

## MECANISMOS DE ORDENAMIENTO EN COPOLIMEROS BLOQUE CON PATRONES DE SIMETRIA HEXAGONAL

L.R. Gomez<sup>\*</sup>, D.A. Vega<sup>\*</sup>, C.K. Harrison<sup>†</sup>, M.L. Trawick<sup>§</sup>, D.E. Angelescu<sup>§</sup>, R.A.  
Register<sup>‡</sup>, P.M. Chaikin<sup>§</sup>.

<sup>\*</sup> Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur  
Avda Alem 1253, B8000CPB Bahía Blanca, Argentina. TE: 54-(0291)-4595156–Interno 2820  
e-mail: [dvega@criba.edu.ar](mailto:dvega@criba.edu.ar)

<sup>†</sup> National Institute of Standards and Technology (NIST)  
Gaithersburg, MD 20899

<sup>§</sup>Department of physics, Princeton University  
New Jersey 08544

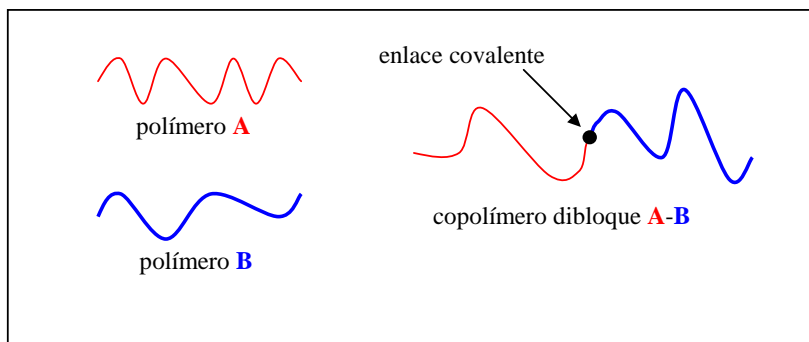
<sup>‡</sup>Department of Chemical Engineering, Princeton University  
New Jersey 08544

**Palabras clave:** Copolímeros, Films delgados, Patrones periódicos, Simulaciones, Defectos, Ordenamiento, Hexatics.

**Resumen.** *Se estudiaron los mecanismos de ordenamiento en sistemas bidimensionales de copolímeros bloque asimétricos mediante simulaciones por computadora con el método de simulación de celdas. Mediante el análisis de los patrones se determinó la evolución temporal de las densidades de disclinaciones y dislocaciones y la función de correlación orientacional. Se observó que la mayoría de las disclinaciones del sistema condensan en bordes de grano y que la dinámica parece estar gobernada por la interacción entre líneas de dislocaciones y disclinaciones. Se obtuvo un muy buen acuerdo entre los resultados de la simulación y datos experimentales obtenidos en films delgados de copolímeros bloque asimétricos.*

## 1 INTRODUCCIÓN

Los polímeros son materiales formados por grandes cadenas moleculares constituidas por la repetición de unidades básicas denominadas monómeros. Los copolímeros bloque se forman al unir por medio de enlaces covalentes dos o más cadenas de polímeros de estructuras diferentes. La figura 1 muestra un esquema de polímeros y copolímeros bloque:



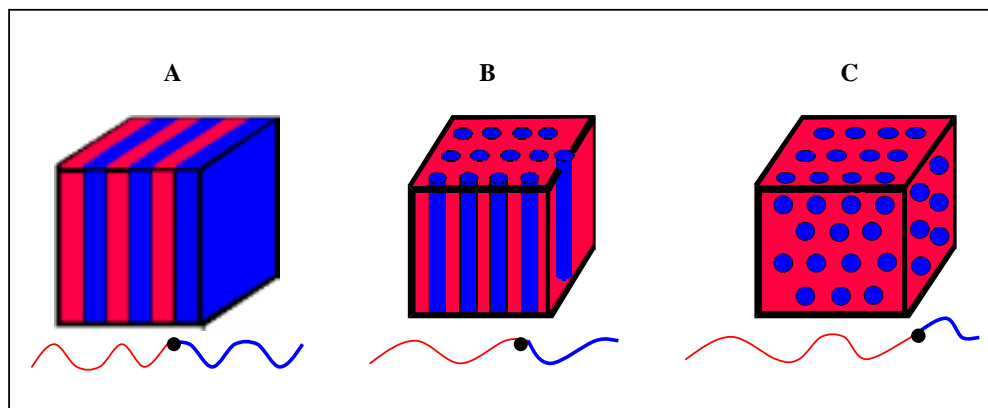
*Figura 1: Esquema de polímeros de cadenas A y B, y copolímeros dibloque de cadenas A-B.*

Si los bloques que constituyen el copolímero son termodinámicamente incompatibles entre sí, debajo de una temperatura característica se produce una “microseparación” de fases que generalmente conduce a la formación de patrones periódicos<sup>1</sup>. Es importante notar que debido a la restricción que impone la unión covalente entre bloques, no puede darse en este tipo de sistemas una macroseparación de fases como la observada, por ejemplo, en una descomposición tipo espinodal. Usualmente por razones históricas se utiliza la terminología “microseparación” de fases; sin embargo el orden de magnitud típico del parámetro de red es de unas pocas decenas de nanómetros. Por debajo de una temperatura característica donde aparece la microseparación de fases, denominada temperatura de transición orden-desorden ( $T_{ODT}$ ), los copolímeros bloque presentan una transición que da lugar a la formación de estructuras periódicas. Por encima de  $T_{ODT}$  el copolímero presenta una densidad uniforme (excluyendo fluctuaciones que pueden ser relevantes a temperaturas cercanas a  $T_{ODT}$ ). Por otra parte, este tipo de sistemas también puede presentar transiciones tipo orden-orden, entre diferentes estructuras periódicas.

La figura 2 muestra tres de las posibles estructuras que se pueden obtener en copolímeros dibloque, al variar la longitud relativa de los distintos bloques.<sup>2,4</sup>

Dadas las características de los copolímeros bloque, es posible sintonizar diferentes propiedades térmicas, mecánicas, difusivas, etc. de acuerdo a cada requerimiento específico. Por ejemplo, puede seleccionarse una de las fases en estado vítreo y otra en estado ‘viscoso’ para lograr materiales de alto impacto o seleccionar uno de los bloques hidrofóbico y el otro hidrofílico para que actúe como compatibilizante de una mezcla incompatible de materiales hidrofobos e hidrofílicos. Entre las aplicaciones de este tipo de materiales, por citar unas pocas, se encuentran la mayoría del packaging, compatibilizantes, cosméticos, lubricantes, y

múltiples partes de la industria automotriz.



**Figura 2:** *Diferentes patrones que se pueden obtener al variar la longitud de las cadenas. En A se ven los patrones tridimensionales que se obtienen cuando las cadenas del copolímero son de igual longitud. B muestra el arreglo de cilindros que se obtiene cuando las cadenas rojas son más largas que las azules. C muestra el arreglo de esferas que se obtienen cuando la asimetría entre las cadenas es aún mayor.*

Una de las motivaciones fundamentales de este estudio es que los copolímeros bloque de estructura bien definida pueden ser utilizados para litografía a escalas nanométricas (nanolitografía). Esta tecnología permitiría la formación de ‘templates’ para la creación de circuitos impresos o desarrollo de sistemas con alta capacidad de almacenamiento de información.

Si bien en la actualidad se tiene un amplio conocimiento sobre las estructuras de equilibrio de estos sistemas, se conoce muy poco sobre la evolución dinámica hacia estas estructuras. Como en general, para la formación de estructuras periódicas se parte de situaciones muy alejadas del equilibrio, es de sumo interés tanto académico como tecnológico conocer cuales son los parámetros microscópicos que dominan la evolución hacia el equilibrio.

Trabajos previos de nuestro grupo mostraron que la evolución hacia el equilibrio está dominada por diferentes procesos de aniquilación de defectos estructurales.<sup>6, 7</sup> Sin embargo, por diversas dificultades experimentales hasta el momento no se han podido determinar claramente cuales son los mecanismos de interacción fundamentales que dominan la evolución hacia un estado de orden.

En este trabajo nosotros hemos simulado la evolución hacia el equilibrio de patrones con simetría hexagonal. Aquí se empleó el modelo de Cahn-Hillard-Cook (CHC) para determinar la evolución del parámetro de orden. Este modelo es equivalente a la ecuación de Guinzburg-Landau para un parámetro de orden conservado e incluye un término repulsivo en la energía libre. Una discretización de esta ecuación conduce a un método de simulación de celdas (CDS), el cual ha sido extensamente utilizado para simular la evolución del parámetro de orden en diferentes tipos de sistemas (convección de Rayleigh-Benard, sistemas bifásicos, etc.). Si bien este método no permite obtener información detallada sobre las conformaciones

de equilibrio de las cadenas (por realizarse un “coarse graining” de la energía libre) presenta grandes ventajas frente a otros métodos tales como simulaciones Monte Carlo o dinámica molecular porque permite determinar la evolución del sistema a tiempos largos con un costo computacional muy reducido.

## 2 ECUACIONES DE EVOLUCION DEL SISTEMA

### 2.1 Evolución del sistema por medio de ecuaciones diferenciales (CHC)

Sea un copolímero dibloque formado por bloques de cadenas  $A$  y  $B$  y densidades  $\rho_A$  y  $\rho_B$ , respectivamente. Un parámetro de orden para este sistema se puede definir como:

$$\psi(\bar{r}) = \frac{\rho_A - \rho_B}{2(\rho_A + \rho_B)} \quad (1)$$

La evolución temporal del parámetro de orden satisface la ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial \psi(\bar{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \bar{j}(\bar{r}, t) \quad (2)$$

donde  $j(r, t)$  es algún flujo relacionado al gradiente del potencial químico. Considerando que el potencial químico es la derivada funcional de la energía libre, y sumando un término que represente el ruido térmico, se obtiene la ecuación de CHC:

$$\frac{\partial \psi(\bar{r}, t)}{\partial t} = M \nabla^2 \frac{\partial F[\psi(\bar{r}, t)]}{\partial \psi(\bar{r}, t)} + \xi(\bar{r}, t) \quad (3)$$

donde  $F[\psi]$  es el funcional de energía libre, y  $\xi$  es un ruido térmico gaussiano que satisface el teorema de fluctuación-disipación.

En el límite de segregaciones fuertes, el funcional de energía libre se puede escribir como<sup>2</sup>:

$$F[\psi] = F_S[\psi] + F_L[\psi] \quad (4)$$

$F_S[\psi]$  y  $F_L[\psi]$  son los términos de corto y largo alcance. El término de corto alcance puede escribirse como:

$$F_S[\psi] = \int \left\{ \psi(\bar{r}) \left[ \frac{\tau}{2} + \frac{a}{2}(1-2f)^2 - \frac{D}{2} \nabla^2 \right] \psi(\bar{r}) + \frac{\mu}{3}(1-2f)\psi(\bar{r})^3 + \frac{\lambda}{4}\psi(\bar{r})^4 \right\} d\bar{r} \quad (5)$$

Aquí  $\tau$  es un parámetro relacionado con la temperatura,  $D$  es la constante de difusión, y  $a$ ,  $\lambda$ ,  $\mu$  son constantes fenomenológicas que pueden ser relacionadas con parámetros estructurales de los bloques<sup>2,3</sup>. El término de interacción de largo alcance tiene la forma:

$$F_L = \frac{c}{2} \iint G(\bar{r}_1 - \bar{r}_2) \psi(\bar{r}_1) \psi(\bar{r}_2) d\bar{r}_1 d\bar{r}_2 \quad (6)$$

donde  $G$  es la función de Green que satisface  $\nabla^2 G(r_1 - r_2) = -\delta(r_1 - r_2)$ . Utilizando las expresiones de la energía libre, se obtiene la siguiente ecuación a derivadas parciales para la evolución temporal del parámetro de orden:

$$\frac{\partial \psi(\bar{r}, t)}{\partial t} = -\nabla^2 [f(\psi(\bar{r}, t)) + D \nabla^2 \psi(\bar{r}, t)] - c \psi(\bar{r}, t) + \eta \xi(\bar{r}, t) \quad (7)$$

donde  $f(\psi)$  es la función:

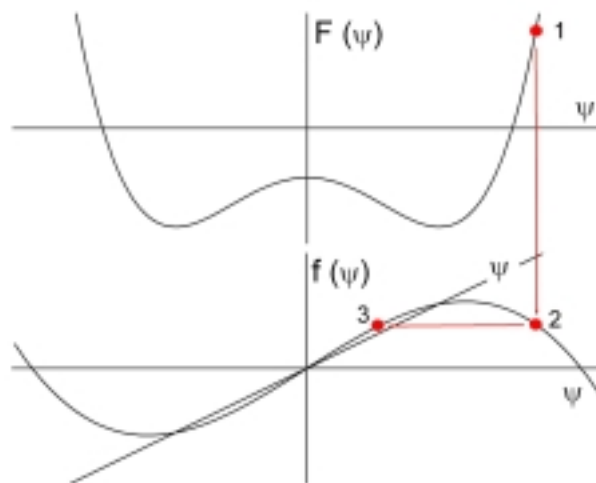
$$f(\psi) = [\tau - a(1 - 2f)^2] \psi - \mu(1 - 2f) \psi^2 - \lambda \psi^3 \quad (8)$$

## 2.2 Evolución por simulación de celdas (CDS)

El método de simulación de celdas constituye una discretización particular de la Ecuación 3.<sup>8</sup> En este método la evolución del parámetro de orden se evalúa sobre un arreglo discreto de celdas. La dinámica local de cada celda es determinada por un mecanismo de relajación gobernado por funcional de energía libre. El parámetro de orden entre intervalos de tiempo discretos  $\Delta t = l$  puede ser modelado a través de una función  $f$  tal que:

$$\psi(n, t + 1) = f(\psi(n, t)) \quad (9)$$

Donde el mapeo  $f$  tiene un punto fijo inestable que representa físicamente el estado desordenado del sistema por encima de  $T_{ODT}$ , y dos puntos fijos estables que representan los dos posibles estados ordenados debajo de tal temperatura. Si bien la elección del mapeo es arbitraria, se ha encontrado que distintas funciones dan resultados fenomenológicos similares.<sup>8</sup> La figura 3 muestra un esquema de la energía libre y como se realiza la iteración:



**Figura 3:** Funcional de energía libre tipo Guinzburg-Landau para copolímeros dibloque (esquema superior) y función de mapeo (esquema inferior) junto con el esquema de iteración del método CDS.

El siguiente paso es conectar celdas próximas vecinas; asumiendo que la fuerza impulsora para la transferencia de parámetro de orden es proporcional a la diferencia de parámetro de orden entre cada celda y sus vecinas, se obtiene el siguiente esquema, válido para sistemas con parámetro de orden conservado:<sup>8</sup>

$$\psi(n, t+1) = f(\psi(n, t)) + D[\langle \psi(n, t) \rangle - \psi(n, t)] \quad (10)$$

Donde  $D$  es una constante fenomenológica proporcional al coeficiente de evolución, y  $\langle \# \rangle - \#$  es proporcional al laplaciano discreto isotropizado.

Observar que si se discretiza la ecuación 3 por medio de las asociaciones:

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &\rightarrow \psi(n\Delta x, m\Delta t) \\ \frac{\partial \psi}{\partial t} &\rightarrow \frac{\psi(x, t + \Delta t) - \psi(x, t)}{\Delta t} \\ \nabla^2 \# &\rightarrow \langle \# \rangle - \# \end{aligned} \quad (11)$$

entonces puede verse que la ecuación de CHC se reduce a un CDS con el mapeo:

$$f(\psi) = [1 - \tau - a(1 - 2f)^2] \psi - \mu(1 - 2f) \psi^2 - \lambda \psi^3 \quad (12)$$

(Para más detalles acerca del método CDS ver Ref. 8).

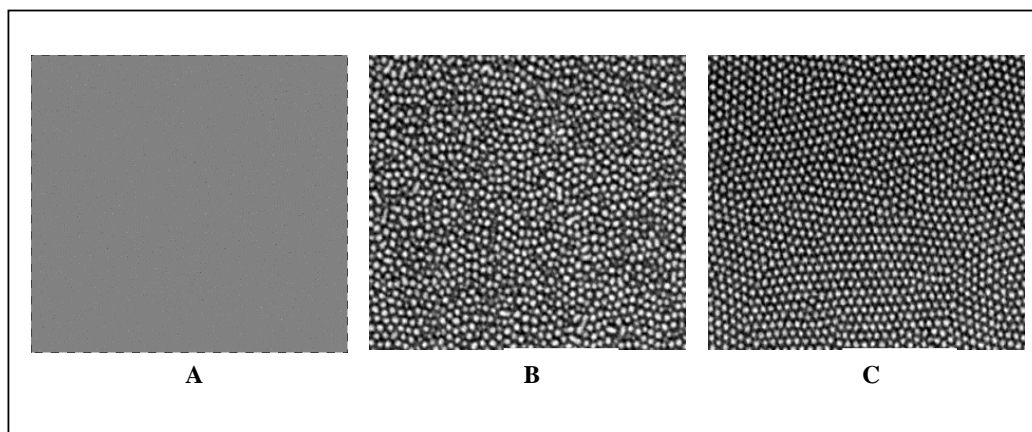
### 3 SIMULACIONES

Se simuló la transición orden-desorden en un sistema bidimensional por medio del esquema dado por la Ec. 10, con el mapeo consistente con CHC dado por la Ec. 12. Se utilizó una malla de 512 x 512 con condiciones de borde periódicas. Los valores de los coeficientes de energía libre se eligieron de manera de obtener fases de simetría hexagonal y los parámetros de la discretización fueron elegidos mediante un análisis de estabilidad del esquema CDS.<sup>10</sup> El ruido térmico  $\xi$  se simuló considerando una distribución gaussiana y amplitud  $\eta = 0.3$ . Como condición inicial se consideró el estado homogéneo, con una distribución aleatoria del parámetro de orden (Figura 4A).

Inicialmente el sistema evoluciona del estado homogéneo hacia un estado donde se produce la microseparación de fases. La Figura 4B muestra el arreglo de ‘discos’ obtenidos a tiempos relativamente cortos. Este estado no presenta orden de largo alcance y el factor de forma del sistema indica un estado de orden tipo líquido más que cristalino.

En una etapa posterior, el arreglo aleatorio de discos evoluciona hacia una red hexagonal con orden de largo alcance, tal como se observa en la Figura 4C.

En este trabajo nos hemos concentrado en el análisis de la evolución del sistema desde estados con orden de corto alcance hacia el estado de equilibrio (red hexagonal perfecta). Mediante las simulaciones se observó que tal evolución viene dada por la aniquilación de diferentes tipos de defectos.



*Figura 4: Evolución del parámetro de orden de un copolímero bloque debajo de  $T_{ODT}$ . Como configuración inicial se parte de un estado homogéneo **A**. En **B** se ha formado un arreglo aleatorio de microdominios, y en **C** (largos tiempos) el sistema ha evolucionado a una configuración donde existen granos de distinta orientación con dominios de simetría hexagonal.*

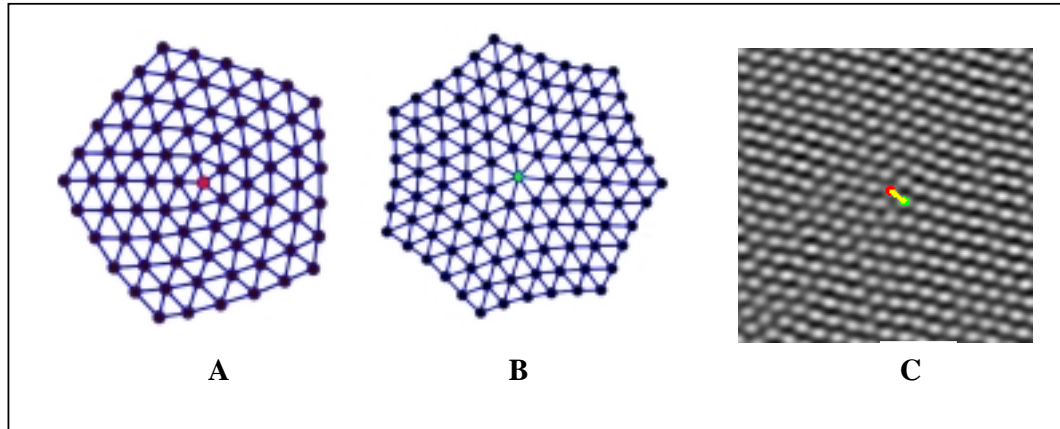
## 4 ANALISIS DE LA EVOLUCION DEL SISTEMA

### 4.1 Defectos

En nuestro sistema se pueden distinguir dos tipos de defectos: disclinaciones y dislocaciones. En un arreglo con simetría hexagonal, disclinaciones están definidas como aquellos dominios que tienen un número de vecinos diferente de seis. Se dice que estos son defectos orientacionales, debido a que rompen la simetría orientacional de la red. Las disclinaciones más comúnmente encontradas son aquellas en la que cada dominio tiene un vecino de más (siete) o uno de menos (cinco); en tales casos decimos que la disclinación es positiva o negativa. Por otro lado, las dislocaciones se forman cuando dos disclinaciones de distinto signo son próximas vecinas. Estos son defectos traslacionales, ya que rompen simetrías de traslación. En la figura 5 se muestran tres de los posibles defectos encontrados en nuestro sistema.

Para estudiar los mecanismos de evolución del sistema es necesario computar tanto el número de defectos en cada paso de tiempo, como las posiciones de los mismos. Para hacer esto primero se determinó la posición de los discos. Esto se realiza por medio de una subrutina la cual asigna como el centro de un disco a un punto de malla, sólo si la intensidad decrece monótonamente al alejarnos del punto. Una vez localizados estos se procede a calcular el número de primeros vecinos. Esto se realiza por medio de un diagrama de Voronoi. Esta rutina construye el menor polígono que contiene a cada disco, por medio de dibujar bisectrices a las líneas que unen vecinos próximos. De esta forma uno obtiene una partición que llena completamente el espacio bidimensional. Luego uno identifica los discos vecinos a uno dado, realizando una triangulación. Esta triangulación se forma al unir las esferas que

tengan lados comunes de los poliedros de Voronoi. Una vez calculado los vecinos de cada discos, quedan determinado tanto el número como las posiciones de los defectos, a un paso de tiempo dado.



**Figura 5:** Defectos topológicos típicos en un sistema hexagonal. **A** es una disclinación negativa (esfera con cinco vecinos), **B** es una disclinación positiva (esfera con siete vecinos) y **C** es una dislocación (una disclinación negativa y positiva próxima vecinas), indicada como una línea amarilla conectando el par 5-7.

## 4.2 Longitud de correlación orientacional

Si bien el parámetro de orden dado por la Ec. 1 tiene toda la información del sistema, una vez que se han formado los discos es útil definir un nuevo parámetro de orden. Se define el parámetro de orden orientacional como:

$$\psi_6(\vec{r}) = e^{i6\theta(\vec{r})} \quad (13)$$

donde  $\theta$  es el ángulo que forma el segmento que conecta dos discos cercanos con respecto de un ángulo de referencia. El factor seis en el argumento de la exponencial surge como consecuencia de la simetría hexagonal. De esta forma este ángulo da la orientación local de la red hexagonal. En la Fig. 6 se muestra el procedimiento seguido en este trabajo para determinar el mapa orientacional.

Se define la función de correlación orientacional como:

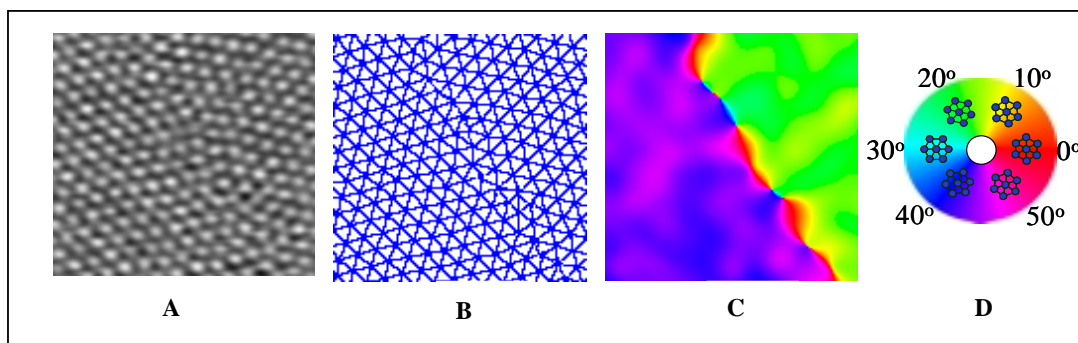
$$g_6(\|\vec{r}\|) = \langle \psi_6(\vec{0}) \cdot \psi_6(\vec{r}) \rangle \quad (14)$$

donde  $\langle \rangle$  indica el promedio sobre todas las orientaciones. En nuestro caso, se observó que la función de correlación decae exponencialmente con la distancia. Entonces, a través del ajuste de la función de correlación con la función  $\exp(-r/\xi_6)$  se puede determinar una longitud de correlación característica  $\xi_6$ .

A cada paso de tiempo, el análisis de datos para caracterizar el estado de orden del sistema consta de un programa en lenguaje C que ubica la posición de los discos, realiza el diagrama



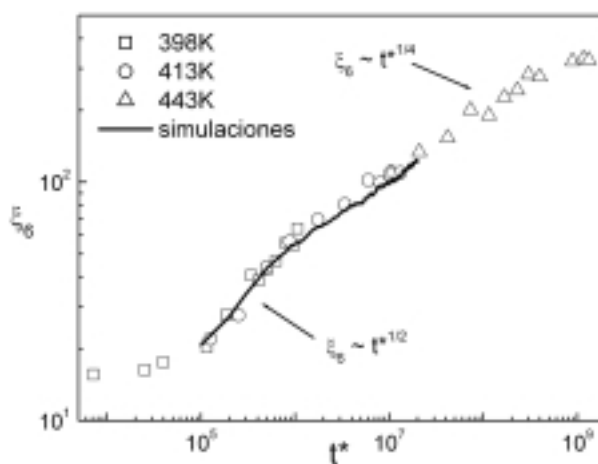
de Voronoi y la correspondiente triangulación. A partir de la triangulación el programa determina los mapas orientacionales y calcula la longitud de correlación. Además, se determinan densidades y ubicación espacial de dislocaciones y disclinaciones.



**Figura 6:** *A* muestra la configuración del sistema a un tiempo dado. *B* es la triangulación del sistema obtenida mediante el diagrama de Voronoi y *C* el mapa orientacional asociado. *D* muestra el mapa de colores empleado en *C*.

## 5 RESULTADOS

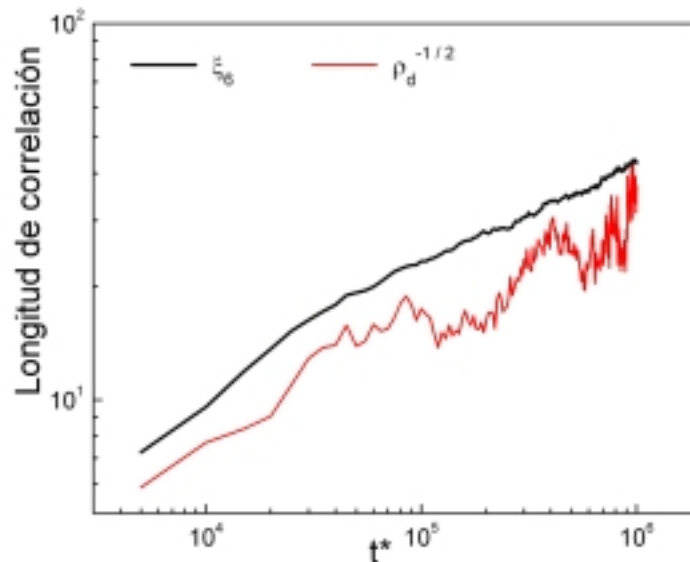
La Figura 7 muestra datos experimentales de la evolución temporal de la longitud de correlación orientacional para un copolímero bloque asimétrico de poli-estireno y poli-isopreno.<sup>9</sup> A tiempos largos, el la longitud de correlación crece como  $t^{1/4}$ , mientras que a tiempos intermedios escala como  $t^{1/2}$ . En la misma figura se incluyen los datos correspondientes a nuestras simulaciones. Observar el buen acuerdo entre ambos resultados.



**Figura 7:** Comparación de la longitud de correlación orientacional en experimentos (símbolos) y simulaciones (línea). Puede observarse que inicialmente la longitud de correlación escala con  $t^{1/2}$  y luego sufre una transición a  $t^{1/4}$ .

Aunque la evolución de la longitud de correlación puede determinarse experimentalmente a través de microscopía de fuerza atómica (AFM) en “tapping mode”, debido a distintas dificultades experimentales<sup>9</sup>, es muy difícil establecer los mecanismos microscópicos que determinan la evolución del estado de orden. Por otro lado, las simulaciones tienen la gran ventaja de permitir un seguimiento individual de cada defecto, como así también control sobre las escalas de tiempo involucradas en cada fenómeno particular.

La Figura 8 compara la evolución de  $\xi_6$  y la distancia característica  $\rho^{-1/2}$ , definida a través de la densidad de dislocaciones  $\rho$ . Observar que salvo un factor de escala vertical, ambos comportamientos son similares, indicando que la aniquilación de dislocaciones está fuertemente ligada al crecimiento del orden orientacional.

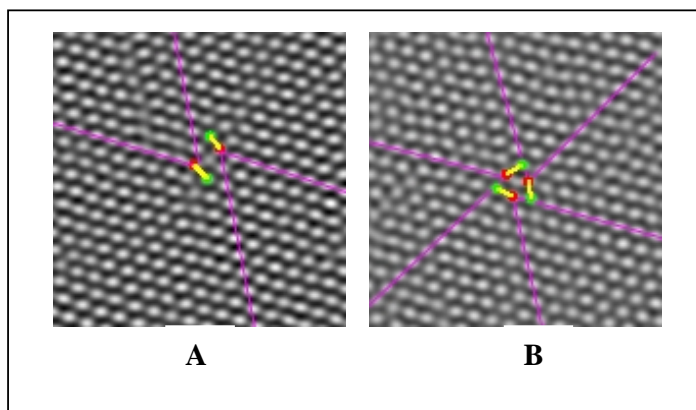


**Figura 8 :** Comparación entre la inversa de la raíz cuadrada de la distancia entre dislocaciones y la longitud de correlación.

El hecho que la distancia media entre defectos aumente en el tiempo implica una disminución en el número de defectos. En general los distintos defectos del sistema interactúan entre sí, generándose fuerzas atractivas o repulsivas. Si la orientación entre defectos es la adecuada, fuerzas atractivas entre defectos pueden derivar en que los mismos se aniquilen. La figura 9 muestra dos de los mecanismos observados que conducen a la aniquilación de dos o tres dislocaciones.

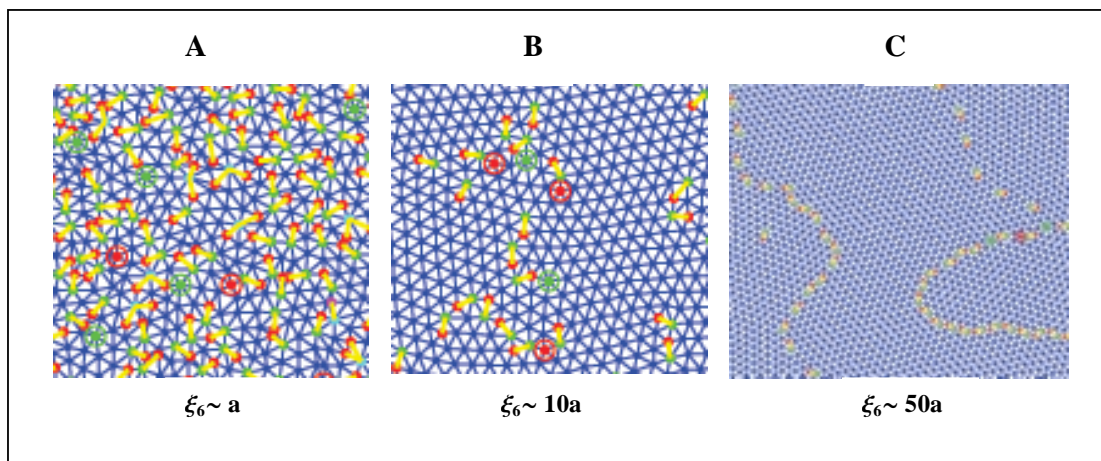
La Figura 10 muestra la evolución del estado de orden a tres tiempos distintos. En estas figuras, círculos de color rojo indican disclinaciones con 5 vecinos y de color verde disclinaciones con siete vecinos. Las líneas amarillas indican dislocaciones conectando pares de disclinaciones 5-7 próximos vecinos. Disclinaciones aisladas se indican con círculos de

mayor diámetro.



**Figura 9:** Orientaciones particulares que deben tener arreglos de dos (**A**) o tres (**B**) dislocaciones para conducir a una aniquilación.

En Fig. 10A se muestra la configuración del sistema a tiempos relativamente cortos, donde el sistema se halla completamente desordenado.



**Figura 10:** Triangulación del sistema en distintas escalas temporales. **A:** a tiempos relativamente cortos hay una densidad de defectos tales que la longitud de correlación es de muy corto alcance (del orden del diámetro de las esferas); **B:** a tiempos mayores los defectos comienzan a condensar en bordes de grano. **C:** en la etapa final existen bordes de grano bien definidos, con una longitud de correlación indicando orden de largo alcance. Aquí los mecanismos de evolución parecen debidos a las interacciones de las líneas de defectos.

Nuestros resultados indican que las aniquilaciones típicas se dan entre pares de dislocaciones, y menos generalmente de a tres de las mismas. La aniquilación de defectos lleva a la formación de regiones libres de defectos, que en algunos casos dan lugar a la formación de bordes de granos bien definidos (Fig. 10C).

De esta forma la mayoría de dislocaciones y disclinaciones del sistema condensan en bordes de grano. Una vez formado los granos, nuestros resultados indican que la dinámica viene dada por la interacción de líneas de dislocaciones; en este régimen, donde la longitud de correlación  $\xi_0$  escala como  $t^{1/4}$ , se observó además que la mayoría de las disclinaciones condensan en las intersecciones de tres bordes de grano. A tiempos intermedios, donde  $\xi_0$  escala como  $t^{1/2}$  los granos no están bien definidos porque la densidad de dislocaciones alrededor de los mismos es alta (Fig. 10B). En este caso, la dinámica estaría dominada por la difusión y aniquilación de dislocaciones en las zonas próximas a los bordes de grano.

## 6 CONCLUSIONES

Se realizaron simulaciones de transiciones orden-desorden en copolímeros de simetría hexagonal. Se utilizó un esquema de simulación de celdas, cual modela la física del problema y resulta eficiente computacionalmente. Se determinó que los mecanismos de evolución vienen dados por mecanismos específicos de aniquilación de defectos. Se encontró que la longitud de correlación escala inicialmente como  $t^{1/2}$  y a tiempos grandes como  $t^{1/4}$ . Nuestros datos comparan favorablemente con datos obtenidos experimentalmente en sistemas bidimensionales de copolímeros bloque y permiten lograr un mayor entendimiento sobre la dinámica de los procesos de ordenamiento.

## 7 REFERENCIAS

- [1] I. W. Hamley, *"The physics of block copolymers"*, Oxford Science Publication, 1998.
- [2] T. Otha and K. Kawasaki, *"Equilibrium morphology of block copolymer melt"*, *Macromolecules*, **19**, 2621-2632 (1986).
- [3] L. Leibler, *"Theory of microphase separation in block copolymers"*, *Macromolecules*, **13**, 1602-1617 (1980).
- [4] S. R. Ren and I. W. Hamley, *"Cell dynamics simulations of microphase separation in block copolymers"*, *Macromolecules*, **34**, 116-126 (2001).
- [5] H. Kodama and M. Doi, *"Shear-induced instability of the lamellar phase of block copolymer"*, *Macromolecules*, **29**, 2652-2658 (1996).
- [6] C. Harrison, D. Adamson, R. Register, P. Chaikin, *"Mechanisms of ordering in striped patterns"*, *Science*, **290**, 1558-1560 (2000).
- [7] C. Harrison, Z. Cheng, S. Srinivasan, D. Huse, P. Chaikin, D. Vega, J. Sebastian, R. Register, D. Adamson *"Dynamics of pattern coarsening in a two-dimensional smectic system"*, *Physical review E*, **66**, 2002.
- [8] Y. Oono and S. Puri, *"Study of phase-separation dynamics by use of cell dynamical"*

system”, *Physical Review A*, **38**, 434-453 (1988).

[9] C. Harrison, “*Block copolymer microdomains in thin films*”, *PhD. Thesis. Princeton University* (1999).

[10] H. Zhang and Y. Yang, “*Microphase separation of diblock copolymer induced by directional quenching*”, *J. Chem. Phys.*, **106**, 784-792 (1997).