

EL PROBLEMA THOMSON EN COPOLÍMEROS BLOQUE CONFINADOS A CASCARONES ESFÉRICOS

**Nicolás A. García^a, Leopoldo R. Gómez^a, Fernando S. Buezas^a, Enrique M. Vallés^b and
Daniel A. Vega^a**

^a*Depto. de Física, Instituto de Física del Sur, Universidad Nacional del Sur. CONICET, Avda. LN Alem
1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina, nicolas.garcia@uns.edu.ar, <http://www.uns.edu.ar/>*

^b*Plapiqui, Depto. de Ing. Química, Universidad Nacional del Sur. CONICET, Camino La Carrindanga
Km7, 8000 Bahía Blanca, Argentina, <http://www.plapiqui.edu.ar/>*

Keywords: Copolímeros bloque, Problema de Thomson, formación de patrones, Ginzburg-Landau, Scars.

Abstract. En este trabajo se estudia la cinética de ordenamiento de un copolímero dibloque confinado a un cascarón esférico. El proceso de separación de fases es estudiado en cascarones de diferentes radios mediante el modelo de Ginzburg-Landau dependiente del tiempo para un parámetro de orden conservado. La dinámica relajacional se estudia mediante la técnica de elementos finitos considerando un funcional de energía libre que contiene interacciones competitivas de corto y largo alcance. Para cascarones esféricos pequeños se observa que el sistema cristaliza en diferentes poliedros regulares, análogos a las configuraciones predichas por la solución del problema de Thomson para electrones confinados a una esfera. A medida que se incrementa el radio, el sistema va introduciendo defectos topológicos hasta llegar a arreglos de defectos ("scars") de bajo costo energético.

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Polímeros y Copolímeros

Durante la última década las macromoléculas o copolímeros multibloque han sido objeto de numerosos estudios en el marco de la ciencia y tecnología de materiales. Esta clase de macromoléculas está compuesta de dos o más bloques de polímeros incompatibles unidos entre sí a través de un enlace químico. A diferencia de las mezclas de polímeros, los copolímeros no pueden separarse en fases a escalas macroscópicas; en su lugar, por debajo de una temperatura característica, los copolímeros en bloque dan lugar a complejas y fascinantes nanoestructuras (Bates and Fredrickson, 1999).

Dependiendo de la estructura química de cada bloque y de la morfología de la macromolécula, pueden formarse estructuras con una amplísima variedad de propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas, etc.. Recientemente el estudio de mecanismos de relajación en copolímeros bloque ha adquirido notable interés debido a su importancia tecnológica en nanotecnología (Ruzzete and Leibler, 2005). Por ejemplo, la formación de patrones mediante litografía permite fabricar arreglos de puntos metálicos para almacenamiento de alta densidad de información o arreglos de puntos cuánticos para la fabricación de láseres de InGaAs/GaAs (Harrison et al., 2000). Sin embargo, la gran mayoría de las aplicaciones tecnológicas donde se prevé el uso films delgados de copolímeros bloque requieren de la obtención de estructuras con un alto grado de ordenamiento. El estado de ordenamiento de los films delgados está condicionado por la presencia de diferentes tipos de defectos estructurales, tales como bordes de grano, dislocaciones y disclinaciones (Vega et al., 2005; Gómez et al., 2006). Si bien se han propuesto diversas técnicas para lograr inducir ordenamiento en estos sistemas, al presente los más económicos y prácticos son los tratamientos térmicos. Sin embargo, dado que en este caso la eliminación de defectos es un proceso lento, es imprescindible buscar condiciones experimentales que permitan acelerar los mecanismos que conducen a sistemas bien ordenados. En este sentido, una de las rutas más promisorias para lograr altos grados de ordenamiento es el uso de sustratos curvos (Gómez and Vega, 2009). Mientras que en sistemas planos los defectos topológicos son excitaciones del estado fundamental, la curvatura puede estabilizar defectos altamente energéticos, tales como disclinaciones. Recientemente se ha estudiado el efecto de la curvatura sobre los mecanismos de formación de patrones y la dinámica de defectos topológicos. En sistemas con simetría esméctica se ha encontrado que la dinámica relajacional hacia el equilibrio involucra defectos topológicos en el estado fundamental.

En este trabajo se estudia la cinética de ordenamiento y configuraciones de equilibrio de un copolímero dibloque confinado a un cascarón esférico de un espesor inferior al radio de giro de la macromolécula.

1.2 El Problema de Thomson

El problema de Thomson es un problema clásico de la física. Fue postulado por Joseph John Thomson en 1904 como parte de su modelo atómico denominado "modelo del budín de pasas" (Thomson, 1904). El problema consiste en distribuir n cargas iguales en la superficie de una esfera de modo que se hallen en equilibrio o, de manera semejante, hallar la distribución que hace mínimo el potencial electrostático de las cargas. La dificultad de hallar este mínimo radica en el hecho de que el número de las disposiciones estables (mínimos locales) depende fuertemente del número total de cargas. Hasta la fecha no existe una función exacta que relacione el potencial mínimo con el número de cargas. Si bien se han propuesto aproximaciones asintóticas para dicha función sólo se conocen soluciones analíticas exactas para un pequeño

número de partículas. En general, para problemas con un gran número de partículas se recurre necesariamente a soluciones numéricas.

Si bien hoy sabemos que este modelo no es apropiado para describir al átomo, por analogía con otros sistemas, este problema tiene diversas aplicaciones en física, química y biología, que incluyen entre otros, la disposición de las subunidades proteicas dentro de los virus esféricos, la cristalización de iones o 'bubblons' cerca de la superficie de un aglomerado de helio líquido, la cristalización de electrones en el contorno de un semiconductor esférico o la estabilidad de fullerenos. Es importante destacar que sólo para ciertos números de partículas se obtienen poliedros regulares.

2 MODELO.

La ecuación de Ginzburg-Landau dependiente del tiempo para un parámetro de orden conservado viene dada por (modelo de Cahn-Hilliard) (Gómez et al., 2006):

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = M \nabla^2 \left\{ \frac{\partial F}{\partial \psi} \right\} \quad (1)$$

donde el parámetro de orden ψ mide las fluctuaciones en densidad en el material, M es el coeficiente fenomenológico de movilidad, F es el campo medio del funcional de energía libre para un copolímero dibloque. Aquí F se puede descomponer como (Leibler, 1980):

$$F = F_S + F_L \quad (2)$$

donde F_S es el término de corto alcance y F_L es el de largo alcance:

$$F_S = \int \left[\frac{D}{2} (\nabla \psi(\mathbf{r}))^2 + W(\psi) \right] d^3 \mathbf{r} \quad (3)$$

$$F_L = \frac{b}{2} \int d^3 \mathbf{r} \int \psi(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}') G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}' \quad (4)$$

la energía local $W(\psi)$ en 3 tiene la forma del doble pozo:

$$W(\psi) = \left[-\frac{\tau}{2} + \frac{a}{2} (1 - 2f)^2 \right] \psi(\mathbf{r})^2 + \frac{v}{3} (1 - 2f) \psi(\mathbf{r})^3 + \frac{u}{4} \psi(\mathbf{r})^4 \quad (5)$$

y la función $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ en 4 es tal que satisface $\nabla^2 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Los parámetros a , v , b y λ están relacionados con funciones de correlación derivadas por Leibler (conocidas como *vertex functions*) aunque generalmente son considerados como fenomenológicos. El parámetro τ depende linealmente de χ (parámetro de Flory-Huggins), el cual provee una medida de la interacción y la miscibilidad entre los polímeros que forman el copolímero y es proporcional a la inversa de la temperatura, f es la asimetría del copolímero y D es una penalización por formar interfaces, originada por las interacciones desestabilizantes de corto alcance debido a la incompatibilidad termodinámica entre los bloques. Reemplazando los dos términos de energía libre 3 y 4 en la ecuación 1 se obtiene una ecuación a derivadas parciales que modela la evolución del sistema:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -M \nabla^2 [f(\psi) + D \nabla^2 \psi] - b \psi \quad (6)$$

donde $f(\psi)$ es la función:

$$f(\psi) = \left[\tau - a(1 - 2f)^2 \right] \psi - v(1 - 2f) \psi^2 - u \psi^3 \quad (7)$$

En este trabajo se resuelve la ecuación 6 modificada para tener en cuenta las fluctuaciones térmicas.

3 MÉTODO.

3.1 Solución por técnica de elementos finitos

Mediante el algoritmo de elementos finitos implementado computacionalmente en el software Flex PDE se resolvió la ecuación

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -M \nabla^2 [f(\psi) + D \nabla^2 \psi] - b \psi + \eta \varepsilon(\mathbf{r}, t), \quad (8)$$

equivalente a la ecuación 6, pero donde se ha agregado un ruido gaussiano $\eta \varepsilon(\mathbf{r}, t)$ para tener en cuenta fluctuaciones térmicas. Tal ruido satisface el teorema de fluctuación- disipación, que implica que no existen correlaciones espaciales ni temporales:

$$\langle \varepsilon(\mathbf{r}, t) \rangle = 0 \quad (9)$$

$$\langle \varepsilon(\mathbf{r}, t) \varepsilon(\mathbf{r}', t') \rangle = 2k_B T M \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \quad (10)$$

En la superficie del cascarón se ha impuesto a la función condiciones de borde de equilibrio (condiciones de borde naturales) y antes de iniciar cada corrida numérica se le ha asignado a ψ valores aleatorios para lograr así una configuración inicial desordenada que emula la fase de alta temperatura.

3.2 Ubicación de puntos de red y triangulación Delaunay

A tiempos cortos el proceso de separación de fases es caracterizado por la amplificación exponencial del parámetro de orden. Durante esta etapa, las interacciones competitivas del sistema generan una estructura de dominios aproximadamente esféricos que tienden a formar estructuras locales con simetría hexagonal. Para estudiar los mecanismos de evolución es necesario computar tanto el número de defectos, como las posiciones de los mismos. La posición de los discos (o puntos de red) se determinan por medio de una rutina que asigna a cada centro de disco un punto de malla, sólo si la intensidad decrece monótonamente al alejarnos del punto (Vega et al., 2005). Luego se procede a calcular el número de primeros vecinos de cada disco (Bausch et al., 2003). Esto se realiza por medio de un diagrama de Delaunay. Esta rutina construye el menor polígono que contiene a cada disco trazando bisectrices a las líneas que unen discos vecinos. De esta forma, se obtiene una partición que llena completamente el espacio bidimensional. Luego, se identifican los vecinos cercanos por medio de una triangulación, que consiste en unir los discos que tengan lados comunes de los poliedros de Delaunay. Una vez calculado el número de vecinos de cada disco, quedan determinados tanto el número como las posiciones de los defectos.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para estudiar la correlación entre las configuraciones de equilibrio de copolímeros dibloque y el problema de Thomson, es necesario establecer en primer lugar la zona del diagrama de fases donde la simetría en zonas libres de defectos es localmente hexagonal. Si bien en sistemas no confinados las simetrías de equilibrio han sido claramente establecidas a través de teorías de campo promedio y calculos autoconsistentes, en nuestro caso el efecto del confinamiento juega

un rol importante; entonces, establecer la simetría local requiere la reevaluación del diagramas de fase. En este estudio, se determinó que la simetría de interés se puede estudiar fijando los parámetros de la energía libre en $a = 1.50$, $b = 0.01$, $D = 0.10$, $u = 0.38$, $v = 2.30$ y $f = 0.45$. En este caso, la distancia típica entre discos es del orden de k_0^{-1} , donde $k_0 = (b/D)^{1/4}$ y la profundidad del tratamiento térmico al cual se produce la transición de orden desorden es aproximadamente $\tau_{ODT} = 0, 2$.

4.1 Configuraciones de equilibrio y análisis topológico

Con los parámetros optimizados según se indicó anteriormente, se procedió a realizar un barrido de radios, donde a cada rutina se le asignaba un radio diferente. El barrido comenzó con $R_i = 5$ aumentando regularmente de a 0.5 hasta llegar $R_f = 50$. El espesor del cascarón ΔR se fijó en $\Delta R = 2$, aproximadamente 6 veces menor que la distancia típica entre discos. Una vez alcanzado el equilibrio, se ubicaron los centros de los discos y se triangularon los datos. Mediante la triangulación de Delaunay se determinó para los diferentes radios el número de vecinos próximos asociados a cada disco.

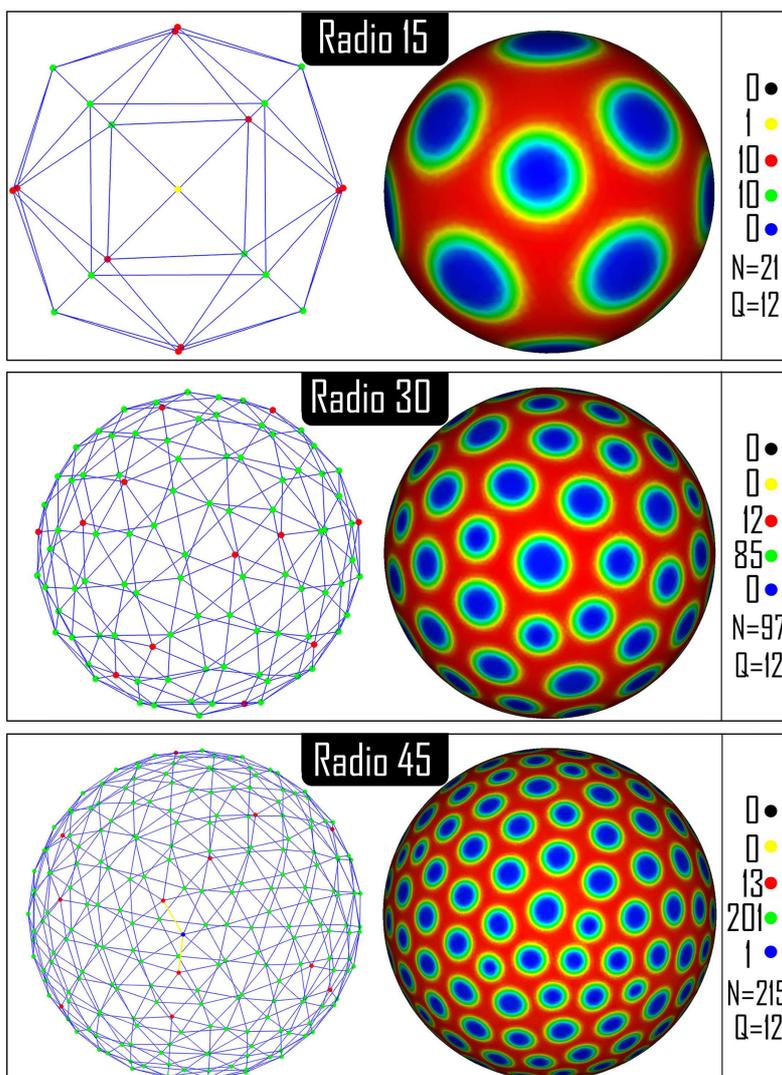


Figure 1: Resultados de las rutinas y sus respectivas triangulaciones. Radios 15, 30 y 45.

En sistemas hexagonales se definen los defectos topológicos como las esferas con un número de vecinos distinto de 6. La carga topológica asociada está dada por $q = 6 - v$, donde v es el número de vecinos. La carga topológica total de una configuración es la suma de cada una de las cargas. Existe una relación entre la carga topológica y la topología de la superficie. En el caso de esferas se tiene que la carga topológica total debe ser siempre 12. Los resultados de la triangulación para las diferentes configuraciones y algunos de los poliedros regulares asociados se encuentran detallados en la siguiente tabla:

R	N	N₃	N₄	N₅	N₆	N₇	S	Q	Poliedro
6.5	4	4	-	-	-	-	T_d	12	Tetraedro
8.0	6	-	6	-	-	-	O_h	12	Octaedro
9.5	9	-	3	6	-	-	D_{3h}	12	Prisma triangular
10.5	10	-	2	8	-	-	D_{4d}	12	Dipiramide cuadrada
11.0	12	-	-	12	-	-	I_h	12	Icosaedro
11.5	14	-	-	12	2	-	D_{6d}	12	Dipiramide hexagonal
12.0	13	-	1	10	2	-	C_{2v}	12	-
13.0	15	-	-	12	3	-	D_3	12	-
13.5	20	-	-	12	8	-	D_{3h}	12	-
15.0	21	-	1	10	10	-	C_{2v}	12	-
30.0	97	-	-	12	85	-	C_2	12	-
45.0	215	-	-	13	201	1	-	12	-

Table 1: Análisis topológico de resultados representativos. Aquí **R** es el radio del cascarón, **N** el número total de discos en el cascarón e N_i indica el número total discos con i vecinos. **S** es el tipo de simetría que caracteriza a la configuración de acuerdo a la notación de Schönflies. En **Q** se indica la carga topológica (notar que siempre es 12) y en la última columna, de existir, se especifica el poliedro equivalente.

Se puede observar que si bien la carga topológica neta para todas las configuraciones estudiadas es siempre 12 (tal como exige la topología del problema) dependiendo del radio aparecen diferentes configuraciones de defectos.

En todos los casos anteriores, las figuras, triangulaciones y análisis topológico están en buen acuerdo con las soluciones conocidas para el Problema de Thomson. Es interesante observar que para radios pequeños el sistema cristaliza en poliedros regulares (configuraciones óptimas para minimizar la energía) y a medida que el radio aumenta, el sistema va introduciendo necesarios defectos topológicos (ver por ejemplo, cascarón de radio 15 en figura 1) hasta llegar a arreglos de dislocaciones denominados *scars* de bajo costo energético relativo (ver cascarón de radio 45 en figura 1).

4.2 Energía libre

Dos alternativas para determinar si la dinámica de ordenamiento ha alcanzado una configuración de equilibrio es a través de la evolución del parámetro de orden o directamente de la energía. En la fig. 2 se muestra el valor promedio del parámetro de orden ψ integrado sobre todo el sistema ($\langle \psi^2 \rangle$). Se pueden observar tres regímenes bien definidos. A tiempos cortos el sistema está totalmente desordenado y presenta las mismas características que la fase de alta temperatura. Como en nuestro caso la dinámica es del tipo espinodal, a tiempos intermedios la inestabilidad del sistema induce la formación del patrón, que evoluciona tanto incrementando el valor del parámetro de orden hasta su valor de saturación como eliminando y relajando de-

fectos topológicos. Entonces, como el valor promedio del parámetro de orden evoluciona muy lentamente es difícil establecer el tiempo en el cual se alcanza el equilibrio.

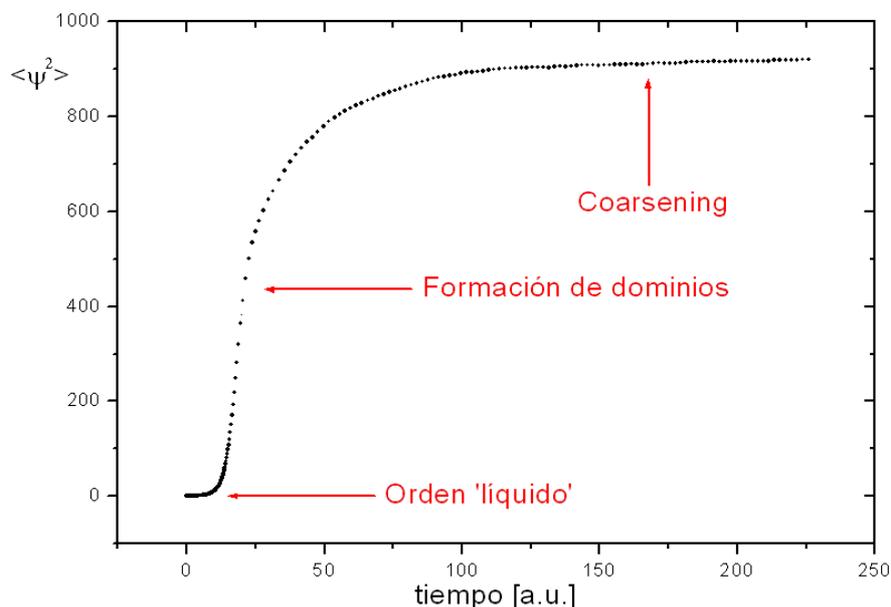


Figure 2: Evolución del valor cuadrático promedio del parámetro de orden $\langle \psi^2 \rangle$.

Por otro lado, el estado de equilibrio se puede determinar más precisamente a través de la energía. Un método aproximado para calcular la energía del sistema es mediante el funcional de Brazovskii. Como en nuestro caso existe una altísima selectividad de modos, esta resulta una excelente aproximación. En el modelo de Brazovskii el funcional de energía libre viene dado por (Brazovskii, 1975):

$$F_{Br} = \int \left\{ \frac{\tau}{2} \psi(\mathbf{r})^2 + \frac{D}{q_0^2} [(\nabla^2 + q_0^2) \psi(\mathbf{r})]^2 - \frac{v}{3} \psi(\mathbf{r})^3 + \frac{u}{4} \psi(\mathbf{r})^4 \right\} d^3 \mathbf{r} \quad (11)$$

La figura 3 muestra la energía de Brazovskii en función de radio del cascarón. Esta energía corresponde al valor de q_0 para el cual la energía es mínima (ver inset de la figura 3). Independientemente del radio del cascarón, se observó que la energía de Brazovskii es mínima para $q_0 \simeq 0.745$, que es determinado por las interacciones competitivas de corto y largo alcance. En la figura 3 se observa que la densidad de energía depende del radio del cascarón y presenta una serie de mínimos locales. Estas configuraciones de baja energía aparecen principalmente como resultado de una competencia entre el número de discos y las fuerzas de compresión-dilatación entre vecinos próximos cercanos.

La figura 3 también incluye la energía de corto alcance F_s . Se puede observar que si bien hay importantes diferencias entre ambas energías, los mínimos locales están localizados a radios similares. Esto indica entonces que el rol fundamental del término de largo alcance es establecer la longitud característica del sistema, pero las configuraciones de equilibrio quedan determinadas principalmente por F_s .

5 CONCLUSIONES

En este trabajo se llevaron a cabo simulaciones donde un sistema desordenado es colocado de manera instantánea en la zona espinodal y se lo deja evolucionar hasta alcanzar la configu-

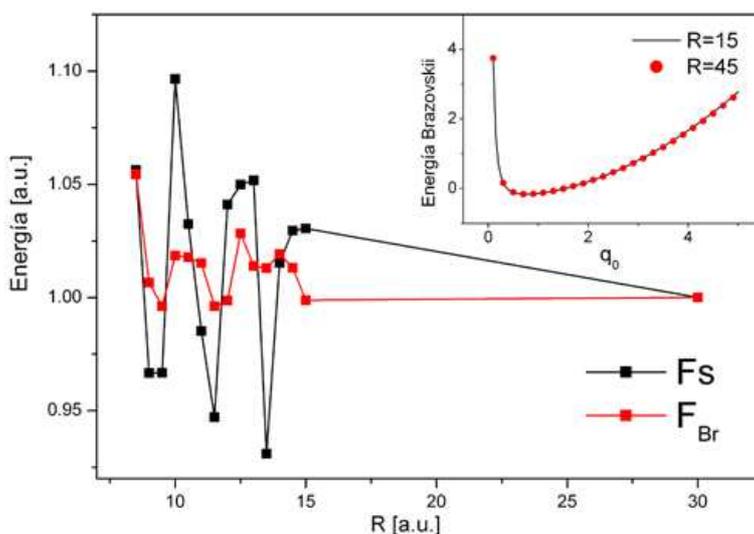


Figure 3: Energía de Brazovskii (símbolos rojos) y de corto alcance (símbolos negros). Inset: Energía de Brazovskii en función de q_0 .

ración final de mínima energía. De este modo, se encontró que a pequeños radios del cascarón, el sistema cristaliza en diferentes poliedros regulares y a medida que el radio se incrementa el sistema introduce necesarios defectos topológicos hasta llegar a arreglos de defectos denominados *scars* de bajo costo energético. Tanto los datos de la tabla 4.1 como de la figura 1 están en acuerdo con las soluciones conocidas para el Problema de Thomson. Esto demuestra que la analogía entre este sistema de copolímero confinado y el modelo atómico es aceptable. Por otra parte, todas las configuraciones finales tienen una carga topológica neta de 12, en acuerdo con la topografía del problema.

REFERENCES

- Bates F. and Fredrickson G. Block copolymers designer soft materials. *Physics Today*, pages 32–38, 1999.
- Bausch A., Bowick M., Cacciuto A., Dinsmore A., Hsu M., Nelson D., Nikolaidis M., Travasset A., and Weitz D. Grain boundary scars and spherical crystallography. *Science*, 299:1716–1718, 2003.
- Brazovskii S. Phase transition of an isotropic system to a nonuniform state. *Sov. Phys.-JETP*, 299:85–89, 1975.
- Gómez L., Vallés E., and Vega D. Lifshitz-safran coarsening dynamics in a 2d hexagonal system. *Physical Review Letters*, 97:188302–1–188302–4, 2006.
- Gómez L. and Vega D. Relaxational dynamics of smectic phases on a curved substrate. *Physical Review E*, 79:031701–1–031701–5, 2009.
- Harrison C., Adamson D., Zhengdong C., Sebastian J., Sethureman S., Huse D., Register R., and Chaikin P. Mechanism of ordering in stripped patterns. *Science*, 290:1558–1660, 2000.
- Leibler L. Theory of microphase separation in block copolymers. *Macromolecules*, 13:1602–1617, 1980.
- Ruzzete A. and Leibler L. Block copolymer in tomorrows plastic. *Nature Materials*, 4:19–31, 2005.
- Thomson J. On the structure of the atom. *Philosophical Magazine*, 7:237–265, 1904.

Vega D., Harrison C., Angelescu D., Trawick M., Huse D., Chaikin P., and Register R. Ordering mechanism in two-dimensional sphere forming block copolymers. *Physical Review E*, 71:061803–1–061803–12, 2005.