. Diferentes patrones también fueron relajados por medio del



Figura 7.1: **Sutratos con topografía controlada utilizados en este capítulo.** a) Muestra una imagen del microscopío optico de un patrón de crestas de fotoresist. El inset muestra que las aristas bien definidas de este patrón inicial. b) Sustrato relajado con solvente y con un film de copolímero depositado por spin casting.

solvente *Metoxy* - 2 - *Propanol*. En este caso el fotoresist se expone a los vapores del solvente y se deja relajar por determinado tiempo. La relajación mediante el solvente se realiza en una cámara cerrada donde el patrón formado con el fotoresist se expuso a los vapores del solvente por aproximadamente 1 minuto, a temperatura ambiente. Interesantemente, con el solvente es posible obtener un frente que atraviese el fotoresist y genere un gradiente en la modulación del sustrato, obteniéndose regiones de alta y baja curvatura en una misma muestra.

Se estudiaron films delgados de copolímeros bloque PS-PEP, con peso molecular del bloque PS de  $M_{PS} = 4.9kg/mol$ , y del bloque PEP de  $M_{PEP} = 13.2kg/mol$ . En fundidos, mediciones de SAXS indican que este copolímero se organiza en cilindros empaquetados en orden hexagonal, con una temperatura de orden-desorden de  $T_{ODT} = 144 \pm 1^{\circ}C$  [21]. En films delgados este copolímero presenta una fase columnar de cilindros acostados. La temperatura de transición vítrea del bloque PS para este copolímero está por debajo de los  $T_g < 60^{\circ}C$ .

Los films delgados sobre los substratos corrugados fueron preparados por medio de la técnica de sping casting descrita en el capítulo anterior. En este caso soluciones del copolímero fueron preparadas al 1 % en tolueno, y depositadas sobre el sustrato por medio del spin coater.
Es importante notar que el sustrato de fotoresist no debe ser soluble en tolueno, debido a que se eliminaría la topografía durante el sping casting. La figura 7.1-b muestra una imagen de microscopía electrónica (*SEM*) de un film delgado sobre un sustrato con una modulación en una única dirección. Este tipo de imágenes digitales fueron tomadas con un microscopio electrónico de barrido *JEOL 35 CF*, ubicado en el CCT-Bahía Blanca. En este caso la modulación suave del fotoresist fue obtenida por medio de vapores del solvente *Metoxy - 2 Propanol*.

Luego del sping casting los films delgados se dejan relajar con temperatura  $(T > T_g)$  para obtener configuraciones de equilibrio. Para una temperatura alta de  $120^{\circ}C$  se determinó que las configuraciones de equilibrio se obtienen para un tiempo cercano a las 3-4 horas. La inspección del sistema se realizó por medio del microscopio de fuerza atómica *Dimension 3000 AFM*, utilizando el modo Tapping y puntas *TAP300* con frecuencias de resonancia cercanas a 300khz. Con este microscopio es posible obtener simultáneamente mapas de variación de altura y fase, indicando este último la microestructura del copolímero.

### 7.3. Resultados.

La figura 7.2-a muestra un mapa de alturas de AFM de un film delgado sobre el sustrato corrugado de fotoresist. En los extremos de la figura se encuentran las crestas del sustrato. Las crestas son las regiones de mayor curvatura; en este trabajo se encontró que en estas regiones el copolímero sufre un dewetting preferencial (ver figura 7.3). Entre las crestas, la figura muestra la presencia de una región bien plana. La figura 7.2-b muestra un perfil de alturas de un corte transversal de este sustrato. De aquí se observa que la diferencia de alturas entre la parte más alta de la cresta y la región plana es de altrededor de 70nm.

La figura 7.2-c muestra un mapa de alturas de un sustrato similar con el film de copolímero depositado. En este mapa se observa claramente el dewetting del copolímero en la parte superior de la cresta. De la figura también se puede observar como el copolímero se adhiere en los costados de la cresta, y se torna plano en la región entre dos crestas consecutivas. En la parte superior



Figura 7.2: **Mapa de altura de un film sobre el sustrato corrugado.** a) Mapa de alturas donde se observan regiones de alta y baja curvatura. b) Perfil de alturas de un corte transversal. c) Mapa de alturas de un sustrato similar, donde se observa como se adhiere el copolímeros a los costados de las crestas y la presencia de dewetting en la zona de mayor curvatura. d) Mapa de la fase correspondiente al sustrato (c).

#### 7.3. Resultados.



Figura 7.3: **Configuraciones del copolímero sobre el sustrato corrugado.** Las figuras muestran mapas de variaciones de fase, donde se observa claramente la orientacion de los cilindros en forma perpendicular a la línea de dewetting. Notar la presencia de una disclinación con orientación perpendicular a la línea de dewetting (figura de la izquierda).

de esta figura se observa la presencia de dos disclinaciones ubicadas al costado de la cresta. Es interesante notar que el microscópio tiene suficiente resolución para mostrar las morfologías y defectos aún en el mapa de alturas. Los defectos y las configuraciones del copolímero pueden ser observados en mayor detalle en la figura 7.2-d, donde se muestra el mapa correspondiente a la fase. Típicamente el ancho de la zona plana es del orden de  $\sim 34a$ , donde *a* es la distancia entre cilindros (es decir que entran 34 cilíndros en esta zona). Las laderas correspondientes a los costados de las crestas son del orden de  $\sim 17a$ , y la zona con máximo radio de curvatura en la cresta (donde hay dewetting) es del orden de  $\sim 3-4a$ .

La figura 7.3 muestra dos imágenes típicas de la fase, donde se observan las configuraciones del film de copolímero sobre el sustrato corrugado, al ser relajado a  $T = 120^{\circ}C$  por 5 horas. Los



Figura 7.4: **Esquema de posibles empaquetamientos de cilindros.** a) Empaquetamiento observado en los experimentos. El bending de los cilindros produce un exceso de energía libre en el sistema. b) Empaquetamiento con cilindros rectos, sin excesos de energía libre por bending.

microdominios del copolímero corresponden a las franjas finas, con distancias entre dominios del orden de 30 nm. Las franjas gruesas que atraviesan las figuras corresponden a las crestas del sustrato, donde hay dewetting y no existe copolímero. Como resulta claro, la forma corrugada de sustrato hace que el copolímero se oriente en forma perpendicular a las crestas, formando estructuras libres de defectos, con orden orientacional y traslacional casi perfecto.

La figura 7.4-a muestra un esquema del empaquetamiento de los cilindros observados en la figura 7.3. Tal orientación particular de los cilindros es inesperada. Debido a la curvatura del sustrato, para que los cilindros se coloquen en esta dirección deben doblarse y trepar los costados de las crestas. Esta distorsión (*bend*) de los cilindros produce un exceso en la energía libre del sistema. Es de esperar que la orientación con menor energía corresponda a los cilindros orientados en la dirección de las crestas, donde todos los microdominios podrían permenecer rectos disminuyendo la energía libre, tal como se ilustra en la figura 7.4-b.

En orden de determinar la razón de por qué los microdominios se orientan en esta dirección, se realizaron diversos estudios de relajación con distintos tratamientos térmicos, y se siguió la evolución temporal del sistema. Una vez que se ha depositado el film sobre el sustrato se deja relajar al sistema por un determinado tiempo y se toman imágenes con el AFM. Tomando imágenes para distintos tiempos de relajación se puede estudiar la evolución temporal del sistema (el procedimiento es el mismo al realizado en el capítulo anterior para el estudio de la dinámica de ordenamiento en sistemas hexagonales). En este trabajo se estudió el proceso de ordenamiento a temperaturas de  $90^{\circ}C$ ,  $100^{\circ}C$  y  $120^{\circ}C$ , obteniendo imágenes cada 15 y 30 minutos.

La figura 7.5-a muestra el estado del sistema luego de depositar el film delgado por sping casting, sin ningún tipo de relajación. Aquí se observan microdominios desordenados sin ninguna orientación particular, con lo que se puede pensar que el proceso de preparación del film no es el responsable del ordenamiento preferencial de los cilindros.

La figura 7.5-b muestra el estado del sistema a tiempos intermedios, luego de relajar el film por 2 horas a  $100^{\circ}C$ . En esta figura, la región entre las líneas punteadas corresponde a la parte plana del film observada en la figura 7.3. A los costados de la figura se observan las líneas de dewetting correspondientes a dos crestas consecutivas. Las regiones entre las líneas punteadas y las zonas de dewetting corresponden a los laterales de las crestas. De la figura se puede observar que la mayoría de las disclinaciones en la región plana (entre líneas punteadas) están orientadas perpendicularmente a las líneas de dewetting. Algunas de estas disclinaciones han sido marcadas con triángulos blancos. Contrariamente, en los laterales las disclinaciones se encuentran mayormente ubicadas siguiendo la orientación de las crestas. La evolución temporal del sistema muestra que en las regiones planas las disclinaciones se mueven preferentemente de forma perpendicular a las crestas, produciendo el ordenamieto preferencial de los cilindos en esta dirección. Por el contrario, en los laterales de las crestas las disclinaciones se mueven siguiendo la línea de dewetting, produciendo un ordenamiento preferencial de los cilindros en esta dirección.

Como consecuencia de este movimiento particular de disclinaciones, a tiempos más largos se obtiene un patrón con dos orientaciones perpendiculares, donde el borde de grano se encuentra justo donde se inician los laterales de las crestas. La figura 7.6 muestra una imagen del estado del sistema a estos tiempos, y un esquema que muestra el empaquetamiento de los cilindros.

En general, que el mecanismo de ordenamiento de copolímeros en fase cilíndrica este relacionado con el movimiento de disclinaciones es un resultado esperado. Para sistemas planos estudios experimentales mostraron que el mecanismo de ordenamiento está relacionado con la



Figura 7.5: **Evolución del sistema a tiempos cortos.** a) Estado del sistema sin ningún proceso de relajación. b) Estado del sistema a tiempos intermedios, donde se observa la orientación preferencial de las disclinaciones en regiones planas (triángulos) y en el costado de la cresta (círculos). Las líneas de trazo indican el comienzo de las crestas (entre las líneas de trazo se encuentra la zona plana del sustrato).



Figura 7.6: **Estado del sistema a tiempos intermedios.** La figura muestra una imagen, donde se observan las dos orientaciones de los cilindros. El inset muestra un esquema del empaque-tamiento de los cilindros a estos tiempos.

interacción y aniquilación de multipolos (principalmente cuadrupolos) de disclinaciones.

En este caso la evolución del sistema muestra que las disclinaciones provenientes de la parte plana invaden los laterales de las crestas, produciendo la inclinación de los cilindros, y finalmente su re-orientación. Imágenes típicas de este proceso se muestran en la figuras 7.7.

Finalmense se obtiene un patrón con los cilindros totalmente alineados en forma perpendicular a la cresta, tal como lo muestra la figura 7.3. Es interesante notar que para sustratos con crestas elevadas se observó que las disclinaciones pueden quedar atrapadas en el borde de la región plana, sin poder trepar los laterales de las crestas, produciendo que el sistema quede en un estado con regiones donde los cilindros están bien rectos, y regiones donde los cilindros están ondulados, tal como se observa en las partes superiores de la figura 7.7.

Aunque por medio de este estudio de relajación se pudo establecer claramente que el movimiento de disclinaciones con orientaciones particulares causa el ordenamiento preferencial, aún es difícil establecer el origen de las fuerzas que impulsan el movimiento de disclinaciones (conocido como *driving force*).



Figura 7.7: **Configuraciones de disclinaciones a tiempos largos.** Las imágenes muestran estados típicos del sistema a tiempos largos. Se observa como las disclinaciones producen la ondulación de los cilindros en los costados de las crestas. Notar que en un entorno de las líneas de dewetting los cilindros se ordenan de forma perpendicular.

Un mecanismo similar de alineamiento en sustratos modulados en una dirección también fue observado en otros copolímeros bloque. En tal caso, el ordenamiento perpendicular a las crestas fue adjudicado a fuerzas capilares [124], [125]. Según los autores del estudio, fuerzas capilares surgen para mantener al film uniforme, produciendo un flujo en la dirección perpendicular a las crestas, lo que origina el ordenamiento perpendicular de los cilindros.

En este caso parece que el flujo no fuera el responsable del ordenamiento. De ser así, se esperaría que el sistema se ordene uniformemente, y no sólo por el movimiento preferencial de las disclinaciones. Por otro lado se observa que en las regiones con curvatura, donde el flujo debería ser mayor, la orientación de los cilindros sigue a las crestas. Sin embargo en la figuras 7.5-b y 7.7 se observa que en un entorno de la línea de dewetting existe un ordenamiento perpendicular de los cilindros. Es muy probable que en está región el dewetting y las fuerzas capilares sean las causas de tales configuraciones locales.

En este sistema parece que las disclinaciones interactúan fuertemente con los bordes, y ésta es la interacción que causa el ordenamiento. El borde entre la región plana y el costado de la cresta funciona como un sumidero de defectos, donde es fácil eliminar disclinaciones y dislocaciones. Esto origina el movimiento de las disclinaciones en las regiones planas. En los costados de las crestas, lo dominios se alinean siguiendo el empaquetamineto esperado. Sin embargo, existe una competencia entre el empaquetamiento perpendicular de la zona plana y el empaquetamiento paralelo de la zona curva, tal que para sustratos no demasiado curvos, el empaquetamineto perpendicular invade al paralelo produciendo la alineación total de los cilindros de forma perpendicular a la línea de la cresta. Es interesante notar que éste es un efecto dinámico, ya que las configuraciones observadas en la figura 7.3 no son las de menor energía, sino que son sólo dinámicamente estables.

## 7.4. Conclusiones.

En este capítulo se analizaron las configuraciones de films delgados de copolímeros en fase cilíndrica sobre sustratos con topografía controlada. La topografía lidera el alineamiento de los cilindros produciendo grandes regiones libres de defectos. El estudio de la evolución temporal del sistema muestra que el ordenamiento de la fase es liderado por el movimiento de disclinaciones. Contrario a lo que se observa en sustratos planos, aquí las disclinaciones interactúan fuertemente con los bordes del sistema, más que consigo mismas. Esta interacción y movimiento de disclinaciones conduce al alineamiento de los cilindros de forma perpendicular a las crestas. Aunque éste no es el estado de menor energía, es dinámicamente estable y reproducible en todos los ensayos realizados. Estos resultados muestran que sustratos con topografía controlada podrían ser utilizados para controlar las orientaciones de dominios en fases columnares.

# Capítulo 8

# Dinámica de Ordenamiento de Fases Esmécticas 2D sobre Sustratos Curvos

# 8.1. Introducción.

En la naturaleza existen una variedad de sistemas físicos que describen fases con simetría esméctica, entre ellos se encuentran celdas de convección en fluidos (Rayleigh-Bénard o Marangoni), patrones de Turing, ferrofluidos y ferroeléctricos, y copolímeros bloque 2D con cadenas simétricas [31], [32].

Características de equilibrio y no-equilibrio de fases esmécticas 2D han sido estudiadas intensivamente en las últimas tres décadas. En estos sistemas el foco de atención han sido los defectos topológicos y su relación con transiciones de fases y los mecanismos de ordenamiento (transiciones de fase mediadas por defectos y coarsening) [25].

Como se discutió a lo largo de esta tesis, en los últimos años, el estudio de fases autoensambladas también ha sido motivado por las aplicaciones de estos sistemas a la nanotecnología [12]-[15]. Sin embargo, como hemos visto, una de las principales dificultades asociadas a estos sistemas es el poco control que se tiene sobre los defectos topológicos, los cuales rompen simetrías traslacionales y orientacionales [22]. Para fases esmécticas 2D fue mostrado que las longitudes de correlación crecen lentamente con el tiempo de annealing durante tratamientos térmicos, siendo el mecanismo fundamental de ordenamiento la aniquilación de multipolos de disclinaciones [22], [23]. Debido a que la mayoría de las aplicaciones requieren esructuras con orden de largo alcance, diferentes estrategias han sido desarrolladas para eliminar defectos y obtener patrones bien ordenados [123].

En este capítulo se explora teóricamente la posibilidad de utilizar sustratos con curvatura variable para controlar defectos y morfologías en fases moduladas.

## 8.2. Curvatura.

Por simplicidad en este capítulo consideraremos sustratos cuya superficie pueda ser parametrizada de la forma  $\mathbf{R} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + f(x, y)\mathbf{k}$ , con **i**, **j**, **k** los vectores base en coordenadas cartesianas. Esta es la denominada parametrización de Monge de superficies.

Similar a lo que ocurre para las curvas, la forma de estudiar la geometría de superficies es a través del plano tangente, y como cambia este plano punto a punto en la superficie. En cualquier punto de la superficie todo vector tangente puede ser escrito como una combinación lineal de los vectores base  $\mathbf{R}_x = \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial x}$  y  $\mathbf{R}_y = \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial y}$ . De esta forma, el normal al plano tangente puede ser obtenido como  $\mathbf{N} = \frac{\mathbf{R}_x \times \mathbf{R}_y}{|\mathbf{R}_x \times \mathbf{R}_y|}$ , con × el producto vectorial.

Para superficies hay que adaptar el concepto de curvatura. Para las curvas en el espacio la curvatura es una medida de como la curva se aleja de su vector tangente. Una forma de inspeccionar la geometría de la superficie sería ver como cambia el normal en alguna dirección representada por un vector tangente **v**. Entonces se puede considerar la curva obtenida por la intersección de un plano que contenga al normal **N** y a la dirección **v**, con la superficie. La figura 8.1 muestra un esquema de esta curva, comunmente conocida como una sección normal. La curvatura de esta curva se denomina curvatura normal  $\kappa$ , y el radio de curvatura puede ser expresado como  $r = 1/\kappa$ . Si  $\kappa < 0$  significa que en un entorno del punto la superficie tiende a alejarse al normal en tal dirección (por ejemplo en una esfera en cada punto la superficie tiende



Figura 8.1: **Esquema de una sección normal.** La curva roja indica la sección nirmal obtenida a lo largo de **v**. En esta dirección la superficie se aleja del normal, con lo que la curvatura normal es negativa.

a alejarse del normal), si  $\kappa > 0$  significa que la superficie se acerca, y si  $\kappa = 0$  la superficie se mantiene constante respecto de su normal. Es claro que a medida que se cambia **v** se obtienen distintas secciones normales y distintas curvaturas normales. Sin embargo, existen las denominadas direcciones principales **v**<sub>1</sub>, **v**<sub>2</sub>, para las cuales la curvatura normal toma valores extremos  $\kappa_1$ ,  $\kappa_2$ . En términos de las direcciones principales la curvatura de cualquier sección normal **v** puede ser escrita como función de las curvaturas principales  $\kappa = \cos^2(\theta)\kappa_1 + \sin^2(\theta)\kappa_2$ , donde  $\mathbf{v} = \cos(\theta)\mathbf{v}_1 + \sin(\theta)\mathbf{v}_2$ . Entonces se definen las curvaturas Media y Gaussiana de la superficie como  $H = (\kappa_1 + \kappa_2)/2$  y  $K = \kappa_1 \kappa_2^{-1}$ .

Estas curvaturas caracterizan completamente la geometría de superficies en el espacio. Por ejemplo en puntos donde H y K son nulos la superficie lucirá localmente como un plano, si H = 0 y K < 0 la superficie será localmente como un punto silla, y si  $H \neq 0$  y K > 0 la superficie será localmente como una esfera. Para superficies con parametrización de Monge se

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Formalmente se puede estudiar la geometría de la superficie a partir del operador de forma (*shape operator*), que mide las variaciones del normal en distintas direcciones tangentes. Los autovectores y autovalores de este operador definen las direcciones y curvaturas principales. La curvatura Media y Gaussiana están dadas por los invariantes del operador, dados por la traza y el determinante. En esta breve introducción se sigue el libro de Hilbert [126], estudios más extendidos pueden ser hallados en [127], [128]

puede mostrar que estas curvaturas se expresan como:

$$H = \frac{f_{xx}(1+f_y^2) + f_{yy}(1+f_x^2) - 2f_{xy}f_xf_y}{2(1+f_x^2+f_y^2)^{3/2}}$$
(8.1)

$$K = \frac{f_{xx}f_{yy} - f_{xy}^2}{(1 + f_x^2 + f_y^2)^2}$$
(8.2)

En este capítulo se consideran fenómenos físicos 2D sobre superficies, con lo que es de esperar que la curvatura cumpla un rol fundamental. Sin embargo para estos fenómenos la única magnitud relevante es la curvatura Gaussiana. Ésta es la medida fundamental de lo que se denomina geometría intrínseca, la cual está relacionada a las cantidades geométricas que podrían medir observadores restringidos a permanecer en la superficie. La curvatura Gaussiana depende únicamente de la métrica  $g_{xy} = \mathbf{R}_x \cdot \mathbf{R}_y$ , y de esta forma de las distancias medidas sobre la superficie. Contrariamente, la curvatura media no está relacionada con la geometría intrínseca, sino con la figura o forma de la superficie inmersa en el espacio 3D. De esta forma toda superficie vendrá caracterizada por una geometría intrínseca y una forma o figura dentro del espacio. Como un ejemplo se puede comentar lo que ocurre en un cilindro. Como éste tiene K = 0 su geometría intrínseca es identica a la del plano, con lo que observadores restringidos a permanecer sobre la superficie no podrían revelar si están sobre un cilindro o un plano.

En otros fenómenos no extrictamente 2D la cuvatura Media tiene un rol fundamental. Por ejemplo en configuraciones de burbujas, las cuales son obtenidas a minimizar las interfaces, y entonces la curvatura media [129].

## 8.3. Fases esmécticas sobre sustratos curvos.

Recientemente ha surgido mucho interés en el estudio de fases moduladas 2D sobre sustratos no planos [132]-[140]. Una de las diferencias fundamentales con sistemas planos, es que en fases moduladas 2D con curvatura la naturaleza de los defectos topológicos es completamente



Figura 8.2: Características de fases esmécticas. a) Sobre sustratos planos la fase esta caracterizada por un vector director **m**. El estado de equilibrio viene dado por un campo **m** paralelo en cualquier dirección. b) Sobre sustratos curvos la noción de paralelismo depende del camino del transporte paralelo. Cuando un vector inicialmente ubicado en A es transportado paralelamente hasta C, se obtienen vectores distintos, dependiendo si se sigue la trayectoria A - C (vector rojo), o la trayectoria A - B - C (vector azul).

diferente. La curvatura del sustrato puede imponer un requerimiento topológico (teorema de Gauss-Bonnet) que genere la existencia de defectos en el estado fundamental del sistema.

En sistemas planos, fases esmécticas pueden ser caracterizadas localmente por su campo normal **m**, denominado director (figura 8.2-a). Las configuraciones de equilibrio estarán dadas por las distorsiones mínimas a este director, con lo que en general el estado de equilibrio estará dado por un campo paralelo a sí mismo a lo largo y ancho del sistema. Como en general las distintas orientaciones son equivalentes, el estado de equilibrio tendrá una degeneración continua.

Sobre superficies, las fases esmécticas también pueden ser localmente caracterizadas por un vector normal  $\mathbf{m}$ , el cual será un vector tangente a la superficie. Es de esperar que la fase también tienda a minimizar las distorsiones en  $\mathbf{m}$ , con lo que se espera que sea un campo *paralelo*. Sin embargo, la noción de paralelismo sobre superficies no es trivial, con lo que deben extenderse las nociones intuitivas del plano<sup>2</sup> [127]. En el plano dos vectores son paralelos si al trasladar

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Formalmente en cada punto de la superficie se define el espacio tangente, que es un espacio vectorial cuyos elementos son los vectores tangentes. Como dos puntos de la superficie tienen espacios tangentes distintos, en-

el uno hacia el otro éstos tienen la misma orientación. Para comparar dos vectores ubicados en dos puntos diferentes de la superficie, se debería ser capaz de trasladar el uno hacia el otro, lo que se conoce como *transporte paralelo*. En superficies, el transporte paralelo de un vector a lo largo de una curva está dado por una sucesión de traslaciones infinitesimal del vector paralelo a sí mismo. Sin embargo, contrario a lo que ocurre en el plano, ahora el paralelismo dependerá del camino que se elija para realizar el transporte paralelo. Como un ejemplo se puede considerar lo que ocurre para el caso de una esfera. La figura 8.2-b muestra un vector tangente ubicado en un punto A de la superficie de la esfera. Entonces se pretende trasladar paralelamente este vector hasta otro punto C. Una forma de hacerlo es a través del camino rojo A - C, con lo que se obtiene el vector paralelo rojo. Otra forma de hacerlo es a través del camino compuesto azul A - B - C, obteniéndose el vector paralelo azul.

Como resulta claro, los vectores paralelos obtenidos a lo largo de estos caminos distintos no son paralelos entre sí, sino que difieren en una orientación  $\alpha$ .

Este efecto se debe a la curvatura de la esfera. En general, el ángulo de desviación entre estos dos vectores estará relacionado con la curvatura de la superficie a través del *Teorema egregium* de Gauss, que dice que la rotación de los vectores a lo largo de una curva cerrada será igual a la integral de la curvatura Gaussiana sobre la superficie encerrada. De esta forma, la curvatura del sustrato puede ser un origen de frustración para obtener una fase esméctica totalmente alineada.

Sobre superficies cerradas, la geometría está relacionada con la topología a través del teorema de Gauss-Bonnet, que relaciona la integral de la curvatura Gaussiana con el número pde agujeros en la superficie (*genus*):  $\int d\mathbf{r}^2 \sqrt{g}K = 4\pi(1-p)$ , donde g es el determinante de la métrica de la superficie. Este teorema pone severas restricciones a los campos vectoriales que pueden obtenerse sobre superficies cerradas. A todo campo vectorial se le puede asignar un índice  $n_I$ , relacionado a las singularidades (defectos) del campo [130],[131]. La figura 8.3 muestra algunos campos planos con los índices correspondientes. Sobre superficies cerradas el teorema de Gauss-Bonnet implica que  $\int d\mathbf{r}^2 \sqrt{g}K = 2\pi \sum_I n_I$ , relacionando a la geometría

tonces los vectores tangente son entidades completamente diferentes. De esta forma se debe encontrar la forma de compararlos. Esto se realiza con el transporte paralelo y la conexión que se utiliza.



Figura 8.3: **Indices típicos en campos vectoriales.** La figura muestra patrones esmécticos y defectos con sus campos directores e índices asociados.

y topología con las singularidades del campo [130]. Por ejemplo para esferas se tiene que  $\int d\mathbf{r}^2 \sqrt{g}K = 4\pi$ , con lo que campos vectoriales sobre esferas tendrán que tener un índice de +2. Como otro ejemplo se puede considerar el caso del toro. Debido a que esta superficie tiene un único agujero, el teorema de Gauss-Bonnet asegura que la integral de la curvatura Gaussiana se anula, con lo que la topología no requiere defectos para formar las texturas esmécticas.

Es de notar que la geometría impone sólo restricciones al índice total del campo vectorial. Las configuraciones de equilibrio vendrán dadas por restricciones de carácter energético particulares a cada sistema físico.

# 8.4. Estado del Arte.

Desde las primeras ideas, muchos de los estudios han considerado las configuraciones de equilibrio de fases esmécticas sobre la superficie de esferas. Utilizando la energía libre de Frank en la aproximación de una constante, Lubensky y Prost mostraron que en fases nemáticas y esmécticas sobre esferas, el estado fundamental está dado por cuatro disclinaciones +1/2 localizadas en los vértices de un tetraedro (denominada configuración de baseball) [132]. Interesantemente, las cuatro disclinaciones 1/2 tienen menor energía que la topológicamente equivalente configuración de dos disclinaciones de índice +1, ubicadas en los polos de la esfera. Recientemente fue sugerido que ésta configuración particular podría ser utilizada para localizar distintos grupos funcionales en los núcleos de los defectos y obtener esferas tetravalentes [141].



Figura 8.4: **Configuración de equilibrio de fases esmécticas sobre esferas.** La figura muestra la configuración tipo baseball o bola de tenis de fases esmécticas sobre esferas. Esta configuración esta formada por cuatro disclinaciones +1/2 ubicadas en los vértices de un tetraedro que suman una carga topológica total de +2. [Figura tomada de la referencia [143], con el permiso de ©Americal Physical Society (2008)]

Utilizando esta idea se cubrieron nanopartículas metálicas con capas autoensambladas y se funcionalizaron los núcleos de los defectos, obteniendose esferas divalentes cuales formaron arreglos lineales de nanopartículas metálicas [142].

Recientemente se mostró que para fases nemáticas de distintas constantes de Frank, las cuatro disclinaciones +1/2 siguen siendo estables, aunque la configuración de baseball puede deformarse.

En el caso de fases esmécticas sobre esferas, configuraciones de defectos tales como hedgehog, espirales y cuasi-baseball, han sido identificadas [133], y recientemente observadas en cálculos autoconsistentes de copolímeros bloque de fase lamelar [134].

# 8.5. Dinámica de fases esmécticas sobre sustratos sinusoidales.

En este capítulo se considera la formación y cinética de ordenamiento de fases esmécticas 2D depositadas sobre sustratos sinusoidales mediante un modelo de Cahn-Hillard generalizado. El principal resultado obtenido aquí es que la curvatura Gaussiana variable del sustrato podría ser utilizada para controlar microdominios y defectos topológicos en copolímeros bloque y sistemas similares, con posibles aplicaciones a la nanotecnología [15], [123]. Aunque en nuestro sistema no hay necesidad de defectos topológicos en el estado de equilibrio (la integral de la

curvatura Gaussiana se anula), debido a que la energía de un estado libre de defectos crece a medida que la curvatura intrínseca es incrementada, es de esperar que el sistema relaje la energía libre ubicando defectos topológicos en determinados sitios del sustrato [132].

#### 8.5.1. Modelo.

Aquí se modela la formación de una fase esméctica sobre el sustrato curvo a través de una generalización del modelo de Otha-Kawasaki (ver sección capítulo 2) [31], [38]:

$$F = \int d^2 r \sqrt{g} \left[ U(\psi) + \frac{D}{2} g^{\alpha\beta} \partial_{\alpha} \psi(\mathbf{r}) \partial_{\beta} \psi(\mathbf{r}) \right] - \frac{b}{2} \int \int d^2 r \, d^2 r' \sqrt{g} \sqrt{g'} G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \, \psi(\mathbf{r}) \, \psi(\mathbf{r}'),$$
(8.3)

donde  $\psi$  es el parámetro de orden relacionado a las fluctuaciones en densidad,  $U(\psi) = -\frac{\tau}{2}\psi^2 + \frac{u}{4}\psi^4$  es la energía libre local (con forma de doble pozo) que lidera la formación de la fase esméctica, D es una penalización para formar interfaces, g es el determinante de la métrica  $g_{\alpha\beta}$  del sustrato curvo, y  $G(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$  es una función de Green asociada a las interacciones estabilizantes de largo alcance. La dinámica del sistema es estudiada a través de la ecuación de Cahn-Hilliard-Cook:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = M \nabla_{LB}^2 \{ \frac{\delta F}{\delta \psi} \} + \eta(\mathbf{r}, t), \tag{8.4}$$

donde M es un coeficiente de movilidad,  $\eta$  es la amplitud de las fluctuaciones térmicas [90], y  $\nabla_{LB}^2 = \frac{1}{\sqrt{g}} \frac{\partial}{\partial x^{\alpha}} (\sqrt{g} g^{\alpha\beta} \frac{\partial}{\partial x^{\beta}})$  es el operador de Laplace-Beltrami, el cual se reduce al Laplaciano para el caso de sistemas planos [127].

Al reemplar la energía libre de Ohta-Kawasaki en la ecuación de Cahn-Hilliard-Cook se obtiene una ecuación a derivadas parciales para la evolución del sistema:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = M \nabla_{LB}^2 (f(\psi) + D \nabla_{LB}^2 \psi) - b\psi + \eta(\mathbf{r}, t), \qquad (8.5)$$

donde  $f(\psi) = -\tau \psi + u\psi^3$ .

La ecuación 8.5 conduce a la formación de fases esmécticas por descomposición espinodal para  $\tau > \tau_s$ , donde la temperatura espinodal ésta dada por  $\tau_s = 2\sqrt{Db}$ .

Es interesante notar que en la ecuación 8.5 toda la información geométrica de la superficie es dada a través del operador de Laplace-Beltami  $\nabla_{LB}^2$ . Este operador sólo depende de la geometría *intrínseca* de la superficie, y no está relacionado con la geometría extrínseca. De esta forma, mediante este modelo sólo se podrán estudiar fenómenos 2D que dependieran sólo de la curvatura Gaussiana. Además, los resultados obtenidos con este modelo pueden ser aplicados a distintas superficies de igual curvatura Gaussiana (superficies isométricas) [127], [128].

En un trabajo publicado recientemente se estudió el efecto de la geometría intrínseca y extrínseca para el caso fases columnares delgadas depositadas sobre sustratos con curvatura [135]. Este tipo de sistemas es similar al estudiado en el capítulo anterior. En tal trabajo se demostró que para restringir a los cilindros a permanecer ligados a la superficie, se debe aplicar una deformación (*bending*) sobre los mismos. Esta deformación produce un incremento en la energía libre del sistema, tal que los cilindros se ubican de forma de reducir estas distorsiones, con lo que las configuraciones de la fase estarán influenciadas tanto por la geometría intrínseca, como por la forma del sustrato en el espacio.

En este capítulo se resuelve numéricamente la ecuación 8.5 sobre una superficie sinusoidal, utilizando un método de diferencias finitas *forward* en el tiempo y centrado en el espacio, sobre una grilla de 512 x 512. La dinámica es estudiada para un sustrato sinusoidal de simetría cuadrada descrito por:  $\mathbf{R} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + f(x, y)\mathbf{k}$ , con  $f(x, y) = Asin(2\pi/L)sin(2\pi/L)$ . Aquí  $\mathbf{i}$ ,  $\mathbf{j}$ ,  $\mathbf{k}$  son los vectores base en coordenadas cartesianas,  $L \sim 40/k0$ ,  $A \sim 20/k0$ , y  $k0 \sim (b/D)^{1/4}$  es el vector de onda local (ver figura 8.5). De esta forma la deformación del substrato es  $A 2\pi/L \sim \pi$ [140]. En orden de estudiar la relajación de un estado inicialmente homogéneo enfriado rápidamente dentro de la región espinodal, nosotros resolvemos la ecuación con parametros apropiados ( $\tau = 0,3$ , u = 0,38, D = 0,01, M = 3, b = 0,01, y  $\eta = 0,15$ ), comenzando de una distribución aleatoria de fluctuaciones.

#### 8.5.2. Dinámica de Relajación.

Las figuras 8.5-a-8.5-b muestran la dinámica de formación de la fase esméctica en un sistema ubicado en la región inestable ( $\tau \sim 1.5\tau_s$ ). La figura 8.5-a muestra la configuración del sistema a tiempos cortos. Como consecuencia de las interacciones que compiten (repulsivas y atractivas de corto y largo alcance, respectivamente), se observa una rápida selectividad de modos, de forma que el sistema muestra una longitud característica definida a tiempos cortos. Sin embargo, diferente de los patrones observados en sistemas planos, donde los dominios a tiempos cortos no tienen orientaciones definidas, aquí la curvatura del sustrato induce el ordenamiento preferencial de los dominios, los cuales se alinean a lo largo de las paralelas de la superficie (z = constante). Aunque la orientación de los dominios está relativamente bien definida a tiempos cortos, existe poca conectividad y una alta densidad de defectos ubicados uniformemente a través del sustrato.

Similar a lo que ocurre en sistemas planos, a medida que transcurre el tiempo el grado de orden aumenta liderado por un incremento en la conectividad y la aniquilación de dislocaciones y multipolos de disclinaciones +1/2 [22], [23]. La etapa intermedia del proceso de ordenamiento claramente muestra el acoplamiento entre la curvatura del sustrato y la orientación local de la fase. En las figuras 8.5-b-8.5-c se muestran unas pocas líneas geodésicas que marcan la relación entre la orientación de la fase y la geometría. Aquí se encontró que en orden de minimizar la energía libre compresional (y mantener el k del patrón constante), existe una tendencia de los vectores normales a seguir líneas geodésicas. Esto está en acuerdo con recientes predicciones teóricas, obtenidas para fases columnares sobre sustratos curvos [135]. Sin embargo, efectos de empaquetamiento pueden ser importantes en la determinación de las distribuciones de defectos topológicos [134]. Estos efectos de empaquetamiento pueden ser observados en la figura 8.5b), donde la energía libre en regiones planas es relajada vía la disociación (*unbinding*) de dislocaciones. Por otro lado, debería remarcarse el hecho de que sólo existe una tendencia de los normales a seguir las líneas geodésicas. Como por sobre cada punto de la superficie pasan infinitas geodésicas, la selectividad de modos por sí misma no puede generar orden de largo



Figura 8.5: **Formación de la fase esméctica.** Proceso de formación de la fase esméctica a diferentes etapas: a) temprana, b) intermedia and c) tiempos largos. Las líneas rojas indican geodésicas representativas y las flechas el campo normal a la fase.



Figura 8.6: **Dinámica de relajación.** número de dislocaciones Nd (círculos) y parámetro de orden orientacional S (cuadrados) como función del tiempo. Las líneas corresponden a ajustes con leyes de la potencia y logarítmica, respectivamente. Inset: S vs. Nd (simbolos) y ajuste lineal para la etapa de relajación a tiempos largos.

alcance.

La figura 8.6 muestra la evolución temporal del número de dislocaciones Nd. A tiempos cortos Nd decrece fundamentalmente por el incremento en la conectividad entre dominios. A tiempos intermedios la aniquilación de dislocaciones está dada por los mecanismos de *glide* y *climb*<sup>3</sup>. En este trabajo se determinó que el número de dislocaciones decrece como  $Nd \sim t^{-0.33}$ . Esta ley de ordenamiento es similar a la que se observan en sustratos planos [22], [23].

En orden de enfatizar la relación entre defectos topológicos y curvatura, en las figuras 8.7-a y 8.7-b se muestra una superposición de la proyección X - Y de la curvatura Gaussiana del sustrato, con el patrón esméctico. La curvatura Gaussiana K, definida como el producto de las dos curvaturas principales, es la curvatura intrínseca del sustrato [127]. Ésta es positiva en crestas y valles, negativa en puntos silla, y cero en regiones planas (8.7-c).

De esta figura se observa fácilmente que los núcleos de la mayoría de las disclinaciones

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Estos son los mecanismos de difusión clásicos en dislocaciones



Figura 8.7: Acoplamiento entre defectos topológicos y curvatura local. a)-b) superposición de la curvatura Gaussiana del sustrato con patrones típicos observados a tiempos largos. En la figura b) se indica la posición de alguna de las disclinaciones. c) Vista 3D de la curvatura gaussiana del sustrato (código de colores abajo). d)- e) Esquema ilustrando los arreglos de pares de disclinaciones negativas observadas aquí.

están localizados en zonas de alta curvatura, indicando un fuerte acoplamiento entre defectos topológicos y geometría. También es claro que las disclinaciones positivas (negativas) están localizadas en zonas de curvatura positiva (negativa). Esta ubicación preferencial de las disclinaciones acorde al signo de la curvatura local, está en acuerdo con predicciones teóricas de propiedades de equilibrio de cristales líquidos sobre sustratos con curvatura [136]. Las dislocaciones se encuentran con orientaciones preferenciales, principalmente debido a la alta selectividad de modos del sistema.

En las regiones de mayor curvatura se observan arreglos de disclinaciones raramente hallados en sistemas planos [32], [22]. Mientras que sobre sistemas planos pares de disclinaciones +1/2 del mismo signo se repelen, en sustratos curvos este tipo de configuración es estabilizada por la curvatura del sustrato. En la geometría considerada aquí se observa que la distancia entre las disclinaciones ubicadas en zonas de alta curvatura es del orden de  $\sim 3/k0$ . Esta distancia debería ser fuertemente afectada por la curvatura y efectos de empaquetamiento, tal que es de esperar que existan transiciones *binding-unbinding* para otras curvaturas. Diferente de lo que se viene observando en fases cristalinas sobre sustratos curvos, donde la energía libre puede ser reducida por bordes de grano de alto ángulo (denominados *scars*), aquí se observa que la distancia entre disclinaciones puede cambiar de forma de apantallar la curvatura y reducir distorsiones elásticas.

Es de notar que los pares de disclinaciones -1/2 localizadas en los puntos silla pueden ser ubicados en dos configuraciones diferentes de baja energía. Se esperaría que estas configuraciones sean igualmente energéticas en la ausencia de interacciones de largo alcance. Sin embargo las figuras 8.7-a y 8.7-b muestran que la orientacion de los pares de disclinaciones -1/2 no se distribuye aleatoriamente en estas configuraciones de baja energía. Aquí se encontró que los cuatro pares son localizados de forma paralela o perpendicular a las líneas geodésicas que conectan crestas o valles vecinos (comparar la distribución de los pares de disclinaciones en las figuras 8.7-a y 8.7-b, con los esquemas 8.7-c y 8.7-d). Aunque también se observa el unbinding de disclinaciones +1/2 en estas figuras, es más difícil establecer la correlación entre la orientación local del par con la geometría; a menudo se observa que el par puede tener tres orientaciones preferenciales posibles, siendo estas horizontal, vertical, o en la orientación de una de las diagonales.

En este trabajo también se consideraron otras superficies sinusoidales, con menores simetrías que la cuadrada. La figura 8.8 muestra una superposición entre la curvatura Gaussiana del sustrato y la configuración de la fase esméctica a tiempos largos, obtenida a través de simulaciones para un sinusoide sin simetría. Similar a lo obtenido para el sustrato sinusoidal de simetría cuadrada, aquí también se encuentra una localización preferencial de disclinaciones acorde a la curvatura Gaussiana local. Además, también hay una tendencia de los vectores normales a los dominios a seguir líneas geodésicas.

Como se observa claramente de las figuras 8.5 y 8.8, el fuerte acoplamiento entre defectos y geometría lidera la auto-organización del patrón en orden de minimizar la energía elástica del sistema, obteniéndose texturas muy particulares dependiendo de la geometría del sustrato. Este



Figura 8.8: Fase esméctica sobre una superficie sinusoidal sin simetría definida. a) Muestra una vista 3D de una superposición de la curvatura Gaussiana del substrato con la fase esméctica. Algunas geodésicas representativas estan dibujadas con líneas negras. b) Proyección de la misma figura sobre el plano X - Y. A la derecha se observa el código de colores utilizado para indicar la curvatura.

tipo de resultados indican que sustratos curvos podrían ser utilizados para obtener determinadas texturas esmécticas en films delgados de copolímeros bloque.

La descripción de fases esmécticas puede ser dada en distinto grado de detalle (lo mismo ocurre para otras fases como la hexagonal). La energía libre de Otha-Kawasaki tiene todo el detalle de las fluctuaciones de densidad, y por lo tanto demasiada información para intentar un estudio analítico. Una energía libre con menos detalles, donde lo único que se utiliza es la simetría de la fase, es la denominada energía libre de Frank  $F_F$ . Para sistemas 2D sin curvatura, esta energía libre toma la conocida forma:  $F_F = \int d\mathbf{r}^2 K_s (\nabla \cdot \mathbf{m}) + K_b (\nabla \times \mathbf{m})$ , donde  $\mathbf{m}$  es el vector normal a la fase, y  $K_s$  y  $K_b$  son las constantes de *splay* y *bend*, respectivamente [24]. Estas son penalizaciones por provocar variaciones en el espesor de la fase (splay), o distorsiones angulares (bend). A menudo, en la aproximación de una constante, la energía libre de Frank puede ser re-escrita en función de la fase  $\theta$  dada como  $\mathbf{m} = \nabla \theta$ :

$$F_F = \int d\mathbf{r}^2 |\nabla \theta|^2 \tag{8.6}$$

De esta forma las configuraciones de equilibrio son halladas a través de la ecuación de Euler-Lagrange asociada  $\Delta \theta = 0$ .

En este trabajo, como la longitud característica de la microestructura es prácticamente constante a través de la superficie, es de esperar que la configuración de equilibrio pueda ser descrita razonablemente bien por la energía libre de Frank en la aproximación de una constante [132], [141]. En el caso de films delgados sobre sustratos curvos la energía libre de Frank toma la forma [132], [141], [144]:

$$F_F = K_s \int d\mathbf{r}^2 \sqrt{g} \left[ \partial_\alpha m^\beta + \Gamma^\beta_{\alpha\gamma} m^\gamma \right]^2 \tag{8.7}$$

donde  $K_s$  es el módulo de splay, **m** es el campo normal del patrón, y  $\Gamma_{\gamma}^{\alpha}$  son coeficientes de conección asociados con el transporte paralelo de **m** sobre la superficie. La elección de esta energía libre implica que las configuraciones locales de mínima energía estará dadas por vectores

**m** que sólo difieran en transporte paralelo. Esta energía libre puede ser escrita en términos de la orientación local  $\theta(\mathbf{r})$  del campo normal, respecto de una base  $\mathbf{e}_1$ ,  $\mathbf{e}_2$  del plano tangente a la superficie (donde **m** se descompone como  $\mathbf{m} = \cos\theta \, \mathbf{e}_1 + \sin\theta \, \mathbf{e}_2$ ) [132]:

$$F_F = K_s \int d\mathbf{r}^2 \sqrt{g} g^{\alpha\beta} (\partial_\alpha \theta - A_\alpha) (\partial_\beta \theta - A_\beta), \qquad (8.8)$$

donde  $A_{\alpha} = \mathbf{e}_1 \cdot \partial_{\alpha} \mathbf{e}_2$  es una conexión que compensa la rotación de los vectores base. Esta última fórmula es la generalización de la expresión 8.6 a sistemas con curvatura. La configuración de equilibrio es obtenida a través de la ecuación de Euler-Lagrange asociada a este funcional de energía libre [132], [144]:

$$\nabla_{LB}^2 \theta_0 + \partial_\alpha A_\alpha + \Gamma^\gamma_{\alpha\alpha} A_\gamma = 0 \tag{8.9}$$

Para el caso particular de la superficie sinusoidal de simetría cuadrada, se pueden tomar los vectores base del plano tangente como  $\mathbf{e}_1 = f_x \mathbf{i} + f_y \mathbf{j} + (f_x^2 + fy^2) \mathbf{k}$ ,  $\mathbf{e}_2 = f_y \mathbf{i} - f_x \mathbf{j}$  (expresiones sin normalizar). Aquí se encontró que una solución simple que satisface la ecuación de Euler-Lagrange 8.9 está dada por **m** paralelo a  $\mathbf{e}_1$  a través de la superficie. La forma de realizar esto es por simple inspección, verificando que este campo satisface la ecuación 8.9. La figura 8.9-a muestra una proyección de la orientación local  $\theta_0(\mathbf{r})$  sobre el plano x - y, donde la orientación local esta dada por:  $\theta_0(\mathbf{r}) = tan^{-1}(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{j}/\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{i})$ . Es interesante notar que  $\theta_0(\mathbf{r})$  rota un ángulo de  $2\pi$  alrrededor de crestas y valles, y  $-2\pi$  alrrededor de puntos silla, con lo que es de esperar que las disclinaciones se localicen en estas zonas.

En orden de comparar esta solución simple para  $\theta_0(\mathbf{r})$  con la configuración del patrón a tiempos largos obtenida en las simulaciones, se determinó la orientación local de la microestructura  $\theta(\mathbf{r})$ , por el método del gradiente [22], [23]. En este método se calcula el gradiente del parámetro de orden, y se obtiene la orientación local de la microestructura como  $\theta(\mathbf{r}) = tan^{-1}(\frac{\partial \psi}{\partial y}/\frac{\partial \psi}{\partial x})$ .

La orientación local de la fase esméctica se muestra en las figuras 8.9-b y 8.9-c. Una comparación a simple vista entre  $\theta_0(\mathbf{r})$  y la configuración actual (Figuras 8.9-a vs. 8.9-b, 8.9-c) indica que esta solución simple provee una buena descripción de la orientación local. Aunque



Figura 8.9: . Orientación local de la fase esméctica. Vistas 3D de a)-  $\theta_0(\mathbf{r})$  y b)-  $\theta(\mathbf{r})$ . c)-Configuración de la fase esméctica obtenida por las simulaciones. El inset mueestra  $\theta(\mathbf{r})$  sobre un bump y abajo se observa el código de colores utilizado para identificar la orientación local. d)- Parametro de orden S sobre la superficie. Los cuadrados blancos y círculos blancos indican disclinaciones negativas y positivas, respectivamente.

 $\theta_0(\mathbf{r})$  no describe correctamente el patrón, principalmente debido al unbinding de disclinaciones, cuando la distancia entre pares de disclinaciones es pequeña, como en el inset de la figura 8.9-c, la discrepancia entre ambos campos orientacionales se torna despreciable.

Una comparación cuantitativa entre  $\theta_0(\mathbf{r})$  y  $\theta(\mathbf{r})$  puede ser obtenida definiendo un parámetro de orden orientacional S dado por  $S = cos(2\Delta\theta)$ , donde  $\Delta\theta = \theta(\mathbf{r}) - \theta_0(\mathbf{r})$ , y el 2 en la definición es debido a que el normal a la microestructura es un director y no un vector (orientaciones con ángulos  $\beta$  y  $\beta + \pi$  son equivalentes). En general se tiene que S = 1 para un alineamiento perfecto en la dirección dictada por  $\theta_0(\mathbf{r})$ , S = 0 para una orientación aleatoria, y S = -1 para una orientación a  $\pi/2$  de lo predicho por  $\theta_0(\mathbf{r})$ . La figura 8.9-d muestra el mapa de S sobre la superficie. Es de notar el excelente acuerdo entre los mapas orientacionales, excepto en las regiones de alta curvatura, donde hay disociación (*unbinding*) de disclinaciones.

En la figura 8.6 se muestra la dependencia temporal de  $\langle S \rangle$ , donde  $\langle \rangle$  el valor medio en la superficie. Aquí nosotros hallamos que  $\langle S \rangle$  crece logarítmicamente en el tiempo <sup>4</sup>. Comparado con sistemas planos, donde la dinámica es controlada por la aniquilación de multipolos de disclinaciones produciendo un ordenamiento con leyes potenciales [22], [23], aquí el acoplamiento entre defectos y geometría conduce a una dinámica más lenta.

Resultados experimentales en films delgados de copolímeros en fase hexagonal alineados con corte, muestran que un parámetro de orden similar  $\langle S \rangle$  decrece linealmente con el número de dislocaciones [145]. En tal caso, se observó que cada dislocación destruye el orden orientacional de un área del orden de  $1/k_0^2$ . El inset de la figura 8.6 muestra el comportamiento de  $\langle S \rangle$  vs. Nd para este sistema. Aunque aquí también se observa  $\langle S \rangle \sim Nd$  a tiempos largos, donde la densidad de dislocaciones es relativamente pequeña, a tiempos cortos se observa una ley que se aleja de la linealidad, principalmente originado a la distorsión de los dominios discutida anteriormente.

 $<sup>^4</sup>$ Aunque los datos también pueden ser ajustados con una ley potencial, el exponente que se obtiene es extremadamente bajo (~ 0,04).

# 8.6. Conclusiones

En este capítulo se consideró por primera vez la dinámica de relajación de fases esmécticas sobre sustratos con curvatura. En general la configuración de la fase será un resultado de la competencia entre interacciones elásticas de largo alcance, selectividad de modos, y geometría. Este trabajo muestra que la orientación local del patrón y la localización de los defectos topológicos son establecidas por la curvatura del substratos desde las primeras etapas del proceso de separación de fases. Esto abre la posibilidad de un mecanismo robusto para un control adecuado de texturas esmécticas con posibles aplicaciones a la nanotecnología. Por ejemplo, sustratos curvos podrían ser usados para controlar la densidad y ubicación de defectos topológicos en films delgados de copolímeros bloque. En este sentido, la existencia de disclinaciones en regiones de alta curvatura podría ser utilizada para ubicar centros funcionales o biomoléculas en el núcleo de los defectos [142].

# Capítulo 9

# Transiciones de Fase en Copolímeros Bloque en Fundidos

# 9.1. Introducción.

Contrario a lo que ocurre en fundidos de polímeros de un único componente, hasta hoy en día sólo se conocen generalidades sobre la dinámica de copolímeros bloque. Poco se sabe sobre mecanismos microscópicos de difusión y movimientos de cadena. La formación de las diferentes microestructuras en copolímeros hace que la respuesta viscoelástica de estos materiales difiera en gran medida de la de polímeros homogéneos [6], [7], [146].

En el caso de estructuras altamente asimétricas, como la lamelar o hexagonal, es de esperar que localmente se produzcan movimientos de cadena fuertemente anisotrópicos. Respecto de entrelazamientos y reptación, todavía existen muchas preguntas interesantes por resolver. Entre estos problemas abiertos se encuentran los de determinar la escala de longitudes entre entrelazamientos, los cuales definen los diámetros de los tubos para reptación, o si en una mezcla los distintos bloques pueden tener diferentes escalas entre entrelazamientos [147].

A un nivel macroscópico, la respuesta reológica de copolímeros bloque con distintas estructuras ha sido estudiada en detalle [148]. En general, los resultados de estudios reológicos muestran que, aunque no es posible la determinación precisa de morfologías, temperaturas de transiciónes orden-orden y orden-desorden entre diferentes morfologías pueden ser ubicadas sin mayores problemas, con un alto grado de exactitud.

Diferentes estudios reológicos han venido sugiriendo características universales en la respuesta de las diferentes fases. Para copolímeros dibloque en fase desordenada, se ha encontrado que los módulos de acumulación (G') y de pérdida (G'') escalan como G' ~  $w^2$  y G'' ~ w, respectivamente<sup>1</sup>. Esto es similar a lo que se observa en líquidos viscoelásticos homogéneos, lo que ilustra la cierta homogeneidad de la fase desordenada. Debido a que las fases giroide y cúbica centrada en el cuerpo tienen una estructura de red 3D, éstas son las morfologías con mayor elasticidad (G'  $\gg$  G''), y el módulo de acumulación es independiente de la frecuencia (a frecuencias medias). Para cilindros empaquetados en forma hexagonal, se ha observado repetidas veces que tanto el módulo de acumulación como el de pérdida escalan con un tercio de la frecuencia G' ~  $w^{1/3}$  y G'' ~  $w^{1/3}$ . En el caso de la fase lamelar, evidencia experimental muestra que los módulos escalan como G' ~  $w^{1/2}$  y G'' ~  $w^{1/2}$ . En este caso, experimentos mostraron que la dinámica de copolímeros bloque en fase lamelar es cualitativamente similar a la observada en cristales líquidos en fase esméctica. Estos resultados ilustran el hecho de que la gran contribución de la dinámica se debe a la simetría de la microestructura de los materiales [149].

Este capítulo considera la respuesta macroscópica de copolímeros en distintas morfologías. Aquí se estudian propiedades dinámicas y de equilibrio de copolímeros dibloque en base Polibutadieno y Polidimetilsiloxano (*PB-PDMS*) en fundidos (*bulk*). En general tanto la respuesta viscoelástica del material, como las temperaturas de transiciones orden-orden y orden-desorden pueden ser determinadas por ensayos reológicos. Sin embargo la determinación precisa de las morfologías de equilibrio se obtiene mediante difracción de rayos X a bajo ángulo (SAXS).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>La definición de estos módulos se encuentra más abajo, en la sección de materiales y métodos.

Cuauto 7.1. Caracteristicas de los coponineros ananzados.			
Copolímero	$M_n (gr/mol)$	Polidispersión	Fracción PDMS
PB-PDMS 1	9500	1.03	0.191
PB-PDMS 2	9400	1.05	0.22

Cuadro 9.1: Características de los copolímeros analizados.

# 9.2. Materiales y Métodos.

La síntesis de copolímeros dibloqe en base PB-PDMS fue realizada en la Planta Piloto de Ingeniería Química (PLAPIQUI) por el Dr. Andrés Ciolino. Utilizando la técnica de polimerización aniónica, se sintetizaron una serie de copolímeros dibloque con diferentes fracción en volumen de PDMS [150], [151]. Características de las macromoléculas tales como peso molecular, polidispersión y fracción en volumen, fueron obtenidas por medio de cromatografía de exclusión (SEC) y resonancia magnética nuclear ( $H^1$  NMR) [151].

Debido a que el parámetro que lidera el autoensamblado de los copolímeros es el producto  $\chi N$ , del parámetro de interacción de Flory-Huggins  $\chi$  y del peso molecular N, y como en general uno no conoce  $\chi$  a priori, en primeros estudios resulta difícil sintetizar copolímeros con transiciones en el rango  $20^{\circ}C-200^{\circ}C$ . Si se sintetizan macromoléculas de bajo peso molecular, entonces puede que el sistema no alcance a separarse en fases debido a que las fluctuaciones rompen fácilmente el orden. Por otro lado, si se preparan moléculas de alto peso, puede que el sistema este tan separado en fases que las temperaturas de transición orden-desorden sean superiores a las de degradación del material (por ejemplo del orden de  $300^{\circ}C$ ). En este capítulo se analizan dos copolímeros cuyas propiedades pudieron ser analizadas por medio de reología y *SAXS*. El cuadro 9.1 muestra las características de las macromoléculas analizadas. Es de notar que estos copolímeros tienen muy baja polidispersión ~ 1, principalmente porque fueron sintetizados por la técnica de polimerización aniónica. Esto es muy importante debido a que la polidispersión en las macromoléculas puede afectar fuertemente la respuesta dinámica de las mismas.

Las morfologías de equilibrio fueron determinadas a través de *SAXS* utilizando una cámara *Kratky* equipada con un calentador resistivo, conectada a un detector unidimensional *Braun*.



Figura 9.1: **Esquema de mediciones reológicas.** En las mediciones desarrolladas en este capítulo la muestra es ubicada entre platos paralelos, entonces se dan deformaciones en un plato y se miden tensiones en el otro.

Se realizó vació en la cámara, en orden de reducir scattering del aire y la degradación de los copolímeros. Los datos son presentados como la intensidad absoluta *I* como una función de la magnitud del vector de onda de scattering  $q = 4\pi/\lambda sin\theta$ . Aquí  $\lambda$  es la longitud de onda de radiación  $Cu - K\alpha$  y  $2\theta$  es el ángulo de scattering [152].

Las propiedades viscoelásticas fueron estudiadas por medio de un reómetro rotacional Rheometrics RDA-II, en el modo de platos paralelos con discos de 25 y 50mm de diámetro, y  $\sim 1mm$  de espesor de la muestra. La figura 9.1 muestra un esquema de la muestra ubicada entre los platos paralelos del reómetro.

En los ensayos reológicos realizados en este capítulo se da una deformación determinada en uno de los platos, y se mide la tensión en el otro. Entonces se define el módulo G(t) como:

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma(t)},\tag{9.1}$$

donde  $\gamma(t)$  y  $\sigma(t)$  son la deformación y tensión aplicada, respectivamente. Es de notar que el módulo de relajación es una generalización en el tiempo de la ley de Hooke.

En los experimentos desarrollados aquí se aplica una deformación oscilatoria en el tiempo  $\gamma(t) = \gamma_0 sin(\omega t)$ . Si el material entre los platos fuera totalmente elástico (G = cte), entonces la tensión y la deformación serían proporcionales, de forma que la tensión oscilaría en fase con la deformación. Por otro lado, si el material fuera un fluido newtoniano perfecto, entonces la tensión sería proporcional a la velocidad de deformación  $\sigma \sim \frac{d\gamma}{dt}$ , con lo que la tensión medida estaría desfasada en un ángulo  $\delta = \pi/2$  ( $\sigma \sim cos(\omega t)$ ). En general se tiene que para un material viscoelástico la deformación y la tensión están desfasadas en un ángulo  $\delta$  ( $0 \le \delta \le \pi/2$ ). En estos casos la tensión puede ser escrita como  $\sigma = \gamma_0[G'(\omega)sin(\omega t) + G''(\omega)cos(\omega t)]$ , donde  $G'(\omega)$  y  $G''(\omega)$  se denominan módulos de acumulación y de pérdida, respectivamente. Como G' corresponde a la señal en fase, éste es una medida de la elasticidad del material. De igual forma G'' mide la viscocidad del mismo.

La caracterización reológica fue realizada utilizando una atmosfera de nitrógeno, donde el módulo dinámico elástico G' y el módulo de pérdida G'' fueron determindados a temperaturas entre 0 y 100 °C, en el rango de frecuencias entre 0.04 y 500  $s^{-1}$ , y con deformaciones típicas del orden  $\gamma_0 \sim 1 \%$  donde el material se encuentra dentro del régimen lineal (el valor de los módulos no dependen de la deformación  $\gamma_0$ ).

En general la respuesta viscoelástica de los copolímeros es altamente influenciada por la *historia* termomecánica de los mismos. De esta forma los estudios reológicos deben realizarse cuidadosamente en orden de obtener las propiedades de equilibrio. En esta tesis se adoptó la siguiente metodología: inicialmente se ubica la transición de orden-desorden, y se deja al material unos minutos a por encima de esta temperatura en orden de eliminar efectos de historia. Luego se enfría el sistema a una temperatura dada, y se sigue la evolución temporal de los módulos del sistema (G' y G''). Una vez que los módulos alcanzan su valor de equilibrio, se realiza la medición de los módulos como función de la frecuencia a esa temperatura. Sin embargo los experimentos deben ser realizados cuidadosamente porque que para sistemas de dinámica lenta, podría ser que los módulos se estabilicen en valores metaestables en lugar de equilibrio.



Figura 9.2: Espectros de SAXS para la muestra PB-PDMS 1 a tres temperaturas diferentes. La línea sólida es el espectro obtenido a una temperatura de  $30^{\circ}C$  (cilindros empaquetados en forma hexagonal), la línea de puntos es el espectro obtenido a  $70^{\circ}C$  (esferas en orden bcc), y la línea de trazos es el espectro obtenido a  $90^{\circ}C$  (fase desordenada). Las flechas indican los picos de orden superior de las fases cilíndrica y cúbica. Las transiciones orden-orden y orden desorden se observan en torno a los  $45^{\circ}C$  y  $80^{\circ}C$ , respectivamente.

# 9.3. Resultados.

#### 9.3.1. Muestra PB-PDMS 1.

La figura 9.2 muestra el espectro de SAXS del dibloque PB-PDMS 1 a tres temperaturas diferentes. Como puede observarse claramente, existe un notable cambio en los picos característicos del espectro de SAXS, hecho que revela la presencia de transiciones de fase entre las temperaturas de  $30^{\circ}C$ ,  $70^{\circ}C$ , y  $90^{\circ}C$ .

Las morfologías pueden ser determinadas por medio de los cocientes entre el q del pico principal y de los picos de orden superior. A 30°C se observan cocientes en  $q/q^*$  en relación 1,  $\sqrt{3}$ ,  $\sqrt{4}$ , característicos de una estructura de cilindros empaquetados hexagonalmente ( $q^*$  es la posición del pico principal). A 70°C el espectro de SAXS muestra picos en  $q/q^*$  en relación 1,  $\sqrt{2}$ , característicos de una estructura bcc [6].

De esta forma, a una temperatura intermedia se debe producir una transición orden-orden


Figura 9.3: Módulo de acumulación como función de la temperatura para la muestra PB-PDMS 1. Los cuadrados llenos corresponden a mediciones realizadas a una frecuencia de  $\omega = 0.04rad/s$  y los cuadrados vacíos a una frecuencia de  $\omega = 1rad/s$ . De las curvas se observan tres zonas correspondientes a tres morfologías diferentes.

de cilindros empaquetados hexagonalmente a esferas en una red cúbica centrada en el cuerpo. La temperatura de transición orden-orden puede ser determinada por medio de reología.

La figura 9.3 muestra la evolución del módulo de acumulación G' como función de la temperatura, a dos frecuencias de oscilación diferentes. En acuerdo con las mediciones de SAXS, se pueden observar tres zonas diferentes. A  $45^{\circ}C$  se observa claramente la transición ordenorden, donde se produce un notable incremento en la elasticidad del copolímero debido a que adquiere la estructura bcc, que es una de las morfologías de mayor elasticidad [148]. De la figura también se observa una notable diferencia en las curvas a distintas frecuencias, donde resulta claro que la transición orden-orden se torna más *transparente* a frecuencias bajas. Esto se debe a que bajas frecuencias involucran movimientos cooperativos a mayores escalas espaciales, los cuales son fuertemente afectados por la estructura. A altas frecuencias se comienzan a observar modos de relajación menos sencibles a las estructuras (modos relacionados a la difusión de cadenas individuales).

A una temperatura cercana a  $80^{\circ}C$  se observa una abrupta caída en el modulo de acu-

mulación G'. A esta tempeartura el sistema alcanza la transición orden-desorden, donde el copolímero se torna homogéneo perdiendo la estructura y elasticidad. La figura 9.2 muestra el espectro de SAXS a una temperatura de 90°C, donde se observa que no existen picos de orden superior, como consecuencia del estado desordenado del copolímero. Es interesante notar que aún en el estado desordenado el sistema tiene un pico principal definido, hecho que evidencia que existe una longitud característica, con lo que aún existen fluctuaciones de densidad dentro del material.

La figura 9.4 considera la dinámica de las transiciones orden-desorden y orden-orden en este sistema. En la figura 9.4-a se observa la evolución temporal del módulo de acumulación G' y el de pérdida G'' cuando el estado desordenado es enfriado a una temperatura de 75°C, dentro de la región de la fase cúbica. La evolución temporal de los módulos parecen seguir las típicas curvas sigmoidales de un mecanismo de nucleación y crecimiento. Como se observa, al sistema le toma alrededor de 15 min para estabilizar la fase cúbica. El inset de la figura 9.4 muestra la curva de G' vs  $\omega$ , una vez que el sistema se ha equilibrado. Interesantemente, en este trabajo se encontró que a frecuencias bajas G' puede ser ajustado con una ley potencial  $G' \sim \omega^{1/4}$ . Esta ley podría estar relacionado con movimiento de dominios y defectos del sistema. A mayores frecuencias el sistema alcanza un Plateau, y el módulo se hace independiente de la frecuencia. Tal comportamiento ha sido observado repetidas veces en la fase cúbica, donde el módulo se relaciona con el parámetro de red de la fase [153].

La figura 9.4-b muestra la dinámica de la transición esferas-cilindros, donde el sistema inicialmente a 60°*C*, es enfriado dentro de la fase cilíndrica a 40°*C*. Esta transición es muy rápida (al sistema le toma del orden de 2*min* equilibrarse), en parte porque la diferencia entre los módulos es menor. El inset muestra la dependencia de los módulos con la frecuencia, a una temperatura de 40°*C*. En este caso se encontró que el módulo de acumulación puede ser ajustado con una ley potencial  $G' \sim \omega^{1/5}$ .



Figura 9.4: **Dinámica de transiciones orden-desorden y orden-orden.** a) Evolución temporal de los módulos al enfriar al sistema de 90°C a 75°C. La curva fue obtenida utilizando una frecuencia  $\omega = 0.5 rad/seg$ . En inset muestra la dependencia del módulo de acumulación en función de la frecuencia, a una temperatura de 75°C. b) Evolución temporal del módulo de acumulación al enfriar al sistema de 60°C a 40°C (misma frecuencia que en a)). El inset muestra la dependencia de los módulos con la frecuencia, a una temperatura de 40°C. En todos los casos se utilizó una deformación  $\gamma_0 = 1$ %.



Figura 9.5: Espectro de SAXS para la muestra PB-PDMS 2. La línea continua muestra el espectro de SAXS a una temperatura de  $30^{\circ}C$ . Las flechas muestran los picos de orden superior ubicados a  $\sqrt{3}$  y  $\sqrt{4}$  del principal. El espectro corresponde a una fase cúbica centrada en el cuerpo.

#### 9.3.2. Muestra PB-PDMS 2.

La figura 9.5 muestra el espectro de SAXS del dibloque PB-PDMS 2 a una temperatura de 30°C. El cociente entre los picos de orden superior y el principal  $q/q^*$  caen en 1,  $\sqrt{3}$ ,  $\sqrt{4}$ , mostrando que a esta temperatura el sistema se encuentra formando esferas, en una fase cúbica centrada en el cuerpo [6].

La figura 9.6 muestra el comportamiento de los módulos G' y G'' como función de la temperatura. La caída abrupta de los módulos en torno a los  $45^{\circ}C$  muestra que a esta temperatura el material sufre una transición orden-desorden, donde la fase de esferas centradas en el cuerpo se hace inestable y el material pierde el orden. Contrario a lo que ocurre con el copolímero anterior, en este sistema no hay evidencia de una transición orden-orden en el rango de temperaturas analizadas. Como se observa de la figura, el módulo de equilibrio se mantiene aproximadamente constante hasta alcanzar la temperatura de transición orden-desorden. Similares resultados han sido obtenidos para otros sistemas [148].



Figura 9.6: Módulo de acumulación como función de la temperatura para la muestra PB-PDMS 2. La figura muestra el comportamiento de los módulos como función de la temperatura. Se observa una caída abrupta de los mismos a una temperatura del orden  $T_{ODT} \sim 45^{\circ}C$ , donde al superar este valor el sistema pasa de una fase cúbica a la fase desordenada. Las mediciones fueron realizadas a una frecuencia de  $\omega = 0.04rad/s$  y deformaciones  $\gamma_0 = 1 \%$ .

La figura 9.7 muestra la evolución temporal de los módulos, cuando el sistema inicialmente desordenado (a una temperatura 70°C), es enfriado rápidamente (del orden de  $20^{\circ}C/min$ ) dentro de la fase cúbica, a una temperatura baja de  $25^{\circ}C$ . Como puede observarse, al sistema le toma alrrededor de 40 min para equilibrarse, hecho que ilustra que los efectos de historia en bruscos cambios de temperatura pueden ser fundamentales en la dinámica de copolímeros. Observar que el G' de la fase cúbica es más de 3 órdenes de magnitud superior al valor del estado desordenado. De la figura también se observa que G' supera a G'' recién a los 12 min, con lo que la fase desordenada tiene una evolución lenta. Interesantemente, la curva de G'' muestra un máximo a los 20 min, esto podría deberse a algún estado metaestable. Sin embargo, un análisis detallado de las distintas morfologías que se dan en el copolímero durante la evolución temporal, requeriría mediciones reológicas y de SAXS en simultáneo.



Figura 9.7: Evolución temporal de los módulos ante bruscos cambios de temperatura. Las curvas muestran la evolución de los módulos cuando el sistema inicialmente desordenado (70°C) es enfriado dentro de la fase cúbica a 25°C. Las mediciones fueron realizadas a una frecuencia de  $\omega = 0.04 rad/s$  y deformaciones  $\gamma_0 = 1 \%$ .

### 9.4. Conclusiones.

En este capítulo se estudiaron experimentalmente propiedades dinámicas y de equilibrio de copolímeros dibloque en base *PB-PDMS*. La determinación de la respuesta reológica de un copolímero puede ser muy complicada. Similar a lo que ocurre en otros copolímeros modelo, este sistema muestra un rico comportamiento de fases al variar la temperatura y composición de los bloques. Por medio de *SAXS* y mediciones reológicas se determinaron morfologías de equilibrio, y temperaturas de transición orden-orden y orden-desorden. Además se analizó la dinámica de las transiciones, y la relajación respecto de bruscos cambios de temperatura.

## Capítulo 10

# Conclusiones y Propuesta de Trabajo Futuro

En esta tesis se analizaron diferentes aspectos relacionados a procesos de relajación y transiciones de fase en polímeros y copolímeros. Los estudios tuvieron componentes teóricas y experimentales, y fueron focalizados a diferentes escalas espaciales y temporales.

A escalas microscópicas, en el capítulo 3 se estudió la relajación de tensiones de polímeros estrella dentro de una red de obstáculos fija. Los resultados fueron comparados con experimentos en redes conteniendo cantidades controladas de cadenas pendientes y estrellas. Comparando datos de fundidos de estrellas, con datos de cadenas estrella y pendientes dentro de redes, se identificaron claramente los efectos de dilución dinámica. Como la dilución dinámica es inhibida en redes, estos resultados permitieron verificar por primera vez la validez del potencial para retracción de ramas propuesto por Pearson y Helfand, con lo que son un aporte importante a la dinámica de polímeros.

A escalas mesoscópicas, se estudiaron propiedades dinámicas y de equilibrio de films delgados de copolímeros bloque sobre diferentes sustratos. En el capítulo 4 se utilizó un modelo de Cahn-Hilliard para estudiar el proceso de descomposición espinodal en sistemas hexagonales cercanos al límite de metaestabilidad. Estos estudios mostraron que en tal región el proceso de descomposición espinodal se aleja de su visión clásica, mostrando grandes similaridades con el mecanismo de nucleación y crecimiento. En este trabajo se observó que una red inicial de fluctuaciones conduce a la nucleación de dominios hexagonales. Como consecuencia de la red inicial, los núcleos surgen con correlaciones traslacionales y orientacionales, los cuales conducen a la formación de un policristal con una baja densidad de defectos. En este capítulo se argumentó que este proceso de relajación es de carácter universal, y se compararon los resultados con observaciones realizadas en otros sistemas.

El mismo modelo de Cahn-Hilliard también fue utilizado en el capítulo 5, donde se estudió la dinámica de ordenamiento de un sistema hexagonal 2D en una región del diagrama de fase cercana a las líneas de transición espinodal y transición orden-orden. En esta región se encontró que el pinning de dislocaciones juega un rol menor, siendo la dinámica liderada por el movimiento de puntos triples. En este trabajo se observaron configuraciones de dominios con características similares a las predichas por Lifshitz, y longitudes de correlación que creciendo logarítmicamente en el tiempo, en buen acuerdo con las predicciones realizadas por Safran para la dinámica de ordenamiento a temperaturas bajas. Simulaciones realizadas en otras regiones del diagrama de fase mostraron resultados similares.

Experimentalmente, en el capítulo 6 se estudió el proceso de ordenamiento en films delgados de copolímeros en fase hexagonal. En este sistema se encontró que la dinámica de ordenamiento es logarítmica o potencial, dependiendo de la temperatura. En este capítulo se compararon los resultados de los films delgados con las simulaciones obtenidas en el capítulo anterior, mostrándose que el simple modelo de Otha-Kawasaki captura las características básicas de los films delgados. También se discutió sobre una posible transición en la ley de ordenamiento (de logaritmica a potencial), como consecuencia de una transición de roughening en los bordes de grano.

Respecto de sustratos con topografía, en el capítulo 7 se analizaron las propiedades de equilibrio de films delgados de copolímeros en fase cilíndrica, depositados sobre sustratos corrugados en una única dirección. En este trabajo se observó que los cilindros se orientan de forma perpendicular a la corrugación, contrario a lo que se espera de un simple análisis energético. Tratamientos térmicos mostraron que el ordenamiento es liderado por el movimiento de disclinaciones, los cuales conducen al sistema a permanecer en el estado metaestable formado por los cilindros ubicados perpendicularmente a la corrugación.

En el capítulo 8 se analizó la dinámica de formación de patrones de simetría esméctica sobre sustratos sinusoidales, utilizando una generalización de la energía libre de Otha-Kawaski y del modelo de Cahn-Hilliard. Se observó un fuerte acoplamiento entre defectos y geometría, el cual induce la localización preferencial de defectos positivos (negativos) en regiones de curvatura Gaussiana positiva (negativa). En este estudio se logró demostrar que la orientación local del patrón y la localización de defectos topológicos puede ser controlada de forma precisa a través de la curvatura del sustrato.

Finalmente, a escalas macroscópicas, en el capítulo 9 se estudiaron transiciones de fase y respuesta viscoelástica de copolímeros en fundidos. A través de experimentos de *SAXS* y reológicos se identificaron diferentes morfologías y transiciones de fase orden-orden y orden-desorden.

Los trabajos realizados en esta tesis podrían ser extendidos y complementados con diversos estudios teóricos y experimentales:

- El modelo desarrollado en el capítulo 3 para estudiar polímeros ramificados en una red de obstáculos fija podría ser modificado para estudiar cadenas lineales dentro de redes y fundidos. Además, los experimentos podrían ser realizados con una red monodispersa. En el capítulo 3 se construyeron las redes con prepolímeros comerciales polidispersos. Sería interesante sintetizar polímeros bi-funcionales monodispersos, en orden de construir redes con tamaño de tubo controlado a priori.

- Los estudios de descomposición espinodal realizados en el capítulo 4 podrían ser complementados con un análisis estadístico más profundo de las propiedades de patrones obtenidos como suma de ondas planas. Como se demostró en el capítulo 4, este estado inicial induce correlaciones entre dominios y finalmente entre defectos topológicos, con lo que sería interesante tener información más detallada de tal estructura.

- Respecto a las simulaciones de la dinámica de ordenamiento de sistemas hexagonales 2D realizadas en el capítulo 5, se podrían realizar más simulaciones (con mayores amplitudes de ruido térmico) y tratar de observar si existe alguna transición a una ley potencial. Si esto fuera observado, lo cual es bastante probable, se podría analizar si ésta transición puede ser relacionada con el roughening de bordes de grano.

- Respecto de los experimentos de dinámica de ordenamiento realizados en el capítulo 6, sería interesante realizar un estudio más extendido, el cual todavía no ha sido realizado en la literatura, estudiando la dinámica de ordenamiento de distintos copolímeros de distinto peso molecular y a distintas temperaturas de evolución. Tales estudios darían un panorama mucho más amplio de la dinámica de ordenamiento de sistemas hexagonales.

- Los estudios de films delgados sobre sustratos curvos realizados en el capítulo 7 podrían ser extendidos, considerando tanto otras fases, como otros posibles sustratos. También sería interesante estudiar el fenómeno de dewetting, considerado sólo superficialmente en el presente trabajo.

- Respecto a los estudios realizados en el capítulo 8 relacionados a la dinámica de fases modulados sobre sustratos con curvatura, se podría intentar encontrar los estados de equilibrio de fases esmécticas para distintos grados de curvatura, y hallar los valores de la curvatura para los cuales comienzan a existir defectos en los estado de equilibrio. Además, similares estudios podrían ser desarrollados para la fase hexagonal. Por otro lado, también se podría investigar la forma de incluir a la geometría extrínseca en el modelo de Cahn-Hilliard. Esto sería interesante para consierar las configuraciones de fases columnares sobre sustratos curvos.

 Finalmente, los estudios de copolímeros en fundidos realizados en el capítulo 9 podrían ser extendidos analizando la dinámica de transiciones mediante mediciones simultáneas de SAXS y reología. Sería interesante estudiar la dinámica de las transiciones en términos de la teoría de Avrami para la nucleación homogénea, y la teoría de Cahn para descomposición espinodal.

## Bibliografía

- [1] M. Rubinstein, R. H. Colby, *Polymer Physics* (Clarendon Press, Oxford, 2003).
- [2] P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, New York, 1979).
- [3] M. Doi, S. F. Edwards, The Theory of Polymer Dynamics (Clarendon Press, Oxford, 1986).
- [4] A. Y. Grosberg y A. R. Khokhlov, *Statistical Physics of Macromolecules* (AIP Press, New York, 1995).
- [5] T. C. B. McLeish, Physics Today, Agosto, 40 (2008).
- [6] I. W. Hamley, The Physics of Block Copolymers (Oxford Univ. Press, Oxford, 1998).
- [7] N. Hadjichristidis, S. Pispas y G. Floudas, *Block Copolymers* (Wiley-Intersience 2003).
- [8] F. S. Bates and F. H. Fredrickson, Physics Today 52, Febrero, 32 (1999).
- [9] D. W. Thopmson, On Growth and Form (Cambridge University Press, Cambridge 1961).
- [10] M. Sumper, Science 295, 2430 (2002).
- [11] A. R. Parker, H. E. Townley, Nature Nanotechnology 2, 347 (2007).
- [12] I. W. Hamley, Nanotechnology 14, R39 (2003).
- [13] I. W. Hamley, Angew. Chem. Int. Ed. 42, 1692 (2003).

- [14] C. Parka, J. Yoonb, E. L. Thomas, Polymer 44, 6725 (2003).
- [15] R. A. Segalman, Mat. Sci. and Eng. **R48**, 191 (2005).
- [16] L. Leibler, Macromolecules 13, 1602 (1980).
- [17] E. Helfand, Macromolecules 8, 522 (1975).
- [18] A. N. Semenov, Sov. Phys. JETP **61**, 733 (1985).
- [19] M. J. Fasolka, A. M. Mayes, Annu. Rev. Mater. Res. 31, 323 (2001).
- [20] C.K. Harrison, Ph.D. Thesis, Princeton University (1999).
- [21] D. E. Angelescu, Ph.D. Thesis, Princeton University (2003).
- [22] C. K. Harrison, D. H. Adamson, Z. Cheng, J. M. Sebastian, S. Sethuraman, D. A. Huse, R. A. Register, P. M. Chaikin, *Science* 290, 1558 (2000).
- [23] Harrison C. K., Z. Cheng, S. Sethuraman, D. A. Huse, P. M. Chaikin, D. A. Vega, J. M. Sebastian, R. A. Register, D. H. Adamson, *Phys. Rev. E* 66, 011706 (2002).
- [24] P. M. Chaikin and T. C. Lubensky, *Principles of Condensed Matter Physics* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1995).
- [25] D. R. Nelson, *Defects and Geometry in Condensed Matter Physics* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2002).
- [26] N. A. Melosh, P. Lipic, F. S. Bates, F. Wudl, G. D. Stucky, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, Macromolecules 32, 4332 (1999).
- [27] A. M. Urbas, E. L. Thomas, H. Kriegs, G. Fytas, R. S. Penciu, L. N. Economou, Phys. Rev. Lett. 90, 108302 (2003).
- [28] M. Park, P. Chaikin, R. Register y D. Adamson, Science 276, 1401 (1997).

- [29] M. Park, P. Chaikin, R. Register y D. Adamson, Appl. Phys. Lett. 79, 257 (2001).
- [30] J. Y. Cheng, Adv. Metr. 13, 1174 (2001).
- [31] M. Seul, D. Andelman, Science 267, 476 (1995).
- [32] C. Bowman, A. C. Newell, Rev. Mod. Phys. 70, 289 (1998).
- [33] R. A. Segalman, A. Hexemer, E. J. Kramer, Phys. Rev. Lett. 91, 196101 (2003).
- [34] R. A. Segalman, A. Hexemer, R. C. Hayward, E. J. Kramer, Macromolecules 36, 3272 (2003).
- [35] D. E. Angelescu, C. K. Harrison, M. L. Trawick, R. A. Register, P. M. Chaikin, Phys. Rev. Lett. 95, 025702 (2005).
- [36] E. J. Kramer, Nature **437**, 824 (2005).
- [37] K. J. Strandburg, Rev. Mod. Phys. 60, 161 (1988).
- [38] T. Ohta, K. Kawasaki, Macromolecules 19, 2621 (1986).
- [39] J. W. Cahn, J. Chem. Phys. 42, 93 (1965).
- [40] T. C. B. McLeish, Adv. Phys. **51**, 1379 (2002).
- [41] J. G. Curro, D. S. Pearson, E. Helfand, Macromolecules 18, 1157 (1985).
- [42] G. Marrucci, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 23, 159 (1985).
- [43] M. Doi, N. Y. Kuzuu, J. of Polymer Sci.: Polym. Lett. Ed. 18, 775 (1980).
- [44] D. S. Pearson, E. Helfand, Macromolecules 17, 888 (1984).
- [45] S. T. Milner, T. C. B. McLeish, Macromolecules 30, 2159 (1997).
- [46] L. J. Fetters, A. D. Kiss, D. S. Pearson, G. F. Quack, F. J. Vitus, Macromolecules 26, 647 (1993).

- [47] R. C. Ball, T. C. B. McLeish, Macromolecules 22, 1911 (1989).
- [48] S. T. Milner, T. C. B. McLeish, Macromolecules **31**, 7479 (1998).
- [49] D. A. Vega, J. M. Sebastian, W. B. Rusell, R. A. Register, Macromolecules 35, 169 (2002).
- [50] R. H. Colby, M. Rubinstein, Macromolecules 23, 2753 (1990).
- [51] J. A. Ressia, Tesis Doctoral, UNS (2000).
- [52] M. A. Villar, *Tesis Doctoral*, UNS (1991).
- [53] D. A. Vega, Tesis Doctoral, UNS (1999).
- [54] L. E. Roth, Tesis Doctoral, UNS (2004).
- [55] M. A. Villar, E. M. Vallés, Macromolecules **29**, 4081 (1996).
- [56] D. A. Vega, M. A. Villar, E. M. Vallés, C. A. Steren, G. A. Monti, Macromolecules 34, 283 (2001).
- [57] D. A. Vega, M. A. Villar, J. L. Alessandrini, E. M. Vallés, Macromololecules 34, 4591 (2001).
- [58] L. E. Roth, D. A. Vega, M. A. Villar, E. M. Vallés, Polymer 45, 5923 (2004).
- [59] J. A. Ressia, M. A. Villar, E. M. Vallés, Macromol. Symp. 168, 43 (2001).
- [60] G. B. McKenna, R. Gaylord, Polymer **29**, 2027 (1988).
- [61] L. E. Roth, D. A. Vega, E. M. Vallés, M. A. Villar, Polymer 45, 5923 (2004).
- [62] S. Shanbhag, R G. Larson, Phys. Rev. Lett. 94, 076001 (2005).
- [63] Debenedetti, P. G. Metastable Liquids: Concepts and Principles (Princeton Univ. Press, Princeton, 1996).
- [64] C. Unger y W. Klein, Phys. Rev. B 29, 2698 (1984).

- [65] C. Unger y W. Klein, Phys. Rev. B **31**, 6127 (1985).
- [66] E. Bodenschatz, W. Pesch y G. Ahlers, Ann. Rev. Fluid Mech. 32, 709 (2000).
- [67] E. Bodenschatz, J. R. de Bruyn, G. Ahlers, y D. S. Cannell, Phys. Rev. Lett. 67, 3078 (1991).
- [68] E. Bodenschatz, D. S. Cannell, J. R. de Bruyn, R. Ecke, Y. Hu, K. Lerman y G. Ahlers, Physica D 61, 77 (1992).
- [69] E. L. Heeley, A. Maidens, P. D. Olmsted, W. Bras, I. P. Dolbnya, P. A. Fairclough, N. J. Terrill, A. Ryan, Macromolecules 36, 3656 (2003).
- [70] K. Kaji, K. Nishida, T. Kanaya, G. Matsuba, T. Konishi, M. Imai, Adv. Polym. Sci. 191, 187 (2005).
- [71] P. D. Olmsted, W. C. Poon, T. C. B. Mcleish, N. J. Terrill, A. Ryan, Phys. Rev. Lett. 81, 373 (1998).
- [72] R. H. Gee, N. Lacevic, L. E. Fried, Nature Materials 5, 39 (2006).
- [73] J. Baert, P. V. Puyvelde, Macromol. Mater. Eng. 293 (2008).
- [74] G. Reiter, Phys. Rev. Lett. 68, 75 (1992).
- [75] R. Xie, A. Karim, J. F. Douglas, C. C. Han, R. A. Weiss, Phys. Rev. Lett. 81, 1251 (1998).
- [76] S. Herminghaus, K. Jacobs, K. Mecke, J. Bischof, A. Fery, M. Ibn-Elhaj, S. Schlagowski, Science 282, 916 (1998).
- [77] J. Becker, G. Grun, R. Seeman, H. Mantz, K. Jacobs, K. R. Mecke, R. Blossey, Nature Materials 2, 59 (2003).
- [78] S. Villain-Guillot, C. Josserand, Phys. Rev. E 66, 036308 (2002).
- [79] P. O'Connor, J. Gehlen, E. J. Heller, Phys. Rev. Lett. 58, 1296 (1987).

- [80] E. J. Heller, Phys. Rev. Lett. 53, 1515 (1984).
- [81] P. B. Wilkinson, T. M. Fromhold, L. Eaves, F. W. Sheard, N. Miura, T. Takamasu, Nature 380, 608 (1996).
- [82] A. Kudrolli, M. C. Abraham, J. P. Gollub, Phys. Rev. E 63, 026208 (2001).
- [83] R. Blümel, I. H. Davidson, W. P. Reinhardt, H. Lin, M. Sharnoff, Phys. Rev. A 45, 2641 (1992).
- [84] S. Sridhar, E. J. Heller, Phys. Rev. A 46, R1728 (1992).
- [85] P. A. Chinnery, V. F. Humprhey, Phys. Rev. E 53, 272 (1996).
- [86] O. Legrand, C. Schmit, D. Sornete, Europhys. Lett. 18, 101 (1992).
- [87] M. V. Berry, Proc. R. Soc. Lond. A 423, 219 (1989).
- [88] W. Klein, Phys. Rev. Lett. 65, 1462 (1990).
- [89] C. K. Harrison, D. E. Angelescu, M. Trawick, Z. Cheng, D. A. Huse, P. M. Chaikin, D. A. Vega, J. M. Sebastian, R. A. Register, D. H. Adamson, Europhys. Lett. 65, 800 (2004).
- [90] D. A. Vega, C. K. Harrison, D. E. Angelescu, M. Trawick, D. A. Huse, P. M. Chaikin, R. A. Register, Phys. Rev. E 71, 061803 (2005).
- [91] K. Michielsen, H. De Raedt, Physics Reports 347, 461 (2001).
- [92] A. J. Bray, Adv. Phys. 43, 357 (1994).
- [93] A. J. Bray, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **361**, 781 (2003).
- [94] I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids 19, 35 (1961).
- [95] H. Furukawa, Adv. Phys. 34, 703 (1985).
- [96] M. San Miguel, M. Grant, J. D. Gunton, Phys. Rev. A 31, 1001 (1985).

- [97] H. Furukawa, Phys. Rev. A **31**, 1103 (1985).
- [98] E. D. Siggia, Phys. Rev. A 20, 595 (1979).
- [99] Y. Shiwa, T. Taneike, Y. Yokojima, Phys. Rev. Lett. 77, 4378 (1996).
- [100] J. J. Christensen, A. J. Bray, Phys. Rev. E 58, 5364 (1998).
- [101] Y. Yokojima, Y. Shiwa, Phys. Rev. E 62, 6838(2000).
- [102] C. Sagui, R. C. Desai, Phys. Rev. E 52, 2807 (1995).
- [103] S. A. Safran, P. S. Sahni, G. S. Grest, Phys. Rev. B 28, 2693 (1983).
- [104] P. S. Sahni, D. J. Srolovitz, G. S. Grest, M. D. Anderson, S. A. Safran, Phys. Rev. B 28, 2705 (1983).
- [105] L. M. Lifshitz, Sov. Phys. JETP 15, 939 (1962).
- [106] S. A. Safran, Phys. Rev. Lett. 46, 1581 (1981).
- [107] J. L. Goveas, S. T. Milner, Macromolecules 30, 2605 (1997).
- [108] J. W. Cahn, J. E. Hilliard, J. Chem. Phys. 28, 258 (1958).
- [109] V. Luchnikov, A. Kondyurin, P. Formanek, H. Lichte, M. Stamm, Nano Letters 7, 3628 (2007). A.
- [110] A. Travesset, Phys. Rev. B 68, 115421 (2003).
- [111] D. Boyer, J. Viñals, Phys. Rev. Lett. 89, 055501 (2002).
- [112] D. Boyer, J.Viñals, Phys. Rev. E 65, 046119 (2002).
- [113] R. Peierls, Proc. Phys. Soc. London 52, 34 (1940).
- [114] M. R. Evans, J. Phys.: Condens. Matter 14, 1397 (2002).

- [115] H. E. Cook, J. Chem. Solids 30, 2427 (1969).
- [116] H. E. Cook, Acta Metall. 18, 297 (1970).
- [117] E. E. Ferrero, S. A. Cannas, Phys. Rev. B 76, 031108 (2007).
- [118] G. Gottstein, Y. Ma, L.S. Shvindlerman, Acta Materialia 53, 1535 (2005).
- [119] D. Mattissen, D.A. Molodov, L.S. Shvindlerman, G. Gottstein, Acta Materialia 53, 2049 (2005).
- [120] W. W. Mullins, J. Appl. Phys. 27, 900 (1956).
- [121] C. Rottman, Phys. Rev. Lett. 57, 735 (1986).
- [122] W. Jo, D. Kim, N. Hwang, Am. Ceram. Soc., 89 2369 (2006).
- [123] S.B. Darling, Prog. Polym. Sci. 32, 1152 (2007).
- [124] D. Sundrani, S. J. Sibener, Macromolecules **35**, 8531 (2002).
- [125] D. Sundrani, S. B. Darling, S. J. Sibener, Nano Letters 4, 273 (2004).
- [126] D. Hilbert y S. Cohn-Vossen, *Geometry and the Imagination* (Chelsea Publishing Company, New York, 1956).
- [127] B. ONeill, *Elementary Differential Geometry* (Academic Press, New York, 1997).
- [128] J. Oprea, *Differential Geometry and its Applications* (Prentice Hall, New York, 1997).
- [129] D. Weaire y S. Hutzler, *The physics of Foams*(Oxford, Oxford 2000)
- [130] F. David, *Statistical Mechanics of Membranes and Surfaces* (World Scientific, Singapore, 149-209, 1989).
- [131] R. Penrose, Ann. Hum. Genet. 42, 435 (1979).
- [132] T. C. Lubensky, J. Prost, J Phys. II france 2, 371 (1992).

- [133] C. Blanc, M. Kleman, Eur. Phys. J. E 4, 241 (2001).
- [134] T. L. Chantawansri, A. W. Bosse, A. Hexemer, H. D. Ceniceros, C. J. Garca-Cervera, E. J. Kramer, G. H. Fredrickson1, Phys. Rev. E 75, 031802 (2007).
- [135] C. D. Santangelo, V. Vitelli, R. D. Kamien, D. R. Nelson, Phys. Rev. Lett. 99, 017801 (2007).
- [136] V. Vitelli, A. M. Turner, Phys. Rev. Lett. 93, 215301 (2004).
- [137] A. R. Bausch, M. J. Bowick, A. Cacciuto, A. D. Dinsmore, M. F. Hsu, D. R. Nelson, M. G. Nikolaides, A. Travesset, D. A. Weitz, Science 299, 1716 (2003).
- [138] M. J. Bowick et al., Phys. Rev. B 73, 024115 (2006).
- [139] M. J. Bowick et al., Phys. Rev. E 77, 021602 (2008).
- [140] A. Hexemer, V. Vitelli, E. J. Kramer, G. H. Fredrickson, Phys. Rev. E 76, 051604 (2007).
- [141] D. R. Nelson, Nano Letters 2, 1125 (2002).
- [142] G. A. DeVries, M. Brunnbauer, Y. Hu, A. M. Jackson, B. Long, B. T. Neltner, O. Uzun,B. H. Wunsch, F. Stellacci, Science 315, 358 (2007).
- [143] X. Xing, Phys. Rev. Lett. 101, 147801 (2008).
- [144] G. Wiegmink, Math. Ann. **303**, 325 (1995).
- [145] A. P. Marencic, M. W. Wu, R. A. Register, and P. M. Chaikin, Macromolecules 40, 7299 (2007).
- [146] G.H. Fredrickson, F.S. Bates, Annu. Rev. Mater. Sci. 26, 501 (1996).
- [147] T. P. Lodge, M. Muthukumar, J. Phys. Chem. 100, 13275 (1996).
- [148] R. Colby, Encyclopedia of Materials: Science and Technology pag. 727 (2001).

- [149] R. G. Larson, K. I. Wineyl, S. S. Patel, H. Watanabe, R. Bruinsma, Rheol. Acta 32, 245 (1993).
- [150] A. Ciolino, G. Sakellariou, D. Pantazis, M. Villar, E. Vallés, y N. Hadjichristidis, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 44, 1579 (2006).
- [151] A. Ciolino, Tesis Doctoral, UNS (2006).
- [152] J. L. M. Adams, D. J. Quiram, W. W. Graessley, R. A. Register, G. R. Marchand, Macromolecules 29, 2929 (1996).
- [153] J. M. Sebastian, C. Lai, W. W. Graessley, R. A. Register, Macromolecules 35, 2700 (2002).
- [154] R. A. Register, T. R. Bell, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 30, 569 (1992).

#### Arm Retraction Potential of Branched Polymers in the Absence of Dynamic Dilution

Daniel A. Vega\*

Department of Physics, Universidad Nacional del Sur-CONICET, Avenida L. N. Além 1253, (8000)-Bahía Blanca, Argentina

Leopoldo R. Gómez, Leandro E. Roth, Jorge A. Ressia, Marcelo A. Villar, and Enrique M. Vallés

Planta Piloto de Ingeniería Química (UNS-CONICET), (8000)-Bahía Blanca, Argentina

(Received 28 June 2005; published 14 October 2005)

We study the stress relaxation of model polymer networks containing low contents of star shaped and linear dangling polymers. As compared with their melts, the behavior of star and dangling polymers leads to a dynamic response with unprecedented large relaxation times. By comparing data of star melts with those corresponding to stars and dangling chains residing in polymer networks, we were able to identify the effects of dynamic dilution clearly. Since in polymer networks the dynamic dilution effect is suppressed, we were able by the first time to experimentally test the validity of the potential for arm retraction proposed by Pearson and Helfand.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.95.166002

PACS numbers: 83.10.Kn, 83.10.Gr, 83.80.Va

Introduction.—The viscoelastic response of polymer networks and entangled branched polymer melts have been an outstanding problem in polymer science for several decades [1]. It has been clearly shown that topological entanglements between molecules dominate the features of their motion. The first important step towards solving the entanglement problem was to introduce the "tube" as a mean field description of the topological confinement exerted on a given molecule by the surrounding media [1,2]. In linear chains, the dynamic is controlled by the diffusion of the molecules along its own contour, a process named by Edwards as "reptation" [1]. Unlike a linear chain, branched molecules cannot reptate to recover the equilibrium. In this case, the reptation is severely suppressed and the chains renew their configurations through arm retraction, a process in which the end of each arm independently retracts partway down its confining tube and then reemerges along a different trajectory [2].

A similar process of relaxation has been proposed to explain the rheological behavior of polymer networks. Based on the qualitative success of the theory for star melts, Curro et al. [3] have used the arm retraction mechanism to explain the stress relaxation data of polymer networks obtained via random cross-linking. In this case, the main contribution to the relaxation is attributed to the pendant chains. It has frequently been assumed that the functionality of the branching point (f) plays only a minor role on the viscoelastic response of a star polymers. This is supported by a very extensive set of data showing that the zero-shear viscosity of star melts is independent of the number of arms f for  $4 \le f \le 16$ . As a consequence, according to theory, star arms and pendant chains with the same molecular weight behave equivalently. Although intuitively convincing, at present there is no experimental confirmation for this assumption.

The aim of this work is to provide experimental data on model systems to test some of the hypothesis of the current theories for the dynamic of branched molecules.

Theories. - Doi and Kuzuu [4] and Pearson and Helfand [5] considered the problem of stress relaxation of symmetric star polymers in a fixed network of obstacles. Taking into account the probability distribution of the primitive path lengths at equilibrium and the tube diameter in melts, the arm free end can be thought to be undergoing Brownian motion in a suitable potential field. The probability distribution for arm retraction is then the solution of the Smoluchowski equation for the probability of deepest penetration as a function of time. The potential field for arm retraction comes from the tube model calculation of the plateau modulus  $(G_0)$  and the definition of the molecular weight between entanglements in terms of  $G_0$ . The Pearson-Helfand (PH) model predicts that the potential has the following quadratic form [1,5]:  $U_{\text{PH}}(s) = 15/8n_e s^2$ . Here  $n_e$  is the number of entanglements per star arm, and s (0 < s < 1) is the fractional distance back along the primitive path the free end has been retracted. It can be shown that the time  $\tau(s)$  required to retract the free end a fraction s becomes exponential with  $U_{\rm PH}(s)$ :  $\tau(s) \sim$  $\tau_0 \exp[U_{\rm PH}(s)]$ . Here  $\tau_0^{-1}$  is an attempt frequency, related to the longest Rouse time of the arm [1]. The time required to retract the free end to the junction point fully  $[\tau(s = 1)]$ is then exponential in the length of the arm, leading to a very broad spectrum of relaxation times.

As compared with experiments, it has been shown that this equation largely overpredicts the terminal relaxation time and zero-shear viscosity of entangled star melts [5,6]. Figure 1 shows a comparison between experimental data of dynamic moduli as a function of frequency for three and four arm poly(dimethylsiloxane) (PDMS) star polymer melts and the PH prediction. For this star, the arm molecular weight is  $M_n = 1.35 \times 10^5$  g/mol. Considering  $M_e =$  $9.8 \times 10^3$  g/mol as the molecular weight between entanglements [7], the number of entanglements per arm for this star is  $n_e \sim 14$ . If we use the PH model to estimate the terminal relaxation time for the stars of Fig. 1, we find  $\tau(s = 1) \sim 10^8$  s, when it is, in fact, only  $\sim 10$  s. This

#### Lifshitz-Safran Coarsening Dynamics in a 2D Hexagonal System

Leopoldo R. Gómez and Enrique M. Vallés

Planta Piloto de Ingeniería Química (UNS-CONICET), Camino La Carrindanga, KM 7, 8000 Bahía Blanca, Argentina

Daniel A. Vega\*

Department of Physics, Universidad Nacional del Sur, CONICET, Avenida L. N. Além 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina (Received 6 February 2006; published 31 October 2006)

The coarsening process in a two-dimensional hexagonal system in the region close to both spinodal and order-order transitions was investigated through the Cahn-Hilliard model. We found a distinctive region of the phase diagram where the pinning of dislocations plays only a minor role and the dynamics is led by the triple points. In this region, we found configurations of domains with the same features as those proposed by Lifshitz. As a consequence, different correlation lengths grow logarithmically in time, in good agreement with the predictions of coarsening at low temperatures proposed by Safran.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.188302

The mechanism of coarsening in a two-dimensional system undergoing phase separation following a quench from the high temperature phase to the ordered phase has been the subject of intense investigations for more than three decades [1,2]. Except in certain exceptional circumstances, it has been clearly shown through numerous studies that different systems show a coarsening process satisfying scaling at long times [1]. In this case, the dynamics can be characterized by a simple length scale  $\xi(t)$ that grows in time t as a power law  $(\xi \sim t^q)$  [1,3]. This feature has also been observed experimentally in thin films of block copolymers in the smectic phase [4,5]. In this case, it was shown that the orientational correlation length grows in time as  $\xi_2 \sim t^{1/4}$  and that the dynamics is led by the annihilation of multipoles of disclinations. On the other hand, it has recently been found through simulations [6] and experiments [7] that, in sphere-forming block copolymer thin films, the orientational and translational correlation lengths grow according to different kinetic exponents. The difference in kinetic exponents has been attributed to a preferential annihilation of dislocations located along small angle grain boundaries [6].

In the 1960s, Lifshitz predicted the possibility of formation of a stable lattice of domains on a system with *p*-fold degenerate equilibrium states. According to Lifshitz, this lattice should emerge during the coarsening process due to the dynamic frustration to reach equilibrium [8]. Although this grain structure would not minimize the total free energy of the system, it was shown that it could be kinetically stable. As a consequence of the relaxation driven by the curvature of grain boundaries, bounded regions where three grains meet [triple points (TP)] can become pinned to their positions, slowing down the dynamics. Once the system becomes trapped into this dynamically stable state, the only path to induce further coarsening is through fluctuations or driving forces large enough to unlock the system from the local traps. The first step to introducing Lifshitz's ideas in the coarsening process quantitatively was made by Safran [9]. It was found

#### PACS numbers: 82.35.Jk

that the domains grow according to a power law in time for p < d + 1 (*d* is the spacial dimensionality) but logarithmically in time in the case  $p \ge d + 1$ .

Although a few systems have been found where the growth of the correlation length is logarithmic [10], to the best of our knowledge, there are no systems clearly verifying the Lifshitz-Safran predictions at present.

The dynamics of phase separation for a diblock copolymer can be described by the following time-dependent Ginzburg-Landau equation for a conserved order parameter (Cahn-Hillard model) [11]:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = M \nabla^2 \left\{ \frac{\delta F}{\delta \psi} \right\}. \tag{1}$$

In this equation, the order parameter  $\psi$  is defined in terms of the local density of each block in the block copolymer, M is a phenomenological mobility coefficient, and F is the mean-field free energy functional for a diblock copolymer [11]:

$$F = \int d\mathbf{r}^{3} \left[ U(\psi) + \frac{D}{2} (\nabla \psi)^{2} \right]$$
$$- \frac{b}{2} \iint d\mathbf{r}^{3} d\mathbf{r}^{\prime 3} G(\mathbf{r} - \mathbf{r}^{\prime}) \psi(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}^{\prime}).$$
(2)

Here  $G(\mathbf{r})$  is a solution of  $\nabla^2 G(\mathbf{r}) = -\delta(\mathbf{r})$ , and  $U(\psi) = \frac{1}{2}[-\tau + a(1-2f)^2]\psi^2 + \frac{1}{3}\nu\psi^3 + \frac{1}{4}\lambda\psi^4$ . The parameters  $a, \nu, b$ , and  $\lambda$  are related to the vertex functions derived by Leibler [12]. The parameter  $\tau$  depends linearly on the Flory-Huggins parameter  $\chi$  and provides a measurement of the depth of quench. f is the block copolymer asymmetry, and D is a parameter related to the segment length [11].

Equation (1) leads to spinodal decomposition for  $\tau > \tau_s = 2\sqrt{bD} + a(1-2f)^2$  and to an order-order transition (hexagonal-smectic transition) for  $f = f_c = 1/2$  ( $\tau = 2\sqrt{bD}$ ).

In this work, we solve Eq. (1) in the region near both the order-order and spinodal transitions ( $\tau \ge \tau_s$ ,  $f \le f_c$ ) for a

0031-9007/06/97(18)/188302(4)



Available online at www.sciencedirect.com





Physica B 389 (2007) 94-97

www.elsevier.com/locate/physb

### Grain rotation in 2d-hexagonal systems with competing interactions

Ricardo J. Pignol<sup>a</sup>, Leopoldo R. Gómez<sup>b</sup>, Walter Bast<sup>b</sup>, Daniel A. Vega<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Matemática, Universidad Nacional del Sur, Av. L.N. Além 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina  $^{\hat{\mathbf{b}}}$ Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur, Av. L.N. Além 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina

#### Abstract

We look at a grain rotation mechanism in a bidimensional pattern forming system exhibiting an hexagonal phase. This mechanism is believed to be relevant in the coarsening process of a variety of physical systems with short- and long-range competing interactions. We focus on the Cahn-Hilliard model with thermal fluctuations. The grain rotation process is uncovered from the dynamical evolution of a misoriented circular grain surrounded by an otherwise perfect crystal. © 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 81.10.-h; 68.18.Jk; 61.72.Cc

Keywords: Grain rotation; Cahn-Hilliard; Competing interactions; Hexagonal systems

#### 1. Introduction

During the last two decades a great deal of effort was committed to understanding the mechanisms of pattern formation, ubiquitous in a number of diverse contexts (Rayleigh-Benard convection, ferrimagnetic repulsion in garnet films, and biological growth [1] or block copolymer thin films [2]). Among the different periodic and quasiperiodic equilibrium structures experimentally observed in two dimensional systems are stripes, hexagonally ordered disks, and quasi-crystals. The hexagonal systems pose a particularly challenging problem for analytical treatment and have been addressed in the literature, albeit less frequently than other stable phases (e.g. stripes), with varying degrees of success.

In order to understand the ways coarsening proceeds and order is achieved, several mechanisms have been proposed and studied: curvature driven grain growth [2,3], annihilation of topological defects [4] and, to a lesser extent, grain rotation [5] are examples of such mechanisms.

In particular, the mechanism of grain rotation has been addressed in the context of crystalline solids [6,7].

In this work, we consider 'soft' 2-D systems displaying hexagonal symmetry. Differently from crystalline solids or Lennard-Jones crystals, such soft materials posses the ability of relaxing the elastic free energy through the strain of local domains.

We focus on the dynamical evolution of a misoriented circular region planted in an otherwise perfect lattice exhibiting hexagonal order. For different initial misorientations of the interior region of the circle, we track its evolution at later times and compare results. The conclusions prove helpful in elucidating the various paths that such systems follow to equilibrium.

#### 2. The model and numerical implementation

The context in which our numerical experiments were conducted is provided by the classical Cahn-Hilliard-Cook model [8], describing the dynamics for a conserved order parameter:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = M \nabla^2 \left( \frac{\delta F}{\delta \psi} \right) + \zeta, \tag{1}$$

where  $\psi$  is the order parameter, M is a phenomenological constant accounting for the mobility of the system,  $F(\psi)$  is the free energy functional and  $\zeta$  stands for a random noise

<sup>\*</sup>Corresponding author. Tel.: + 54 291 459 5101; fax: + 54 291 459 5142. E-mail address: dvega@criba.edu.ar (D.A. Vega).

<sup>0921-4526/\$ -</sup> see front matter (C) 2006 Elsevier B.V. All rights reserved. doi:10.1016/j.physb.2006.07.066



Available online at www.sciencedirect.com





Physica A 386 (2007) 648-654

www.elsevier.com/locate/physa

# Effect of thermal fluctuations on the coarsening dynamics of 2D hexagonal system

Leopoldo R. Gómez<sup>a</sup>, Enrique M. Vallés<sup>b</sup>, Daniel A. Vega<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Physics, Planta Piloto de Ingeniería Química Universidad Nacional del Sur - CONICET Av L.N. Além 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina

<sup>b</sup>Planta Piloto de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur - CONICET Camino La Carrindanga Km 7, 8000 Bahía Blanca. Araentina

<sup>c</sup>Department of Physics, Universidad Nacional del Sur - CONICET Av L.N. Além 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina

Available online 14 September 2007

#### Abstract

The dynamics of ordering in a 2D hexagonal system was investigated through the Cahn–Hilliard–Cook model. At low thermal noise amplitudes, pinning forces acting on grain boundaries dominate the dynamics and the coarsening evolves logarithmically in time. As noise amplitude increases, fluctuations becomes large enough to unlock dislocations located along grain boundaries and the grain boundary motion is driven by curvature. The grain boundary relaxation leads to a grain structure with Lifshitz's configurations. In this case the dynamic is also logarithmic as a consequence of the pinning of triple points.

© 2007 Published by Elsevier B.V.

Keywords: Coarsening; Lifshitz-Safran; Hexagonal phase

#### 1. Introduction

The dynamical evolution of phase separating systems has been extensively studied by more than three decades [1]. One of the more extensively studied systems are binary blends. In this case, an initially homogeneous state phase separates into an asymptotic state composed by two domains separated by a relatively sharp interface. The process of coarsening toward this asymptotic state is self similar and exhibits scaling at long times, i.e., the dynamics can be characterized by a simple length scale  $\zeta(t)$  that grows in time according to a power law ( $\zeta \sim t^q$ ). The exponent q in the power law depends on the dimensionality of the system, symmetry and conservation laws [1,2].

In 1962 Lifshitz point out that the process of phase separation would be radically different in systems with a high number of degenerated states [3]. He predicted the possibility of formation of a stable lattice of domains as a consequence of the dynamical frustration to reach equilibrium. Due to the relaxation driven by the curvature of grain boundaries, bounded regions where three grains meet (triple points) can become pinned to

\*Corresponding author.

E-mail address: dvega@criba.edu.ar (L.R. Gómez).

 $<sup>0378\</sup>text{-}4371/\$$  - see front matter @ 2007 Published by Elsevier B.V. doi:10.1016/j.physa.2007.08.056

Polymer 49 (2008) 5191-5194

Contents lists available at ScienceDirect

### Polymer

journal homepage: www.elsevier.com/locate/polymer

#### Polymer Communication

# Synthesis and physicochemical characterization of a well-defined poly(butadiene 1,3)-*block*-poly(dimethylsiloxane) copolymer

Andrés E. Ciolino<sup>a,\*</sup>, Leopoldo R. Gómez<sup>b</sup>, Daniel A. Vega<sup>b</sup>, Marcelo A. Villar<sup>a</sup>, Enrique M. Vallés<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Planta Piloto de Ingeniería Química, PLAPIQUI (UNS-CONICET), Camino La Carrindanga Km. 7, 8000 Bahía Blanca, Argentina <sup>b</sup> Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur (UNS), Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina

#### A R T I C L E I N F O

Article history: Received 27 June 2008 Received in revised form 5 September 2008 Accepted 12 September 2008 Available online 8 October 2008

Keywords: Anionic polymerization Poly(butadiene) Poly(dimethylsiloxane)

#### ABSTRACT

For the first time, order–order and order–disorder transitions were detected and characterized in a model diblock copolymer of poly(butadiene-1,3) and poly(dimethylsiloxane) (PB-*b*-PDMS). This model PB-*b*-PDMS copolymer was synthesized by the sequential anionic polymerization (high vacuum techniques) of butadiene 1,3 (B) and hexamethylciclotrisiloxane (D<sub>3</sub>), and subsequently characterized by nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR), size exclusion chromatography (SEC), Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR), Small-Angle X-ray scattering (SAXS) and rheology. SAXS combined with rheological experiments shows that the order–order and order–disorder transitions are thermoreversible. This fact indicates that the copolymer has sufficient mobility at the timescale and at the temperatures of interest to reach their equilibrium morphologies.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

nolvr

#### 1. Introduction

Poly(dimethylsiloxane) (PDMS) is a silicon-based homopolymer which exhibits a low glass transition temperature, high gas permeability, usability over a wide range of temperatures, low chemical reactivity, and essentially a non-toxic nature [1]. Consequently, the synthesis of complex macromolecular architectures based on PDMS seems to be an interesting research field not only for academic studies but also for many biomedical and industrial applications, like the development of a new group of thermoplastic elastomers [2].

In this communication we report the synthesis and physicochemical characterization of a *model block* copolymer of butadiene 1,3 and dimethylsiloxane (PB-*b*-PDMS). This copolymer was synthesized using sequential addition of monomers employing high-vacuum anionic polymerization techniques [3]. Although the synthesis of similar materials has been reported [4], up to our knowledge, an exhaustive analysis of their rheological properties regarding its order–order and order–disorder transitions has never been discussed. Consequently, the molar mass of this PB-*b*-PDMS copolymer was chosen in order to fall into the intermediate regime where the transitions from a spatially homogeneous (disordered) state to a microphase-separated (ordered) state occur. Both, molecular and morphological properties of the *block* copolymer so obtained were characterized by different experimental techniques.

\* Corresponding author. E-mail address: aciolino@plapiqui.edu.ar (A.E. Ciolino).

#### 2. Experimental

#### 2.1. Materials

All materials were purified by standard anionic polymerization procedures. The initiator employed *sec*-Butyl lithium (*sec*-Bu<sup>-</sup>Li<sup>+</sup>) was prepared *in vacuo* from *sec*-butyl chloride and lithium metal. The monomers 1,3-Butadiene (B) and hexamethylcyclotrisiloxane (D<sub>3</sub>) were purified according to the conventional routines described elsewhere [3]. Tetrahydrofuran (THF) was used as promoter of D<sub>3</sub> polymerization whereas cyclohexane and degassed methanol were used as the solvent and terminating agent, respectively.

#### 2.2. Synthesis of model PB-b-PDMS copolymer

All manipulations were performed under high vacuum in glass reactors equipped with break-seals for the addition of the reagents and constrictions for the removal of products [5,6]. The synthesis of PB-*b*-PDMS was achieved by sequential anionic polymerization as already reported [4]. A scheme of the polymerization apparatus used for the synthesis is shown in Fig. 1. A description of the synthetic pathway employed is briefly described as follows.

The apparatus was connected to the vacuum line, checked for pinholes, flamedried and pumped for 20-30 min in order to remove the volatile species. Then, 5 mL of concentrated *n*-Bu<sup>-</sup>Li<sup>+</sup> 2 M solution in hexane (Aldrich) was injected through the purge constriction (PC) into the purge section flask. The whole apparatus was pumped for an additional 30 min in order to remove the



<sup>0032-3861/\$ –</sup> see front matter @ 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved. doi:10.1016/j.polymer.2008.09.058

#### Relaxational dynamics of smectic phases on a curved substrate

Leopoldo R. Gómez<sup>\*</sup> and Daniel A. Vega<sup>†</sup>

Department of Physics, CONICET-Universidad Nacional del Sur, Av. L.N. Além 1253 (8000) Bahía Blanca, Argentina

(Received 14 August 2008; published 3 March 2009)

We study the dynamics of pattern formation of two-dimensional smectic systems constrained to lie on a substrate with sinusoidal topography. We observe a coupling between defects and geometry that induces the preferential location of positive (negative) defects onto regions with positive (negative) Gaussian curvature. For the curvatures studied here we observe unbinding and self-organization of disclination pairs. The local orientation of the pattern and the location of topological defects can be accurately controlled with the curvature of the underlying substrate. Thus, long-range interactions arising from the geometry of the substrate lead to ordered patterns with potential applications to nanotechnology.

DOI: 10.1103/PhysRevE.79.031701

PACS number(s): 61.30.Hn, 68.15.+e, 02.40.-k

Striped phases are present in a wide variety of physical systems such as ferrimagnetic films with dipolar interactions, Langmuir monolayers, Rayleigh-Bénard convection cells, liquid crystals, and symmetric block copolymers [1,2]. Equilibrium and nonequilibrium features of two-dimensional (2D) striped phases have been intensively studied in the last three decades. In these systems, most of the attention has been focused on the role of topological defects in the dynamics of phase transitions [3].

In the last years, the studies of self-assembly in 2D systems have also been driven by the possible applications to nanotechnology [4]. For example, thin-film patterns of block copolymers have been used as nanolithographic masks for pattern transfer [5]. One of the main difficulties associated to these systems is the lack of long-range order due to the presence of unavoidable topological defects [6]. For striped patterns it was shown that correlation lengths grow slowly with the annealing time during thermal treatments, mainly due to the annihilation of multipoles of disclinations (orientational topological defects) [6]. Slow kinetics of ordering has also been observed in systems with hexagonal symmetry [7,8]. Since most of the nanotechnological applications of selfassembled systems require well ordered patterns, different strategies have been employed to induce long-range order **[9**].

Recently, there has been an increasing interest in the study of 2D modulated phases on nonflat surfaces [10-18]. One of the main differences between planar and curved 2D modulated phases is the nature of topological defects. The curvature of the substrate can impose a topological requirement involving defects in the equilibrium state. This topological requirement is given by the Gauss-Bonnet theorem which relates the integral of the Gaussian curvature with the total disclination charge [10-18].

From the first insights, most of the studies have considered 2D striped phases on spheres. By using the Frank free energy in the one constant approximation, Lubensky and Prost [10] showed that in nematic phases constrained to lie on spheres the fundamental state is given by four +1/2 dis-

1539-3755/2009/79(3)/031701(5)

clinations located at the vertex of a tetrahedron (baseball configuration). It was pointed out that this particular arrangement of defects can be functionalized to obtain divalent or tetravalent spheres [19,20]. In the case of smectic phases on spheres, defect configurations including hedgehog, spirals, and quasibaseball have been identified [11] and recently observed by self-consistent calculations of lamellar forming block copolymers [12].

In this work we investigate the kinetics of ordering of a 2D smectic phase constrained to lie on a curved sinusoidal substrate. Although in our system there is no topological requirement for the existence of defects, since the energy of a defect-free state grows as the curvature of the substrate is increased [10], it is expected that the system relaxes the strain field energy by locating defects on preferential surface sites.

Here we consider the process of pattern formation of a striped phase described by the following free-energy functional [2,21]:

$$F = \int d^2 r \sqrt{g} \left[ U(\psi) + \frac{D}{2} g^{\alpha\beta} \partial_{\alpha} \psi(\mathbf{r}) \partial_{\beta} \psi(\mathbf{r}) \right] - \frac{b}{2} \int \int d^2 r d^2 r' \sqrt{g} \sqrt{g'} G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}'), \quad (1)$$

where  $\psi$  describe the order parameter field,  $U(\psi) = -\tau \psi^2 + u \psi^4$  is the typical double well with two minima, *D* is related to the penalization to form interfaces, *g* is the determinant of the metric  $g_{\alpha\beta}$  of the curved substrate, and  $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  is a Green's function which takes into account the competing long-range interactions.

Recently, Santangelo *et al.* [13] have argued that the extrinsic curvature may be an important factor in determining the pattern configuration of columnar phases. In that study, the columnar phases were obtained with a 0.3  $\mu$ m thick film of a cylinder forming block copolymer deposited on a curved substrate. The experiments image the top layer of a film roughly ten layers thick [top layer of a three-dimensional (3D) array of hexagonally packed cylinders]. It has been argued that due to the coupling with the extrinsic curvature, a boundarylike term aligns the columns at the regions where the Gaussian curvature of the substrate changes the sign.

<sup>\*</sup>lgomez@uns.edu.ar

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup>dvega@criba.edu.ar

#### Spinodal-assisted nucleation during symmetry breaking phase transitions

Daniel Vega<sup>1\*</sup> and Leopoldo Gómez<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Princeton Institute for the Science and Technology of Materials,

Princeton University, Princeton,

New Jersey 08544, USA

and

<sup>2</sup>Department of Physics, Universidad Nacional del Sur - CONICET Av L.N. Além 1253. (8000) - Bahía Blanca. Argentina

The kinetics of spinodal-assisted crystallization in a region of the phase diagram where the dynamics is controlled by the critical slow down was studied by means of a Cahn-Hilliard model. The length scale selectivity conducted by the spinodal process led to the formation of a filamentary network of density fluctuations that resemble the scarred states found in quantum chaos systems. The present work reveals that the early structure of density fluctuations acts like a precursor for crystallization and deeply affects the orientational and translational correlation between growing crystals.

The processes of structure out of a homogeneous system undergoing a symmetry breaking phase transition is an important phenomenon encountered in a large number of quite dissimilar areas like condensed matter [1], particle physics and cosmology [2]. One of the main mechanisms leading to phase separation in these systems is spinodal decomposition (SD). This process has been investigated in a wide number of systems like inorganic glasses, polymers, metal alloys, liquid metal films or colloidal systems. Differently from the nucleation and growth process, SD does not require large fluctuations to initiate the phase separation and it is characterized by the exponential growth of density fluctuations of a dominating wavelength, entirely determined by the thermodynamic properties of the system [3], [4].

In the classical view of SD, at early times the wavelength selectivity gives rise to the well-known ring in the pattern of scattered radiation. In real space, the wavelength selectivity is visualized as a labyrinthic pattern of density fluctuations. As time proceeds, an array of domains with short ranged order develops. Long-range order can be achieved by thermal treatments involving a slow coarsening towards the equilibrium phase [5].

Differently from the standard pictures of nucleation and growth or SD, experimental data on different systems also suggest a different pathway towards equilibrium, involving a combination of both mechanisms [6]-[15].

Experimental and theoretical results on different polymeric systems clearly indicate a spinodal kinetics before the emergence of the crystalline structure [6]-[8]. During the early stage of phase separation there is an induction time where density fluctuations of a given wavelength are continuously amplified. Although most of the studies have been focused in the crystallization process of polymers and proteins [9], similar findings in systems where the nature of the interactions is completely different, like self organized nanocrystalline alloys [10], Rayleigh -Bénard convection patterns [11], [12], or thin film dewetting [13]-[15], suggest the existence of an universal phenomenon where SD enhance the nucleation of the equilibrium structure. Another signature of universality is provided by experimental data on polymer crystallization and dewetting indicating the existence of correlations between growing domains [13], [8]. At present, neither the link between the density fluctuations and the precursors for crystallization nor the origin of such correlations have been established.

Here we investigate the process of spinodal-assisted nucleation by means of a Cahn-Hilliard model [3], [16]. This is one of the simplest theoretical pictures to describe the process of symmetry breaking phase transitions. Although this model do not contemplate any detailed information about the free energy, it has the great advantage of allowing to describe the universal mean field response of a great variety of systems [17].

In the neighborhood of the critical temperature, the free energy of a wide variety of systems with strong wave length selectivity, like Langmuir films, block copolymers, magnetic garnets or ferrofluids, can be phenomenologically described by an order parameter free energy functional of the form [17]:

$$F = \int d\mathbf{r}^{3} [U(\psi) + \frac{D}{2} (\nabla \psi)^{2}] -\frac{\beta}{2} \int \int d\mathbf{r}^{3} d\mathbf{r}'^{3} G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \,\psi(\mathbf{r}) \,\psi(\mathbf{r}')$$
(1)

where  $\psi(\mathbf{r})$  is the order parameter (OP) (e.g., local density or magnetization in block copolymers or magnetic systems, respectively),  $G(\mathbf{r})$  is a solution of  $\nabla^2 G(\mathbf{r}) = -\delta(\mathbf{r})$ , and  $U(\psi) = -\frac{1}{2}\tau\psi^2 + \frac{1}{3}\nu\psi^3 + \frac{1}{4}\kappa\psi^4$ . The parameters  $\beta$ ,  $\nu$ ,  $\kappa$  and D are phenomenological constants which can be computed from microscopic models [17], and  $\tau$  provides a measurement of the depth of quench. In the spinodal region,  $U(\psi)$  favors periodic profiles of well defined wavelength and symmetry. The last term in equation (1) takes into account the long-range free energy contribution [17],[16].

<sup>\*</sup>Electronic address: dvega@princeton.edu