

Sobre las Fuerzas Capilares en Microscopía de Fuerzas: Adhesión y Disipación.

Tesis para optar al grado de Doctor
en Ciencias Físicas presentada por

D. Enrique Sahagún Alonso

en el departamento de Física de la Materia Condensada
de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de
Madrid.

Dirigida por el Profesor Juan José Sáenz Gutiérrez.

Lista de Publicaciones

- *A method for calculating capacitances and electrostatic forces in atomic force microscopy,*
G.M. Sacha, E. Sahagun y J.J. Saenz,
Journal of Applied Physics, **101**, 024310, (2007)



- *Energy dissipation due to capillary interactions: Hydrophobicity maps in force microscopy,*
E. Sahagun, P. Garcia-Mochales, G.M. Sacha y J.J. Sáenz,
Physical Review Letters, **98**, 176106, (2007)



- *Adhesion hysteresis in dynamic atomic force microscopy,*
M. Kober, E. Sahagun, M. Fuss, F. Briones, M. Luna y J.J. Sáenz,
Physica Status Solidi-Rapid Research Letters, **2**, 138-140, (2008)



- *Phase contrast in Simultaneous Topography and Recognition imaging,*
M.C. Fuss, E. Sahagun, M. Kober, F. Briones, M. Luna y J.J. Sáenz,
Ultramicroscopy, **109**, 1189-1192, (2009)



- *Nanogeometry matters: Unexpected Decrease of the Capillary Adhesion Forces with Increasing Relative Humidity,*
M. Koeber, E. Sahagún, P. García-Mochales, F. Briones, M. Luna and J.J. Sáenz,
Small, **6**, 2725-2730, (2010)



Dicen que la fe mueve montañas pero esto es una falacia. En realidad es la dinamita lo que mueve montañas.

Anónimo

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Objetivo	1
1.2. Capilaridad	2
1.3. Hidrofobicidad	5
1.4. La Microscopía de Barrido.	7
1.5. Potencia Disipada en AFM	10
1.6. Estructura	12
2. Microscopía de Fuerzas Atómicas	13
2.1. El Microscopio	13
2.2. Modos Dinámicos	15
2.3. Medida y Retroalimentación	19
2.4. Experimento de Aproximación	20
2.4.1. El sustrato	20
2.5. Biestabilidad	22
3. Fuerzas Capilares	27
3.1. Hidrofobicidad.	28
3.2. Condensación Capilar	30
3.3. Modelo: Consideraciones iniciales.	34
3.4. Cálculo de Energía	36
3.5. Geometría	38
3.6. Modelo: Balance Energético	40
3.7. Fuerza Capilar	44
3.7.1. Fuerza Capilar de Adhesión	46
3.7.2. Distancia de Ruptura	48
3.7.3. F_{cap} vs. F_{cap}^{Is}	49

3.7.4. Ángulos de Contacto	51
3.8. Conclusiones	51
4. Fuerza capilar y geometría	53
4.1. La Anomalía de la Humedad Relativa.	54
4.1.1. Limitación Temporal	55
4.1.2. Limitación Estequiométrica	56
4.2. Adhesión y Adhesión Capilar	57
4.3. Estado del Arte	58
4.4. Punta Esferoidal	60
4.5. Fuerza Capilar	60
4.6. Geometría y radio de Kelvin.	63
4.6.1. Punta afilada	64
4.6.2. Punta roma	64
4.7. Adhesión Capilar y Humedad	66
4.8. Indentación	68
4.9. Conclusiones	68
5. Disipación en AFM	73
5.1. Potencia Disipada	73
5.1.1. Potencia frente a Energía	75
5.1.2. Interacción Disipativa de Contacto (IDC).	76
5.1.3. Fuerza Capilar	77
5.1.4. Integración Numérica.	80
5.2. Resultados	81
5.2.1. Amplitud y Amplitud Libre	85
5.2.2. Constante de Fuerza y Factor de Calidad	85
5.2.3. F_{cap}^0 y D_c	87
5.3. Régimen de Trabajo y Disipación	90
5.4. Contraste de Hidrofobicidad	93
5.5. I.D.C. no capilares.	95
5.6. Conclusiones	98
6. Pulsación Disipativa	101
6.1. Trayectoria y Disipación	101
6.2. Contacto Intermitente	103
6.3. Pérdida-Recuperación	107
6.3.1. Pérdida de Amplitud	109

6.3.2. Recuperación de Amplitud	110
6.4. Promedio Temporal Variable	115
6.5. Discusión	120
6.5.1. Potencia frente a Amplitud	121
6.5.2. Potencia frente a Energía	123
6.6. Generalización	124
6.7. Trayectoria	129
6.8. Conclusiones	134
7. Conclusiones	137
7.1. Capilaridad	137
7.2. Potencia Disipada	138
A. Cálculos Geométricos	141
A.1. Esferoide	142
A.2. Tronco de Cono	145
B. Disipación en Modos Estáticos	147

Capítulo 1

Introducción

*No hagáis intervenir a un dios si la resolución del drama no lo exige.
Proverbio latino sobre el teatro.*

1.1. Objetivo

No es necesario destacar la importancia del agua en cualquier ámbito de la vida. Tampoco es necesario recordar al público entrenado en ciencias el interés que aún suscita, la dificultad que entraña su estudio y la cantidad de anomalías que este líquido presenta. Este trabajo tiene como hilo conductor el agua y en particular el estudio de dos propiedades muy significativas: la capilaridad y la hidrofobicidad en la escala del nanómetro. La primera será en parte el motor de nuestro estudio y la segunda, la cantidad que trataremos de medir.

La capilaridad fue correctamente explicada en el siglo XIX y tras esto desapareció de la vanguardia de la física. Hoy ha reaparecido pues ha resultado ser de una tremenda relevancia en diversos ámbitos. La capilaridad explica una gran cantidad de fenómenos físicos que han permitido no solo avances en biología sino sobre todo en ingeniería de materiales. Desde asuntos cotidianos como la escritura o el modo en que el agua trepa por un terrón de azúcar hasta la resistencia del suelo a un terremoto o el transporte de savia en plantas, sin contar con su relación con la lubricación de contactos en superficies.

La hidrofobicidad, de igual manera, ha mostrado ser no solo absolu-

tamente determinante en procesos biológicos a nivel molecular. También está entrando en el ámbito de la ingeniería de materiales o en el de la ingeniería de alimentos. No solo parece jugar un papel crucial en el plegamiento de proteínas o ADN sino que hoy día es un concepto a tener muy en cuenta en el desarrollo de pinturas o recubrimientos.

Este trabajo, con ciertas salvedades, está contenido dentro del campo de la nanotecnología cuyo objetivo es el análisis de la fenomenología que tiene lugar en la escala del nanómetro. Una de las técnicas que ha permitido el rápido avance de esta rama de la ciencia es el *microscopio de sonda local* o *de barrido* (SPM en inglés). Esta investigación tiene como objetivo el establecer un protocolo para la medición de la hidrofobicidad de un material mediante el uso del microscopio de barrido.

Durante esta investigación han surgido dos resultados tan importantes o más que el que supone la resolución del problema primario. Por un lado se ha analizado la dependencia de la fuerza de adhesión capilar con la geometría de la punta del microscopio, que arroja algo de luz en una cuestión relativamente vieja. Por otro lado se ha analizado el comportamiento de la potencia disipada en microscopía de fuerzas en modos dinámicos. Este segundo punto ha puesto de manifiesto un régimen de oscilación que hemos llamado “de pulsación disipativa” y que muestra peculiaridades más que interesantes.

Tras este capítulo de introducción presentaremos un modelo que describe el fenómeno de condensación capilar que emplearemos posteriormente tanto para analizar la fuerza de adhesión capilar como para nuestro análisis de la potencia disipada.

A lo largo de toda la investigación que ha producido este manuscrito, se ha colaborado estrechamente con el grupo experimental de la investigadora Mónica Luna. Parte de los resultados obtenidos gracias a esta colaboración se presentan en esta tesis. Sin embargo el trabajo del que me hago responsable es esencialmente un estudio teórico completado con simulaciones y cálculo numérico. Por ello pido disculpas si en ocasiones, abusando del lenguaje, hablo de experimentos, experimentos numéricos o medidas para referirme a simulaciones.

1.2. Capilaridad

Una parte importante de este manuscrito trata las fuerzas capilares. La capilaridad, según la R.A.E. es el *fenómeno por el cual la superficie de un líquido en contacto con un sólido se eleva o deprime según aquel moje o no a este*. En el ámbito científico, cuando se habla de capilaridad, nos referimos a un fenómeno más amplio. El fenómeno de capilaridad hace referencia a las interfaces cuya movilidad les permite ajustar su forma para equilibrar las tensiones.

Las moléculas de agua en aire tienden a condensar de forma natural en superficies y cavidades. Que esto ocurra depende de la afinidad de

las superficies por el agua y de la presión de vapor del agua (conocida generalmente como humedad relativa). Una vez el agua ha condensado, la interfaz con su vapor adquiere la forma que dicta el equilibrio de las tensiones de la propia interfaz[1]. Formas geométricas comunes son las capas de agua, gotas, esferas o meniscos.

Las fuerzas capilares son responsables, entre otros fenómenos, de la elevación o depresión de un líquido en contacto con un sólido, como ocurre en los tubos de pequeño diámetro. O también de la adhesión entre los granos de arena húmeda que nos permite construir castillos o de forma más relevante, de la estabilización del suelo o la distribución de savia en vegetales.

Estas fuerzas han sido motivo de estudio durante siglos. Las primeras observaciones de la ascensión de líquidos por tubos capilares datan del medievo, cuando de hecho se acuñó el término “capilar”¹. Pero incluso antes, en Egipto, se empleaban plumas fabricadas con junco por el que la tinta ascendía por capilaridad haciendo posible la escritura sobre papiro.

Ya con la aparición de la ciencia moderna se observó que las fuerzas capilares no parecían responder a las fuerzas gravitatorias, lo que llevó a grandes científicos a preocuparse por ellas. Desde Thomas Young a Lord Kelvin, pasando por Pierre Simon Laplace e incluyendo a Brook Taylor² trataron de desentrañar el sentido de unas fuerzas cuyo origen descansa en el ámbito molecular, por aquel entonces, poco conocido. Laplace incluso llegó a apelar a hipótesis basadas en “fuerzas solo perceptibles a distancias imperceptibles”.

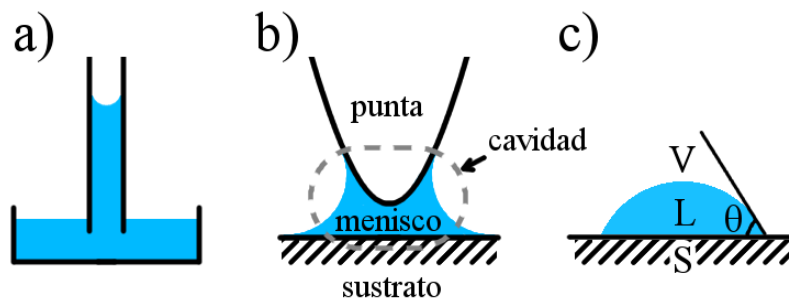


Figura 1.1: a) Ascensión de un líquido por un tubo capilar. b) Menisco de agua entre una punta afilada y una superficie plana. c) Representación de las tres fases (líquido (L), sólido (S) y vapor (V)) y el ángulo de contacto θ entre ellas.

Fueron finalmente P.S. Laplace y T. Young³ los primeros en dar una explicación satisfactoria a este fenómeno. Ambos concluyeron [2, 3] que

¹Del latín *capillus*, pelo.

²Matemático británico famoso por su aportación al cálculo diferencial y el desarrollo en serie de funciones.

³Thomas Young odiaba tanto a las matemáticas en general como a algunos matemáticos en particular. Este hecho puede apreciarse en sus escritos donde no aparece ni una sola expresión simbólica. No obstante fue capaz de llegar a las mismas conclusiones que su coetáneo Laplace. Del mismo modo que a las matemáticas, menospreciaba a la física.

debía existir una relación entre el gradiente de presión ΔP entre dos medios separados por una interfaz elástica, la tensión sobre la interfaz γ y el radio medio de curvatura R_m de la interfaz:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R_m} \quad (1.1)$$

Esta sola ecuación explica un gran número de fenómenos. Como ya aventuró Laplace, los fenómenos capilares no están gobernados por la gravedad sino que tan solo dependen de las propiedades de los materiales. Esto fue corroborado por Young a través de la sola observación del fenómeno de la capilaridad. Éste encontró una relación entre las tensiones superficiales y el ángulo θ que forman las distintas superficies involucradas en el fenómeno[4]:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{VL} \cos \theta \quad (1.2)$$

donde los subíndices S , L , y V hacen referencia al medio sólido, líquido y vapor, respectivamente (ver figura 1.1c). Esta ecuación solo es válida si uno de los medios (en este caso el sólido) es totalmente inelástico. Si no fuera así, es necesario añadir un segundo ángulo en la construcción geométrica. Sobre estas dos ecuaciones se sustenta toda la teoría macroscópica de la capilaridad y continúa siendo válida a escalas cercanas al nanómetro, como se corroboró parcialmente entre los años setenta y ochenta [5–7].

Sin embargo, la capilaridad, que tantos intereses despertó en los grandes científicos de los siglos XVIII y XIX, una vez explicado y comprendido, pasó a ser un fenómeno de segunda clase que desapareció de la “gran física”. Sin embargo, en los últimos treinta años se ha redescubierto la condensación capilar como responsable de una gran variedad de fenómenos naturales: estabilidad de cápsides virales [8] propiedades sísmicas de las rocas [9], propiedades adhesivas biomecánicas [10] y todo tipo de cuestiones relativas a la tribología [11].

Con la invención de la microscopía de sonda el interés por el fenómeno reapareció pero lo hizo por la puerta de atrás [12, 13]. La precisión que exige la medida de la corriente túnel en experimentos de STM hace necesario el empleo de campanas de ultra alto vacío. Se elimina así la humedad del aire evitando la formación de capas de agua sobre punta y muestra y de puentes de agua entre ambas.

El problema en microscopía de efecto túnel es que la corriente circula entre la punta y la muestra a través del menisco de agua. En microscopía de fuerzas, si condensa agua entre la punta del microscopio y la muestra, la fuerza que se mide es la ejercida por el menisco. En ambos casos, el agua

Siendo médico además de físico, sus primeros escritos están firmados con pseudónimo ya que Young pensaba que el revelar su afición por la física podría restarle credibilidad como médico.

está impidiendo la exploración de la muestra, o en el mejor de los casos, reduciendo la sensibilidad del equipo de forma notoria.

En este manuscrito, donde el microscopio de fuerzas será protagonista, llamaremos fuerzas capilares a aquellas que tienen lugar entre dos superficies debido a la formación de meniscos de agua entre ellas. Uno de los propósitos de esta investigación ha sido atenuar el estigma que cubre a las fuerzas capilares en el mundo de las microscopías de sonda y convertirlas en una fuente de información. Ya hemos dicho que estas fuerzas dependen intrínsecamente de la tensión superficial de los materiales donde se produce la condensación. Esta tensión superficial está directamente relacionada con la hidrofobicidad de los materiales, como más adelante explicaremos. Por otro lado tenemos un aparato, el AFM, que está especialmente diseñado para medir fuerzas. De esta forma, si somos capaces de medir las fuerzas capilares, tendremos una medida de la hidrofobicidad de la muestra.

1.3. Hidrofobicidad

La hidrofiliidad (o por contra, la hidrofobicidad) de un material se define como la afinidad de éste por el agua. Dado el carácter polar del agua, materiales cuya composición les permita formar enlaces polares, serán hidrófilos. Por contra, las sustancias apolares serán generalmente hidrófobas y tratarán de minimizar su superficie de contacto con el agua. Con esta definición, deliberadamente imprecisa, queremos poner de relevancia que en el ámbito de la biología, donde el empleo del término hidrofobicidad es moneda corriente, no existe en principio una forma estándar de evaluar esta propiedad de la materia. Se emplean habitualmente varios métodos cuyos resultados difieren. Por ejemplo, en el caso de los aminoácidos, cuyo carácter hidrófilo/fobo determina algo tan relevante como el plegamiento de proteínas, no existe consenso [14]. De hecho, en función del método empleado, se obtienen valores dispares de su hidrofobicidad.

En física por contra, se ha encontrado que el ángulo de contacto θ (definido en la sección anterior) y por extensión, la tensión superficial, resultan cantidades idóneas para establecer una medida de la hidrofobicidad de un material. En el capítulo 3 veremos cómo entender la hidrofobicidad en términos del ángulo de contacto. Por supuesto este método puede usarse siempre que existan fases separadas por interfaces (como en el caso de la capilaridad) y no tiene sentido definir un ángulo de contacto en el ámbito de los aminoácidos.

En el campo de la biología, como ya adelantamos, esta cualidad es de altísima relevancia y determina por ejemplo, la formación de ciertas estructuras o el desarrollo de ciertas interacciones (ver figura 1.2). La membrana celular y su estabilidad están fundamentalmente dirigidas por la cualidad anfipática de los fosfolípidos. Estas moléculas tienen una cabeza polar y por tanto hidrófila (en azul en la figura 1.2 a y b) y una cola apolar

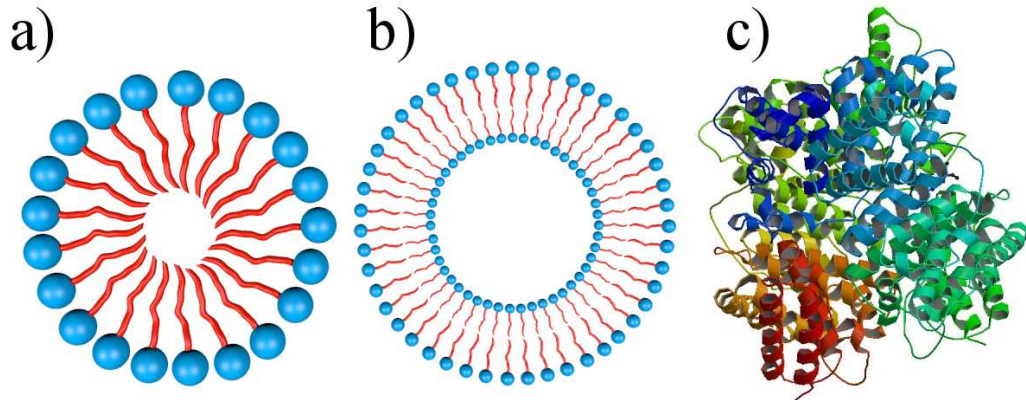


Figura 1.2: a) Esquema bidimensional de una micela. Las cabezas polares de los fosfolípidos se sitúan en el exterior de la estructura dejando las colas hidrófobas en el interior, ocultándose así del medio acuoso. b) Bicapa lipídica. En este caso los fosfolípidos se aparean separando un medio acuoso interior de otro exterior. Las colas apolares quedan ocultas por la propia estructura. c) Representación de la albúmina. La estructura de las proteínas se define en parte por la necesidad de ocultar los aminoácidos hidrófobos en el núcleo de la proteína quedando expuestos al medio acuoso los aminoácidos hidrófilos.

(en rojo en la figura 1.2 a y b). En un medio acuoso tienden a alinearse de manera que exponen al agua su cabeza polar y esconden su cola apolar y esto da lugar a grandes estructuras como membranas y micelas. Los ladrillos que forman las proteínas, los aminoácidos, tienen una afinidad por el agua muy dispar: los hay hidrófilos (serina, treonina, cysteina...) e hidrófobos (glicina, alanina, valina...) y esto define en gran medida el modo en que se pliegan las proteínas. Dado que la estructura de la proteína define su funcionalidad, la hidrofobicidad en estas biomoléculas es de una tremenda importancia. Otros fenómenos biológicos importantes que tienen a la hidrofobicidad como fuerza motora son las interacciones entre proteínas, interacción entre proteínas y pequeñas moléculas, el plegamiento de los ácidos nucleicos, etc.

Además de las propiedades químicas de la materia hay una segunda cualidad de ésta que puede dar lugar a un efecto de hidrofobicidad. Esto no es exactamente lo que en este manuscrito entendemos por hidrofobicidad, sino una cierta emulación de ésta. En los años 70, Wilhem Barthlot, mientras estudiaba la superficie de las hojas de ciertas plantas con microscopía electrónica, descubrió porqué en algunas el agua se extendía por su superficie y porqué en otras se formaban gotas con una alta esfericidad [15]. Encontró una correlación entre la corrugación micrométrica de las hojas y su capacidad para repeler el agua. Sobre aquellas cuya corrugación era más pronunciada, el agua formaba gotas casi esféricas. Esto se explica mediante un sencillo balance energético: ocurre que para un cierto tamaño de la corrugación, el agua encuentra más estable formar esferas sobre los

“micromontículos” de la hoja que depositarse ocupando sus “microvalles”. Este fenómeno ha dado lugar a toda una nueva tecnología de diseño de recubrimientos, pinturas o telas que repelen el agua y por tanto se mantienen limpias y secas. Esto es así porque el agua no solo no se deposita en estos materiales sino que se desliza arrastrando las partículas de suciedad. No obstante, consideramos que este fenómeno no es un ejemplo de hidrofobicidad química que es lo que en este manuscrito tratamos.

En resumen, la humedad altera la cohesión entre partículas o entre partículas [16] y superficies y esto se debe en última instancia a la existencia de meniscos en la región de contacto. Estos meniscos ejercen una fuerza, que en condiciones ambientales y para superficies hidrófilas, predominan sobre las fuerzas de superficie. En este manuscrito analizaremos la posibilidad de evaluar la hidrofobicidad de una muestra mediante el empleo del microscopio de fuerzas en presencia de fuerzas capilares.

1.4. La Microscopía de Barrido.

Las microscopías de barrido (SPM, *Scanning Probe Microscopy*) han madurado mucho desde su advenimiento en los años 70. Y lo han hecho muy bien. Hoy día uno puede pensar en una magnitud física y es seguro que habrá un sistema basado en este tipo de microscopías capaz de medirla en la escala del nanómetro. Se consideran microscopías de barrido todas aquellas que involucran el uso de una sonda física con la que se explora la muestra.

El fundamento de esta microscopía consiste en hacer interaccionar una sonda nanométrica con una superficie. Tras esto, se consigue amplificar su señal, y con ello se adquiere información en cualquier escala de tamaños: en este particular, en la escala del nanómetro. Por supuesto es necesario que exista una interacción entre la punta y la muestra que sea sensible a la distancia entre ambos. Para estas microscopías no existe el límite de difracción ya que no están basadas en la detección de ondas. Existe una limitación quizá más obvia: el sensor debe ser del tamaño de lo que uno desea medir.

La idea sobre la que se sustenta esta técnica es muy vieja. Podemos encontrar un diseño estremecedoramente similar en el profilómetro de Schmalz [17] de 1929, donde una palanca equipada con un espejo se flexiona al contacto con el perfil irregular de una superficie (figura 1.3a). Un haz luminoso que incide en el espejo registra el movimiento de la palanca permitiendo recuperar la topografía de la muestra. Cuarenta años antes, Thomas Alba Edison había descubierto cómo amplificar la vibración de una pequeña aguja mediante el uso de una membrana y un tubo que “*conectado a la membrana, actúa como boca y oído del instrumento*” (figura 1.3d). Había inventado el fonógrafo [18]. La aguja vibra al interactuar con unos microsurcos grabados inicialmente en cilindros de cera y años más tarde en vinilo. Esta vibración se amplifica por medios mecánicos o electrónicos

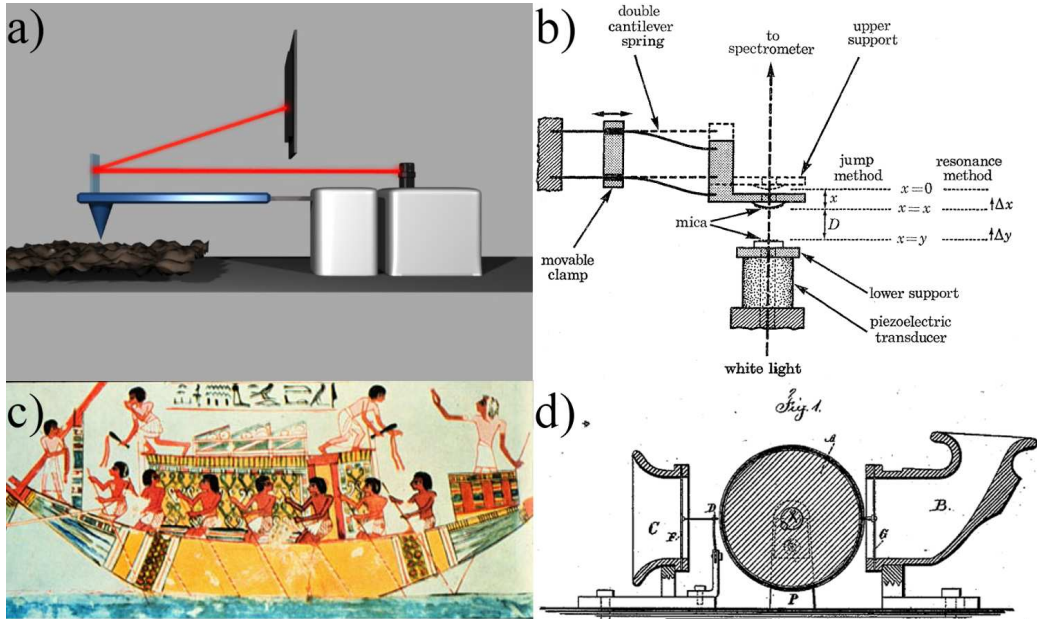


Figura 1.3: a) Recreación esquemática del profilómetro de Schmalz. b) Esquema del *Surface Force Apparatus* diseñado por Israelachvili y Tabor para medir fuerzas de superficie en la escala del nanómetro. c) Ya en pictogramas del antiguo Egipto aparecen los primeros indicios de los estudios del suelo marino mediante sondas batimétricas. d) Esquema del fonógrafo (o máquina parlante) de Edison.

transformándose en sonido. Yendo un poco más lejos y abusando de la imaginación y el pensamiento divergente, podemos encontrar referentes análogos al SPM en la lectura Braille o en la batimetría [19] (ver figura 1.3c). En ambos casos se emplean sondas físicas con las que se trata de interpretar información tridimensional en una superficie.

El primer ejemplo de SPM tal y como hoy lo conocemos, fue desarrollado por G. Binnig y H. Rohrer [20, 21] y consistía en una punta afilada que se mantenía a una distancia de menos de un nanómetro de un cierto sustrato. Esta pequeña distancia se controlaba manteniendo constante la corriente que fluía entre punta y muestra. Dado que esta corriente tiene como origen el efecto túnel, es una función de la separación entre punta y muestra. Así este sistema permitió por primera vez tomar el perfil de una superficie a escala atómica. Se la llamó microscopía de efecto túnel (STM).

En el siguiente gran paso también estuvo involucrado el profesor Gerd Binnig ya que hizo el primer diseño de lo que hoy se conoce como microscopio de fuerzas atómicas (AFM) [22]. En este caso lo que se hace es medir la deflexión de un pequeño fleje terminado en una punta, cuando ésta entra en contacto con una superficie. Manteniendo constante la deflexión puede extraerse la topografía del sustrato. El problema del diseño original radicaba en la amplificación de la señal. En este primer diseño se montaba el fleje sobre un microscopio de efecto túnel que se encargaba de registrar y amplificar la

señal. Este montaje se ha simplificado mucho hoy día y muy comúnmente se emplea el haz láser para registrar el movimiento del fleje: exactamente como se hace en el profilómetro de Schmalz.

Otro referente importante de lo que hoy se conoce como microscopía de fuerzas es el aparato diseñado en 1972 por J.N. Israelachvili junto con D. Tabor [23] mediante el cual podía medirse la interacción entre dos superficies (de mica en el experimento original) en un rango de distancias de entre 1.5 y 130 nanómetros. El *Surface Force Apparatus* ya contaba con muchos de los elementos que hoy se encuentran en microscopios de fuerzas modernos 1.3b. Una de las superficies se fijaba mientras que la otra se montaba sobre unos flejes con constante de fuerza variable. La distancia entre superficies se medía con métodos interferométricos.

A partir de 1986 se produce una avalancha de innovaciones que llegan hasta nuestros días convirtiendo a estas microscopías en una especie de navaja suiza con la que es posible medir casi cualquier magnitud física a escala nanométrica. En el cuadro 1.1 se han enumerado algunas de las técnicas derivadas del SPM de acuerdo a la magnitud física que miden.

Nombre	Significado
STM	Microscopía de Barrido de Efecto Túnel
AFM	Microscopía de Fuerzas Atómicas
EFM	Microscopía de Fuerzas Electroestáticas
MFM	Microscopía de Fuerzas Magnéticas
SCM	Microscopía de Barrido de Capacitancia
NSOM	Microscopía Óptica de Barrido de Campo Cercano
KPFM	Microscopía de Fuerzas de Sonda Kelvin
TREC	Topografía y Reconocimiento.

Cuadro 1.1: Breve enumeración de algunos de los distintos tipos de microscopías de acuerdo a la magnitud física que miden [24].

La variedad de magnitudes que es posible medir y experimentos que se pueden realizar con estas microscopías es mucho más amplia que la que hace creer el cuadro 1.1. Se podrían de la misma forma dividir las técnicas en modos dinámicos o estáticos en función del estado de la palanca. O bien de acuerdo al sistema de realimentación que se emplee durante la medida. En general es necesario mantener constante una o varias cantidades para obtener contraste en una imagen. En el caso del STM la punta se acerca o aleja del sustrato para mantener la corriente túnel constante. En el caso del AFM se puede mantener constante la deflexión o la amplitud de oscilación, la frecuencia o la fase, en caso de que se haga oscilar la palanca. En esta otra categoría se puede hablar entonces de AFM con amplitud modulada, frecuencia modulada, *phase-locked loop*, etc. Se puede distinguir entre medidas en aire o en

agua, que cuenta con suficientes peculiaridades como para tratarla como una técnica independiente [25]. Existe una técnica llamada TREC (*topography and recognition imaging*) mediante la cual se puede obtener simultáneamente la topografía de un sustrato e identificar determinadas especies químicas depositadas sobre él [26, 27]. Como decimos, la variedad de experimentos que se pueden realizar y la cantidad de magnitudes que es posible medir es enorme.

Las técnicas de SPM nacieron como microscopía pero en su madurez se ha convertido en algo más. Ya no se emplean sólo para tomar imágenes. Con ellas hoy se pueden obtener mapas en la escala del nanómetro de topografía, de dureza [28], capacitancia [29, 30], contraste químico [31], energía de superficie [32] de magnetización [33, 34], de energía disipada [35], de adhesión [36], de carga [37], potencial de superficie [38], de temperatura [39] etc. Pero es posible también estirar proteínas [40, 41] o ADN [42] y medir así la energía y fuerza de sus enlaces y sus dinámicas de plegamiento y desnaturalización. Se pueden tomar curvas corriente-voltaje sobre cada punto de una muestra, podemos mover átomos [43] o escribir circuitos mediante oxidación local [44, 45].

No es necesario justificar la importancia de estas técnicas ni su relevancia en la nanotecnología dado que hace tan solo 20 años no había teléfonos móviles, microprocesadores de tres Gigahertzios, discos duros de dos terabytes o filmaciones en las que vemos proteínas viajando sobre microtúbulos. Hace 15 años no teníamos nanotubos de carbono en nuestras bicicletas [46]. La revolución que significa la nanotecnología no solo en la ciencia sino principalmente en la sociedad, es obvia para todos nosotros. Y las microscopías de barrido han sido y son protagonistas de esta revolución.

Muchas cosas pueden decirse del SPM pero hay una que destaca sobre las demás. Gracias a esta técnica y a que, circunstancialmente, resulta comparativamente barata y compacta, hoy en casi cualquier laboratorio del mundo se pueden ver y manipular átomos y moléculas. De la misma manera que Steve Wozniak llevó un ordenador a cada casa, el SPM ha llevado imágenes de alta calidad en la escala del nanómetro a cada laboratorio del mundo, ya sean de física, química, materiales, ingeniería o biología.

1.5. Potencia Disipada en AFM

De entre todas las cantidades que es posible medir con el microscopio de fuerzas, la potencia disipada debido a la interacción punta-sustrato destaca por varios motivos. Fenómenos esenciales en la escala del nanómetro como la adhesión, la formación de contactos o la fricción, acarrearán pérdidas de energía. Por tanto, el análisis de la potencia disipada nos ayuda a comprender más profundamente estos eventos.

Por otro lado, e igualmente importante, es que la potencia disipada depende fuertemente de las propiedades de la muestra: su dureza, la energía de enlaces, la viscoelasticidad, su hidrofobicidad, la longitud de una molécula

que quede adherida a la punta, por citar solo algunas. Así, la medida de la potencia disipada abre una puerta a la obtención de contraste químico en AFM [47]. Hoy día es posible medir esta cantidad usando el microscopio de fuerzas en modos dinámicos. Esta medida es indirecta pero puede realizarse con una altísima precisión a partir de la adquisición de la amplitud de oscilación y el desfase de la palanca (o su frecuencia) [48, 50]. Además es una medida que no interfiere con el proceso estándar del experimento y por tanto se puede adquirir simultáneamente con el valor de la topografía, amplitud o fase.

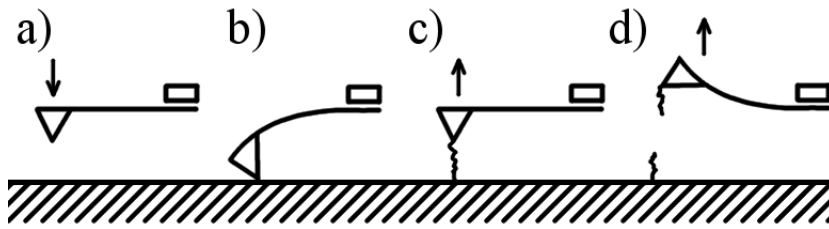


Figura 1.4: a) La punta oscila sobre el sustrato. b) Una vez que se produce el contacto, se activa la interacción. c) La punta queda ligada físicamente al sustrato a través de lo que puede ser una molécula, un menisco de agua o sencillamente el propio sustrato. d) Alcanzada cierta distancia, el vínculo se rompe.

En este manuscrito centraremos nuestra atención en una clase particular de interacciones con histéresis de adhesión: las interacciones disipativas de contacto (IDC). Cuando la palanca oscila sobre el sustrato puede ocurrir que el contacto de la punta con la muestra active una interacción (ver figura 1.4). De esta forma aparecerá una fuerza cuando la punta se retira que era nula cuando ésta se acercaba al sustrato. Esta fuerza por tanto, extraerá energía de la palanca oscilante y dará lugar a una cierta señal de potencia disipada. Interacciones disipativas de contacto tienen lugar cuando la punta queda unida físicamente al sustrato a través de una molécula, de un menisco de agua o del propio sustrato ⁴.

La disipación medida debido a una IDC es función de las propiedades del vínculo que une una punta y sustrato. Veremos concretamente cómo en el caso de que la IDC se deba a una interacción capilar, la potencia disipada es en realidad una medida de la hidrofobicidad del sustrato. Discutiremos además el proceso de adquisición de la potencia disipada y analizaremos como las pérdidas afectan a la oscilación de la palanca del microscopio en modos dinámicos. Veremos asimismo la manera correcta de traducir la potencia disipada en propiedades físicas de la muestra, en particular para el caso de interacciones capilares.

⁴Ciertas propiedades mecánicas del sustrato pueden hacer que se forme un menisco sólido.

1.6. Estructura

La pregunta que supuso el inicio de esta investigación fue: ¿Es posible medir la hidrofobicidad de un sustrato empleando el microscopio de fuerzas atómicas?. De hecho esta pregunta surgió de una colaboración con la profesora Clayre Wyman dentro del proyecto europeo “Molecular Imaging”. La profesora Wyman, que trabaja en el departamento de biología celular del Erasmus Medical Center, en Rotterdam, trataba de comprender por aquel entonces la dinámica de autocorrección del ADN. Este proceso de corrección involucra toda una batería de proteínas cuya labor particular aún no está clara. Para identificar las proteínas se las etiqueta con distintos marcadores y posteriormente se analiza la evolución de los marcadores. En uno de sus experimentos introdujo el AFM como medio de observación habiendo marcado las proteínas de su interés con nanopartículas de oro. El objetivo era poder distinguir proteínas marcadas con las nanopartículas (que resultaban ser del mismo tamaño o menores que las propias proteínas) de aquellas que no estaban marcadas.

Decidimos que una forma interesante de identificarlas podría ser apelar a la hidrofobicidad del oro en contraposición a la hidrofiliidad de la corteza exterior de las proteínas. Y ahí nació la pregunta: ¿es sensible el AFM a la hidrofobicidad del sustrato?.

Esta cuestión, que prometía ser fácil de resolver, generó este manuscrito. Sin embargo y a pesar de que el cuerpo general de la tesis sigue teniendo esta pregunta como hilo conductor, nuestra investigación dio lugar a cuestiones igualmente interesantes.

En este texto por tanto haremos en primer lugar una introducción somera a las microscopías de barrido, prestando especial atención a la microscopía de fuerzas. A continuación desarrollaremos un modelo para describir las fuerzas capilares que conectarán el AFM con el concepto de hidrofobicidad. En el capítulo siguiente se discuten las limitaciones del modelo y se trata el problema de las fuerzas capilares frente a la geometría de la punta del microscopio. Mediante una sencilla observación se ha resuelto un problema bien conocido en microscopía de fuerzas como es la falta de acuerdo entre las distintas medidas de fuerza de adhesión frente a la humedad relativa del aire. Esto supone la primera parte del manuscrito.

En la segunda parte analizaremos la medida de hidrofobicidad empleando el AFM en modos dinámicos. Esto abrirá un interesante problema que se resolverá en el último capítulo: el fenómeno de la pulsación disipativa que muestra una dinámica tan interesante como poco intuitiva. Mostraremos y explicaremos un sistema cuyo ritmo de disipación de energía no depende de la energía disipada por contacto con el sustrato.

Capítulo 2

Microscopía de Fuerzas Atómicas

La realidad es aquello que, cuando dejas de creer en ello, no desaparece.

Philip K. Dick

En este capítulo describiremos el microscopio de fuerzas y sus modos de uso. La primera mitad de esta tesis se centra en el estudio de la capilaridad mediante el uso del AFM en modos estáticos. El microscopio de fuerzas ha resucitado el problema de la capilaridad pues resulta una herramienta idónea para estudiar una vertiente muy interesante de este problema; ¿se comporta el agua del mismo modo en la escala nanométrica y en la escala macroscópica?, ¿existe un límite de escala a partir del cual el agua adquiere propiedades distintas a las que ya conocemos?. Cuando los acúmulos de agua son muy pequeños y están formados por unos pocos cientos de moléculas, se esperaría que propiedades bien definidas macroscópicamente como la tensión superficial sufriesen cambios o incluso que perdiesen su sentido. El AFM está ayudando a comprender y resolver este tipo de cuestiones en lo que se refiere al problema de la capilaridad.

En la segunda mitad, con objetivo de estudiar la medida de potencia disipada, emplearemos el AFM en modos dinámicos. Por ello, antes vamos a discutir en cierta profundidad las características de este dispositivo y plantearemos el análisis matemático que emplearemos para describirlo.

2.1. El Microscopio

La idea básica sobre la que se sustenta el AFM es muy antigua. Sin embargo, por cercanía técnica se puede decir que sus antecesores obvios son el *Surface Force Apparatus* desarrollado por Israelachvili [23] y el STM [20]. El elemento básico que conforma el AFM es una punta de tamaño nanométrico unida a una palanca micrométrica cuya deflexión es posible medir (ver figura

2.1a). La base de la palanca está unida a un dispositivo que permite su movimiento en las tres dimensiones con extrema sensibilidad. Típicamente el movimiento de la palanca se amplifica mediante un láser que, reflejado sobre ella, incide posteriormente en un detector.

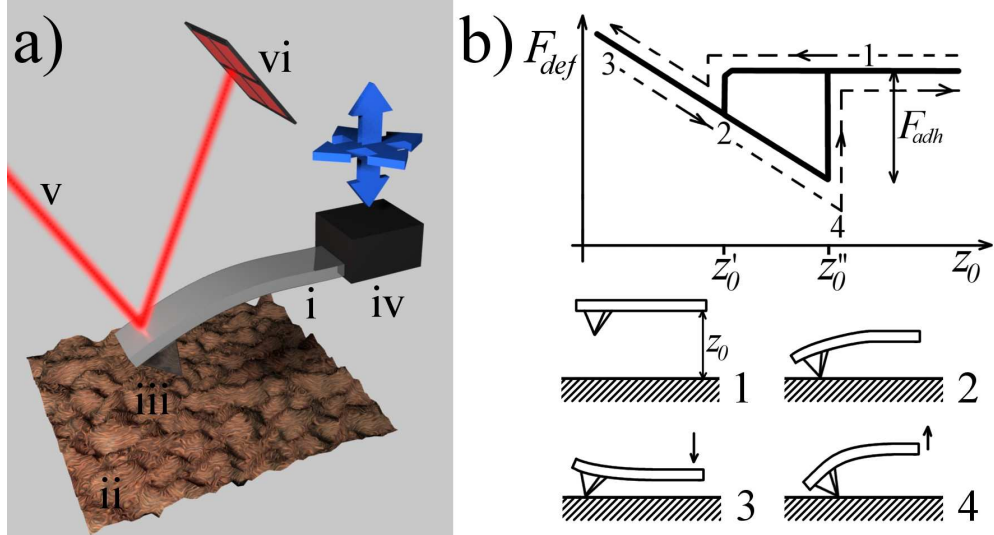


Figura 2.1: 2.1a) Esquema de un AFM estándar. (i) Palanca, (ii) muestra, (iii) punta, (iv) piezo, (v) haz láser y (vi) detector. 2.1. b) Curva fuerza-distancia típica. (1) La palanca se acerca al sustrato y no hay interacción visible. (2) Para un cierto z'_0 , el sistema se vuelve inestable y la palanca salta al contacto. (3) Si seguimos acercando la base de la palanca al sustrato, observamos que la curva se comporta como $-kz_0$. (4) Cuando separamos la palanca del sustrato se recorre el mismo camino en dirección opuesta y la punta se acaba separando en algún otro punto z''_0 .

En un experimento de microscopía de fuerzas se hace interactuar la palanca con una cierta muestra. Esta interacción hará variar la elongación de la palanca lo cual nos permite concluir no solo la topografía del sustrato sino además, en los modos más sofisticados, propiedades físicas de la muestra.

El modelo más sencillo con que se puede describir el microscopio de fuerzas es el de una masa puntual m unida a un muelle de constante de fuerza k . Se considera en este modelo que la respuesta de la palanca es elástica de forma que en todo momento:

$$F_{def} = -k(z - z_0) \quad (2.1)$$

donde F_{def} es la fuerza de deflexión (o solo deflexión) con que responde la palanca, z la posición de la punta y z_0 representa el punto de equilibrio de la palanca.

El modo más elemental de medida en AFM consiste en el barrido horizontal con la punta de la palanca en contacto con la muestra mientras

se mantiene constante la deflexión del fleje F_{def} . Para mantener la deflexión constante es necesario variar z_0 acercando o retirando la palanca cuando la punta encuentra valles o resaltes respectivamente. Si medimos la distancia que acercamos o retiramos la palanca Δz_0 el resultado es el perfil topográfico de la muestra.

Este método y otros similares se encuadran dentro de lo que se ha dado en llamar, modos estáticos. A pesar de ser en su época tremendamente novedosos, ya que con ellos se podía alcanzar resolución atómica, presentaban muchos inconvenientes. El primero era que las fuerzas laterales distorsionaban la medida. El segundo, que al estar en contacto físico constante punta y muestra, ambas se dañaban fácilmente. Para evitar esto se desarrollaron los modos de medida dinámicos. No obstante, entre los modos dinámicos y el contacto constante, existe un modo estático que conviene citar por su importancia.

Se trata del modo de salto o *jumping mode* [51]. En la figura 2.1b se ha representado la deflexión de la palanca frente a la distancia de la base de la palanca al sustrato. A estas curvas se las conoce como de fuerza-distancia. Se comienza la medida con la palanca suficientemente alejada del sustrato (punto 1 en la figura 2.1b). De esta manera las fuerzas verticales sobre la punta son nulas ($F_{def} = 0$). Se acerca entonces la palanca al sustrato hasta que a una cierta distancia z'_0 , la punta comienza a sentir el potencial asociado al sustrato y ésta empieza a arquearse. Esto inestabiliza el sistema de manera que la palanca literalmente se estrella contra el sustrato [52]. Se llama a este suceso por razones obvias “salto al contacto”. Si seguimos acercando la base de la palanca hacia el sustrato, ésta se flexiona según 2.1 siempre y cuando el sustrato sea suficientemente duro. Si invertimos el movimiento de la palanca, la punta sigue comportándose como un muelle mientras punta y muestra estén unidas. Finalmente, para un cierto valor de F_{def} la punta se separará del sustrato en z''_0 . En general $z'_0 < z''_0$.

En la curva de la figura 2.1b podemos ver que al retirar la palanca (en el punto z''_0) se alcanza una fuerza máxima que resulta ser la fuerza de adhesión entre punta y sustrato: la fuerza que ha de ejercer la palanca para separarse del sustrato. Por ello, otra posible medida con este dispositivo consiste en saltar de un punto XY a otro tomando el valor de F_{adh} obteniéndose así un mapa de adhesión [51]. Es reseñable además que gracias a la electrónica hoy, es posible hacer esta medida de forma simultánea a la de topografía.

2.2. Modos Dinámicos

El mundo de las microscopías de barrido sufrió un interesante cambio de paradigma en la forma de trabajar en el año 1987 cuando Y. Martín, C.C. Williams y H.K. Wickramasinghe pusieron a oscilar la palanca cerca del sustrato [53]. Considerando que la palanca se comporta como un oscilador forzado y amortiguado (OFA) su oscilación debe ser distinta cuando está libre

y cuando está cerca del sustrato. El potencial generado por el sustrato debe impregnar de algún modo el movimiento de la palanca. El cómo y cuánto afecte el potencial del sustrato a la trayectoria de la palanca depende por supuesto de la distancia entre ambos [54, 55].

La metodología que desarrollaron Martin y sus compañeros y que aún se emplea consistía en hacer vibrar la palanca lejos del sustrato. De nuevo, el modelo más elemental con que se puede describir este sistema es el de masa puntual que considera la palanca como un oscilador forzado y amortiguado. Este modelo tiene varias limitaciones importantes y sin embargo captura la física esencial del proceso. Como prueba se puede decir que ha contribuido extensamente a la comprensión de los experimentos y los resultados obtenidos en AFM [56–61].

La ecuación de movimiento para este modelo es:

$$\ddot{z} + \frac{\omega_0}{Q}\dot{z} + \omega_0^2 z = \tilde{F}_{exc}(t) + \tilde{F}_{ps} \quad (2.2)$$

donde ω_0 es la frecuencia natural de la palanca, Q su factor de calidad y $F_{exc}(t)$ la fuerza con la que excitamos nuestro oscilador y que se suele aproximar por:

$$F_{exc}(t) = F_{exc}^0 \cos \omega t \quad (2.3)$$

donde ω es la frecuencia de oscilación del excitador. F_{ps} representa las fuerzas asociadas al sustrato que serán descritas más adelante. La tilde \sim representa la división de la cantidad que acompaña por el término de inercia; en este caso la masa efectiva m (ver figura 2.2). Contamos además con la relación:

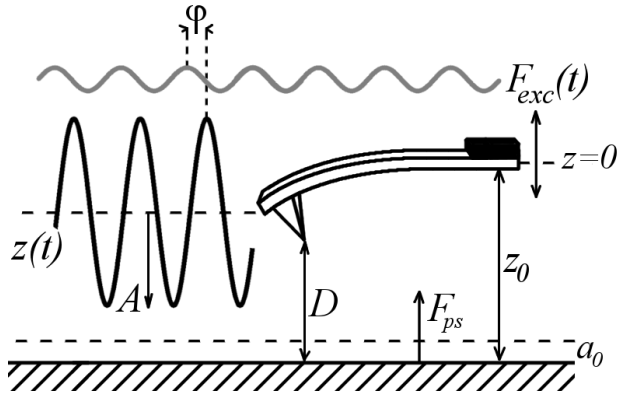


Figura 2.2: Representación de los elementos básicos del microscopio de fuerzas atómicas y su relación con el modelo de masa puntual.

$$\omega_0^2 = \frac{k}{m} \quad (2.4)$$

A pesar de ser esta la forma más básica para modelizar el sistema, su resolución es tremendamente compleja. La interacción F_{ps} en general no tiene una forma que permita la integración de la ecuación 2.2 de forma analítica. Por ello es recomendable su integración numérica lo que nos permite observar la fenomenología del sistema y evaluar qué aproximaciones son razonables de cara a su descripción analítica.

No obstante se puede comprender la propuesta de Y. Martín haciendo una descripción de la solución del sistema en ausencia de fuerzas externas ($F_{ps} = 0$).

La solución general de la ecuación cuenta con dos términos: uno transitorio y otro estacionario. Habitualmente se considera que es el segundo el que prevalece durante la medida¹. La forma de esta solución estacionaria es:

$$z_t(t) = A \cos(\omega t + \phi) \quad (2.5)$$

donde A es la amplitud de oscilación y ϕ el desfase entre la oscilación del excitador y la oscilación de la palanca. Esta amplitud A puede escribirse (siguiendo el modelo de masa puntual) como:

$$A = \frac{A_0 \omega_0^2 / Q}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + 4\omega^2 \omega_0^2 / Q^2}} \quad (2.6)$$

donde A_0 es la amplitud libre del oscilador. Si $\omega = \omega_0$ entonces $A = A_0$. Sabemos a través de 2.4 que ω_0 es una función de k y sabemos también que la constante efectiva del muelle cambia si el sistema entra en contacto con una fuerza externa, como es el potencial del sustrato, F_{ps} de manera que:

$$k' = k + \frac{dF_{ps}}{dz_0} \quad (2.7)$$

Lo que tenemos entonces es al sistema oscilando a frecuencia $\omega = \omega_0$ mientras que la frecuencia de resonancia ha cambiado a ω'_0 así que debemos observar una reducción en la amplitud de oscilación de A_0 a A'_0 (figura 2.3).

Por supuesto, la fuerza ejercida por el sustrato depende de la distancia así que $\omega_0 = \omega_0(z_0)$. De nuevo tenemos una variable que podemos medir que es sensible a la distancia: el fundamento de la microscopía de barrido. Pero al igual que es sensible la amplitud, también lo es la fase ϕ . La fase puede escribirse como:

$$\phi = \arctan \frac{\omega \omega_0}{Q(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (2.8)$$

¹Lo que no es estrictamente cierto y de hecho tendrá gran relevancia para lo que serán las conclusiones de este manuscrito.

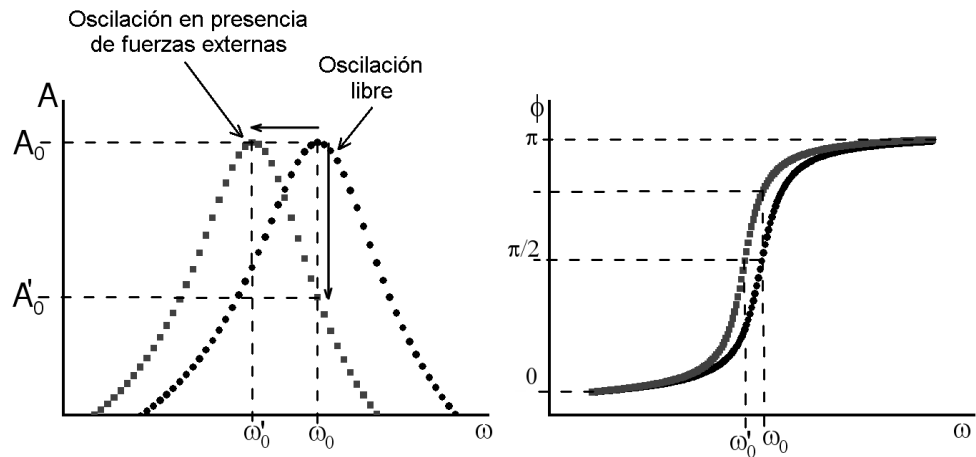


Figura 2.3: Representación de las funciones 2.6 y 2.8 para dos frecuencias de resonancia distintas ω_0 y ω'_0 . Al cambiar la frecuencia de resonancia de nuestro sistema, fijada la frecuencia de oscilación en $\omega = \omega_0$ la amplitud de oscilación se reduce.

Por lo que de nuevo ϕ es también función de la distancia y por lo tanto otra fuente de contraste. Donald Chernoff tiene a bien ser el responsable de la primera imagen con contraste de fase [62].

Tras esta argumentación podría inferirse que la medida en modos dinámicos es sencilla. Si bien conceptualmente lo es, su aplicación experimental ha exigido un importante desarrollo técnico. De hecho, tras este enorme desarrollo, hoy es posible obtener imágenes en contraste de amplitud o fase de forma casi rutinaria. Y en lo teórico, aún existe un problema que está por zanjarse. No es obvio, conociendo los valores de A y ϕ desentrañar la forma de F_{ps} de forma inequívoca.

En primer lugar, la explicación con la que hemos justificado las variaciones en amplitud y fase con la distancia, provienen del modelo de masa puntual que considera a la palanca un oscilador armónico forzado y amortiguado. No se tiene en cuenta que palanca y punta son objetos extensos y que por ello la palanca tiene más de un modo de oscilación. Tampoco describe las pérdidas dinámicas que en realidad tienen lugar en un experimento de AFM y que en este modelo están simplificadas en el factor Q .

Por otro lado, como ya hemos dicho, variaciones crudas en la amplitud o en la fase de la oscilación de una palanca no son información física del sustrato. Y si bien podemos medir estas variaciones, poco se sabe aún sobre cómo traducirlas en propiedades del sustrato. En este manuscrito se abordará este problema tratando de entender cómo podemos transformar las variaciones en amplitud y fase en cantidades físicas propias del sustrato que nos acercarán a la consecución de contraste químico en AFM.

2.3. Medida y Retroalimentación

Como hemos visto, cuando una palanca oscilante se encuentra en las proximidades de una superficie se producen variaciones en su frecuencia natural efectiva que devienen en variaciones en su amplitud (A) de oscilación y en su fase (ϕ). El microscopio va dotado de sensores que responden a estas variaciones de forma que alguna de estas cantidades se mantenga constante mediante la variación de alguna otra cantidad. Se llama esto retroalimentación y es parte fundamental del dispositivo. Existen dos tipos fundamentales de retroalimentación que dan lugar a dos tipos de microscopía: en amplitud modulada (AM-AFM) [53] y en frecuencia modulada (FM-AFM)[63]. En la primera se mantiene la amplitud de oscilación constante acercando o separando del sustrato la base de la palanca, es decir, variando la distancia z_0 . En la segunda se mantiene constante la amplitud manteniendo el sistema en su frecuencia de resonancia. Para ello se varía la frecuencia de oscilación².

Supongamos que se lleva a cabo un experimento para adquirir el perfil topográfico de una muestra y se realiza usando el AFM en amplitud modulada. Hacemos oscilar la palanca lejos del sustrato y los acercamos. En algún momento, la cercanía de palanca y sustrato hará que la amplitud de oscilación se reduzca. Tomamos ese valor de amplitud reducida como amplitud de referencia (en inglés *set point*). Ahora exploramos el sustrato horizontalmente. Las variaciones de topografía del sustrato harán variar la amplitud de oscilación. Variando el valor de la separación z_0 se devuelve el sistema a la amplitud de referencia.

A priori se podría pensar que las variaciones en z_0 serían un reflejo del perfil topográfico. Y esto no es estrictamente cierto. En realidad será una imagen de “algo” que se asemeja mucho a la topografía. Esto es así porque la amplitud de oscilación (y del mismo modo ϕ y ω) dependen estrechamente del potencial de interacción entre punta y sustrato F_{ps} . Por tanto, la compensación de estas variaciones en amplitud, fase o frecuencia mediante la variación de z_0 nos da una imagen convolucionada de topografía y potencial de interacción. Así, la amplitud de oscilación (al igual que la fase o la frecuencia natural) no depende solo de la cercanía al sustrato sino también de su composición química.

Un problema asociado al AFM en modos dinámicos (D-AFM) es que si bien desde un principio mostró ser más rápido, sensible y respetuoso con las muestras que su análogo estático, la extracción de información física no resultaba obvia. Aún hoy sigue sin ser una tarea fácil. En la actualidad resulta sencillo obtener imágenes de una gran variedad de muestras con contraste de

²Como se apuntó en la introducción, hay muchos otros modos de retroalimentación. Sin embargo, para los propósitos de esta tesis es suficiente con separar estos modos en estas dos grandes familias.

amplitud, fase o frecuencia. Sin embargo traducir este contraste de amplitud, fase y frecuencia en cantidades físicas útiles relativas al sustrato es una tarea que está lejos de ser completada.

Y desde luego sería útil poder tomar imágenes con contraste químico al tiempo que se mide la topografía de la muestra. Con contraste químico nos referimos precisamente a ser capaces de medir una cierta propiedad de la muestra: energía de superficie, dureza, hidrofobicidad, etc.

2.4. Experimento de Aproximación

En la segunda parte de este manuscrito se hará un análisis de la medida de potencia disipada por medio del AFM. Y para ello simularemos un tipo de experimento muy sencillo que no involucra retroalimentación. Lo hemos llamado experimento de aproximación y consiste en hacer oscilar la palanca con frecuencia constante lejos del sustrato hasta que se alcanza el estado estacionario. En ese momento se comienza a acercar el sustrato a la palanca de manera que ambos interaccionen. Llegará un momento en que z_0 sea tan pequeño que a la palanca no le será posible oscilar. En ese momento se invierte el movimiento del sustrato que ahora se alejará del oscilador.

A lo largo de todo el experimento se toma el valor de la amplitud y la fase en función de la distancia entre oscilador y muestra. La medida de estas dos cantidades, como veremos, nos abre la puerta a la medida de la potencia disipada.

2.4.1. El sustrato

En la sección 2.2, hemos presentado la ecuación que utilizaremos para modelizar el microscopio de fuerzas. Pasamos ahora a describir en detalle el potencial con que modelizaremos la interacción entre la punta de la palanca y el sustrato. En las simulaciones realizadas se ha empleado siempre el mismo potencial para describir el sustrato. En primer lugar una interacción atractiva representada por una fuerza de van der Waals [64]:

$$F_{vdw} = -\frac{\mathcal{H}R_t}{6D^2} \quad (2.9)$$

Esta expresión describe la fuerza de atracción entre una esfera y un plano. Se hace la consideración de que el extremo de la punta puede modelizarse como una esfera y el sustrato como un plano infinito. De este modo R_t es el radio de esa cierta esfera, \mathcal{H} la constante de Hamaker y D la distancia entre la punta y el sustrato. Esta fuerza, como puede observarse en su expresión analítica es de largo alcance. La forma explícita en que esta interacción entra en nuestro cálculo es:

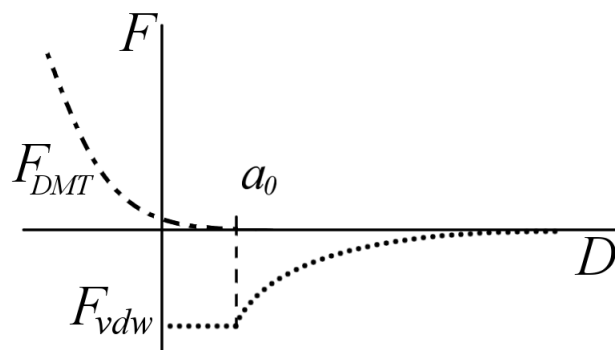


Figura 2.4: Fuerzas de que se compone el término de interacción F_{ps} .

$$F_{vdw} = \begin{cases} -\frac{\mathcal{H}R_t}{6(z+z_0)^2} & \text{si } z+z_0 > a_0 \\ -\frac{\mathcal{H}R_t}{6a_0^2} & \text{si } z+z_0 \leq a_0 \end{cases} \quad (2.10)$$

En nuestra integración hemos supuesto que el punto de equilibrio del oscilador no se mueve y se encuentra siempre en $z = 0$ (ver figura 2.2). Es por tanto el sustrato, que se encuentra en $-z_0$, el que se acerca o aleja a la palanca. Hemos definido asimismo una distancia a_0 a partir de la cual la interacción atractiva satura a un valor constante. Esta distancia juega el papel de límite de interpenetración entre átomos y típicamente toma valores entorno al angstrom³.

Para describir la fuerza repulsiva entre punta y muestra se ha empleado el modelo conocido como “*Hertz plus offset*” que está basado el modelo de Derjaguin, Muller y Toporov [65]. Este modelo funciona correctamente para sustratos de relativa dureza (módulos de Young entre 1-100GPa)[66] y puede escribirse como:

$$F_{DMT} = \frac{4}{3}E^*\sqrt{R}(a_0 - z - z_0)^{3/2} \quad \text{si } z + z_0 \leq a_0 \quad (2.11)$$

donde E^* es el módulo de Young efectivo que puede calcularse como:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \eta_p^2}{E_p} + \frac{1 - \eta_s^2}{E_s} \quad (2.12)$$

³Existe una expresión para el cálculo de a_0 . Se considera que en el contacto, la fuerza de van der Waals debe ser igual a la fuerza de adhesión $4\pi R_t\gamma$. De este modo, $a_0 = \sqrt{\mathcal{H}/24\pi\gamma}$ donde γ es la energía de superficie.

donde los subíndices p y s indican punta y sustrato respectivamente y η es el módulo de Poisson. Para la dureza de los sustratos estudiados hemos utilizado el valor de $\eta = 0,3$ para punta y sustrato. En este modelo la distancia D puede hacerse negativa, lo que significaría que la punta está indentando el sustrato.

Las dos interacciones que hemos presentado hasta ahora, F_{vdw} y F_{DMT} son ambas conservativas. Esto es, una palanca oscilando que interactuase con ellas, no perdería energía por causa del sustrato. Siendo uno de los objetivos de esta investigación es el análisis de la medida de potencia disipada, en el capítulo 5 introduciremos una nueva interacción que si generará pérdidas en la palanca. Pero antes tendremos que discutir el problema de la capilaridad en AFM.

2.5. Biestabilidad

Para finalizar este capítulo dedicado al microscopio de fuerzas vamos a discutir un fenómeno particularmente importante tanto en el ámbito teórico como en el experimental. El fenómeno de la biestabilidad fue por primera vez descrito en el contexto de las microscopías de barrido en 1991 [67]. En este trabajo se analiza la aparición de dos soluciones para la oscilación de la palanca cuando ésta se encuentra próxima a una superficie. Esta bifurcación en las soluciones se asocia a la no linealidad del sistema conjunto (oscilador y muestra). En efecto, esta bifurcación en sistemas no lineales ya era conocida no solo en términos puramente matemáticos; también en el caso concreto del oscilador forzado no lineal [68].

Trabajos posteriores estudiaron en profundidad, tanto teórica como experimentalmente, las consecuencias que este fenómeno tiene en la medida con AFM [57, 69, 70]. Un análisis teórico y experimental particularmente completo puede encontrarse en [66].

Haremos a continuación una descripción somera y fenomenológica del problema de la biestabilidad en D-AFM a través de un experimento de aproximación. Supongamos que hacemos oscilar la palanca del microscopio lejos del sustrato. Supongamos también que la hacemos oscilar a su frecuencia natural ω_0 . Si esperamos un tiempo razonable, la oscilación alcanzará una cierta amplitud constante que hemos llamado A_0 y que se corresponde con la amplitud libre. Si medimos ahora el desfase ϕ entre la palanca y la fuerza excitadora veremos que toma el valor esperado en un oscilador forzado y amortiguado en resonancia: $\phi = \pi/2$. En la figura 2.5 se han representado los valores de amplitud y fase en función de la distancia z_0 . La oscilación libre ($A = A_0$ y $\phi = \pi/2$) se corresponde con el punto $z_0 = z_1$.

Ahora comenzamos a acercar el oscilador a la superficie lentamente. Observamos que para $z_0 \approx A_0$ la amplitud de oscilación comienza a decrecer y la fase a crecer. El sistema entra en lo que se conoce como el régimen atractivo (RA) o de baja amplitud. Si reducimos el valor de z_0 la amplitud

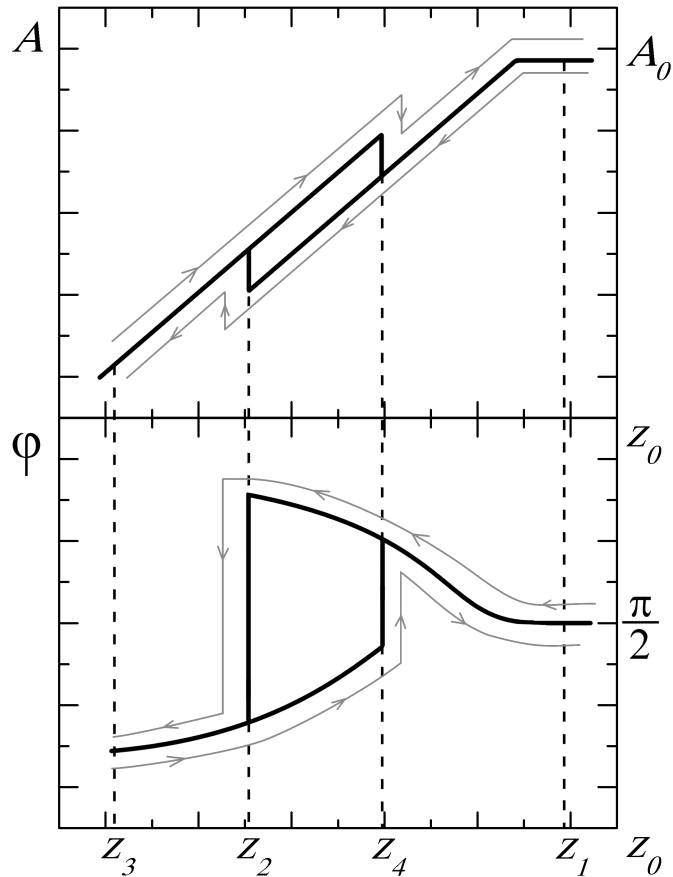


Figura 2.5: En esta representación se muestra (exagerado en el caso de la amplitud) el efecto de la biestabilidad sobre A y ϕ . Las flechas indican la dirección en la que evolucionan ambas variables a medida que la palanca se acerca al sustrato. En z_1 la palanca oscila libre. Al acercarse la palanca al sustrato, la oscilación entra en el régimen atractivo. En el punto z_2 el sistema cae al régimen repulsivo (la amplitud aumenta repentinamente y la fase cae a valores menores que $\pi/2$). Si z_0 sigue disminuyendo el sistema alcanza el punto z_3 donde la oscilación ya no es posible. Al retirar la palanca aumentando z_0 , el sistema, aún en el régimen repulsivo, alcanza el punto z_4 donde el sistema vuelve a saltar al régimen atractivo. Entre los puntos z_2 y z_4 coexisten ambas soluciones.

decrecerá y la fase aumentará hasta que el sistema salte al régimen repulsivo (RR) o de alta amplitud. En la figura (2.5) esto ocurre en el punto $z_0 = z_2$. Se observa que en ese punto la amplitud ha aumentado abruptamente y la fase ha caído a valores menores que $\pi/2$. Si seguimos reduciendo z_0 el sistema permanecerá anclado en el RR hasta que la palanca deje de oscilar por su extrema proximidad con el sustrato (punto z_3 en la figura).

Ahora se invierte el movimiento y comenzamos a aumentar la distancia oscilador-sustrato. El sistema seguirá en el RR hasta que en un cierto punto $z_0 = z_4$ el sistema vuelve a saltar al régimen atractivo (la amplitud volverá a

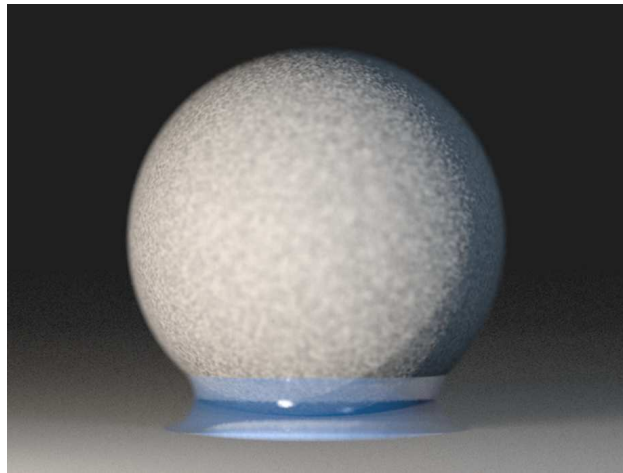
disminuir abruptamente y la fase retomará valores mayores que $\pi/2$). Por supuesto esto es un ejemplo particular en el que mostramos la coexistencia de las dos soluciones. Puede ocurrir que el sistema nunca abandone el régimen atractivo o que entre en el régimen repulsivo tan pronto como la palanca entre en contacto con el sustrato. Es importante observar que en general los puntos z_2 y z_4 son distintos dando lugar a una histéresis en amplitud y fase.

Los epítetos “atractivo” y “repulsivo” con que se ha bautizado a estos regímenes viene de que en el primero, la el promedio de la fuerza es negativo, lo que indica que domina el potencial atractivo. En el régimen repulsivo por el contrario, el promedio de la fuerza en un ciclo es positivo, indicando que el potencial que domina es el repulsivo (ver [57]).

Aunque este fenómeno ha sido ampliamente estudiado, aún no se había prestado atención a las implicaciones de la biestabilidad en la medida de la disipación la cual presenta peculiaridades interesantes desde muchos puntos de vista.

Parte I:

Fuerzas Capilares



Capítulo 3

Fuerzas Capilares

No hay problema que no pueda resolverse sin crear otros.

Ley de Boris sobre los problemas.

El agua disuelta en el aire tiende a condensar en superficies sólidas y pequeñas cavidades de manera espontánea [1, 71, 72]. Se llama a este efecto, condensación capilar y su peculiaridad es que ocurre a presiones menores que la presión de saturación del líquido. Que el agua (y en general cualquier fluido) condense sobre un sólido, cómo lo hace, en qué cantidad y con qué geometría lo haga, depende de factores del medio ambiente (humedad relativa, temperatura), de las propiedades del fluido (densidad, tensión superficial) y de las propiedades de la superficie o cavidad (energía superficial, geometría). Ejemplos comunes de esta condensación son las capas de agua, gotas o cuellos de agua (también conocidos como puentes o meniscos de agua) absorbidas en superficies.

En la escala del nanómetro y particularmente en el ámbito de la microscopía de fuerzas, la condensación capilar es un vecino molesto. Cuando se la estudia, resulta esquiva. Aún no hemos comprendido por entero el comportamiento del agua cuando los acúmulos son pequeños (unos pocos centenares de moléculas). Se discute todavía acerca de si se estructura de forma ordenada [74], de si conforma una fase líquida comparable a la fase líquida macroscópica [71, 75–77] o si bien se comporta como hielo [78] o como una fase densa [79]. Existe además un profundo desacuerdo en cuanto a los tiempos de nucleación del agua [80–82].

Y cuando no se la estudia, el agua es un vecino impertinente. La condensación puede hacer, dependiendo de las condiciones, aparecer puentes de agua entre la punta del AFM y las muestras. Estas estructuras de agua son sorprendentemente resistentes a la ruptura y limitan por ello la sensibilidad del instrumento. Esto desde luego dificulta las medidas porque nos hace ver la interacción entre punta, agua y muestra cuando en realidad lo que se quiere es explorar la muestra desnuda. No sin motivo el fenómeno de

condensación capilar es en parte responsable del uso de campanas de vacío en los experimentos de SPM. A la fuerza de unión que ejerce el menisco entre punta y muestra es a lo que en este manuscrito llamaremos fuerza capilar.

Entre los propósitos de este capítulo se encuentra el estudio de las fuerzas capilares a través de un modelo teórico que hemos desarrollado. Se tiene también la intención de convertir a la capilaridad en una fuente de información en el contexto de la microscopía de fuerzas y hacer que deje de ser tan solo un fenómeno del que hay que deshacerse.

Antes dijimos que la condensación del agua depende de propiedades intrínsecas del material de que estén hechas punta y muestra. Concretamente depende de su energía de superficie γ que es la energía por unidad de área que cuesta aumentar una superficie. Veremos más adelante cómo γ se relaciona con la hidrofiliidad de los materiales.

Se define la hidrofiliidad como la afinidad de los materiales por el agua. Sobre un material hidrófilo el agua trata de maximizar su superficie de contacto y se favorecerá la condensación. Por el contrario, sobre materiales hidrófobos, la condensación se dificulta, y cuando ocurre, el agua tratará de minimizar su superficie de contacto con dicho material¹. Este concepto es importante en general pero especialmente en experimentos que involucran materiales orgánicos o biológicos. Una forma posible de cuantificar la hidrofobicidad de un material es emplear el concepto de ángulo de contacto θ , que es el ángulo que forma la interfaz líquido-vapor sobre la superficie del material.

Como hemos señalado en párrafos anteriores uno de los propósitos es no solo tratar de entender el efecto de la condensación capilaridad en las medidas de AFM sino tratar de utilizarlo en nuestro favor. Si la condensación capilar es sensible a la hidrofobicidad y el microscopio de fuerzas es sensible a las fuerzas capilares, haremos del AFM un sensor de hidrofobicidad, reconvirtiendo un efecto residual e indeseado en una fuente de información de tremenda utilidad.

3.1. Hidrofobicidad.

El concepto de hidrofobicidad aparece de forma natural en el momento en que se estudia la interacción del agua con diferentes materiales. Supongamos que se quiere calcular la energía necesaria para depositar un cierto volumen de agua sobre la superficie de un cierto material. Esta energía depende de la afinidad que ese material tenga por el agua, es decir, de si el material es hidrófobo o hidrófilo. Hablar de la afinidad por el agua en términos de hidrofiliidad/fobicidad puede conducir a error. Los materiales no son una

¹Típicamente se usan de forma equivalente los términos hidrófilo/hidrófobo para expresar la afinidad de un material por el agua.

cosa o la otra. Existe un espectro completo que va desde la extrema afinidad de un material por el agua hasta su extrema repulsión. En el primer caso, el agua trata de maximizar su superficie de contacto con el material. En el caso extremo, se dice que el agua “moja” el material, formando una capa sobre él (ver figura 3.1a). En el segundo caso, el agua trata de minimizar su superficie de contacto con el material. Esto provoca que el agua forme estructuras estables en forma de gotas sobre el material. Cuanto mayor sea la hidrofobicidad del material, menor será la superficie de contacto relativa con el agua. Esta fenomenología hace que sea natural definir la afinidad de un material por el agua en términos de ángulo de contacto.

Se define el ángulo de contacto θ como el ángulo que forma la interfaz líquido-vapor con la línea de superficie del material sobre el que está depositada el agua (ver figura 3.1b). Cuanto mayor sea la hidrofobicidad del material, mayor será el ángulo de contacto. Si el agua moja el material, $\theta = 0$. En el caso de materiales muy hidrófobos, el agua puede llegar a formar gotas esféricas, siendo el ángulo de contacto $\theta = \pi$. Esta cantidad nos permite además cuantificar el concepto de hidrofiliidad/hidrofobicidad que de otro modo sería algo difuso.

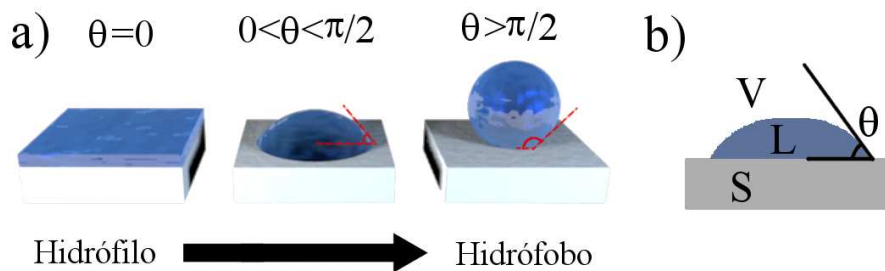


Figura 3.1: a) Ejemplos de comportamiento del agua sobre tres materiales de hidrofobicidad creciente donde se ha indicado el ángulo θ . b) Esquemáticamente se indican las tres fases de la materia que participan en el problema: Sólido (S), Líquido (L) y Vapor (V).

A principios del siglo XIX, Thomas Young obtuvo una expresión que relaciona la energía de superficie γ con el ángulo de contacto, para un líquido en contacto con un sólido [4]:

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} \quad (3.1)$$

Esta relación indica que cuando tres sustancias en tres fases están en contacto y no mezcladas (sólido (S), líquido (L) y vapor (V)), la fase líquida atacará a la sólida con el ángulo θ dadas sus respectivas energías superficiales².

²Esta relación es válida si se considera que la fase sólida no sufre deformaciones debido al contacto entre las tres fases. Si no es así, la relación se complica con la aparición del ángulo que forma el líquido con el sólido. Ver [71] para una explicación más completa.

La afinidad de un material por el agua puede entenderse apelando a las propiedades químicas de ésta. El agua es una molécula polar caracterizada por una fuerte tendencia a formar enlaces de hidrógeno. Dado que esta es su forma de interactuar con otros materiales (y por supuesto con ella misma), esto determina su afinidad por otros compuestos. Aquellos materiales cuya capacidad para formar enlaces de hidrógeno es baja o nula (hidrocarburos, fluorocarbonos, átomos inertes) resultan ser hidrófobos mientras que materiales con facilidad para formar enlaces de hidrógeno (moléculas polares, sólidos iónicos, etc), son hidrófilos.

Como ya adelantamos en la introducción, la hidrofobicidad es un fenómeno relevante en química, en procesos biológicos y en el desarrollo de materiales que actúen como recubrimientos o lubricantes y participa de forma activa en varias técnicas dentro de la nanotecnología [45, 83, 84]. Esto justifica por si solo su estudio y su medida.

3.2. Condensación Capilar

La propuesta que hacemos en este trabajo es emplear la condensación capilar para evaluar la hidrofobicidad de un material a escala nanométrica. La punta del microscopio muy cerca o en contacto con una superficie, conforma una cavidad lo cual favorece la condensación de agua entre ellas. Las cualidades del menisco que condense estarán determinadas de forma drástica por el material de que estén hechos punta y muestra. Y esto debe redundar en la fuerza que el menisco ejercerá entre punta y muestra. Nuestra vía de actuación será calcular esta fuerza a través de un modelo teórico que nos permita conocer la relación funcional entre esta fuerza y los ángulos de contacto.

Los primeros en abordar exitosamente el problema de la capilaridad fueron T. Young y P.S. Laplace a principios del siglo XIX. Ambos concluyeron que la deformación de las interfaces en un líquido, tienen su origen en una sobrepresión ΔP que debe estar relacionada con la tensión superficial γ del líquido [73]:

$$\Delta P = \frac{\gamma}{R_{ef}} \quad (3.2)$$

donde R_{ef} es el radio efectivo del volumen de agua³. A partir de esta fórmula puede calcularse la fuerza entre dos superficies debida a un menisco de agua.

El modelo más frecuentemente utilizado en el contexto del AFM es el modelo de fuerza entre una esfera y un plano, donde por supuesto el plano

³Se le llama a esta cantidad de manera habitual “curvatura efectiva” cuando en realidad no hemos constatado que ésta coincida con ningún protocolo matemático para evaluar la curvatura de una superficie.

juega el papel de la muestra y la esfera el papel de la punta. Se trata del modelo de Jacob Israelachvili⁴.

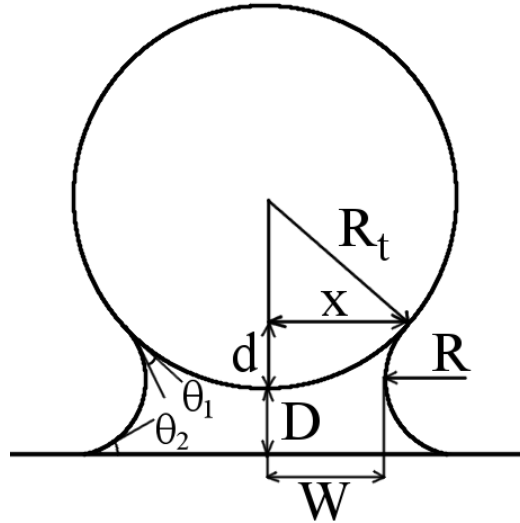


Figura 3.2: Esquema del sistema esfera-plano.

El modelo calcula la fuerza capilar como la fuerza normal al plano, que debe ser la presión ΔP multiplicada por el área A_m cubierta por el menisco. Llamaremos en adelante a ΔP , presión de Laplace. Así la fuerza capilar puede escribirse como:

$$F_{cap}^{Is} = \frac{\gamma_{LV}}{R_{ef}} \times A_m \quad (3.3)$$

donde γ_{LV} es la tensión superficial del agua para una interfaz líquido-vapor. Si imponemos la condición de equilibrio termodinámico, R_{ef} se convierte en el radio de Kelvin r_k . Esta cantidad es, por un lado, el radio efectivo del menisco y por otro, una cantidad que se relaciona con las

⁴ La historia de la fórmula de fuerza capilar con la distancia es muy interesante. Se le atribuye a J. Israelachvili pues aparece supuestamente y sin ser citado en su famoso libro “*Intermolecular and Surface Forces*”. No obstante él, tal vez por humildad o porque se deriva de forma sencilla de los asertos de Lord Kelvin y Pierre Simon de Laplace, no se atribuye en ningún momento su autoría. No solo no se lo atribuye sino que en su libro aparece como un ejercicio que en ningún momento es resuelto. A pesar de esto, muchos de los manuscritos que hacen referencia a este modelo, citan su libro como fuente. Algunos otros citan un texto de R.J. Warmack *et al* [86] donde aparece esta fórmula. Y a su vez Warmack cita como fuente de esta fórmula un texto de Israelachvili donde no aparece fórmula alguna. Dado que a pesar de esta enorme muestra de respeto (por supuesto merecido) que se le brinda a Israelachvili, hasta donde sabemos, la derivación detallada de este modelo no aparece explícitamente en ninguno de sus textos hemos creído importante desarrollarlo en esta sección con cierto detalle.

propiedades del agua, la temperatura \mathcal{T} y la humedad relativa del aire H [85].

$$r_k = \frac{\gamma_{LV} V_m}{R_g \mathcal{T} \log(1/H)} \quad (3.4)$$

siendo R_g la constante de los gases ideales y V_m el volumen molar del agua. En un modelo sencillo se supone que el menisco formado entre la esfera y el plano tiene forma de anillo pendular de modo que se puede describir con dos radios de curvatura, R y W (ver figura 3.2) donde R es el radio axial del menisco y W su anchura. Por tanto, en equilibrio termodinámico se puede escribir:

$$r_k = \left(\frac{1}{W} - \frac{1}{R} \right)^{-1} \quad (3.5)$$

El signo menos se debe a que el radio axial para un menisco es negativo.

En el modelo de Israelachvili se calcula el área A_m a través de una aproximación. Si se considera que el menisco es mucho más pequeño que la esfera que lo sostiene, se tiene que:

$$A_m \approx \pi x^2 \approx 2\pi R_t d \quad (3.6)$$

donde R_t es el radio de la esfera y x es la distancia entre el punto de contacto del menisco con la esfera y el ápice de la misma (ver figura 3.2). La cantidad d puede escribirse en esta aproximación como:

$$d \approx (\cos \theta_1 + \cos \theta_2) R - D \quad (3.7)$$

donde θ_1 y θ_2 son los ángulos de contacto para punta y muestra respectivamente y D es la distancia entre la esfera y el plano. Esta aproximación es válida para $R \ll R_t$ de forma que el área será:

$$A_m \approx 2\pi R_t [(\cos \theta_1 + \cos \theta_2) R - D] \quad (3.8)$$

Así la fuerza:

$$F_{cap}^{Is} \approx \frac{\gamma_{LV}}{r_k} 2\pi R_t [(\cos \theta_1 + \cos \theta_2) R - D] \quad (3.9)$$

En el límite de una esfera grande ocurre que $W \gg R$ de manera que $r_k \approx R$ y por tanto:

$$F_{cap}^{Is} \approx 2\pi R_t \gamma_{LV} (\cos \theta_1 + \cos \theta_2) \left[1 - \frac{D}{D_c^{Is}} \right] \quad (3.10)$$

donde:

$$D_c^{Is} \approx (\cos \theta_1 + \cos \theta_2) \frac{\gamma_{LV} V_m}{R_g \mathcal{T} \log(1/H)} \quad (3.11)$$

D_c^{Is} es la distancia que puede estirarse el menisco antes de romperse. Vemos así que el modelo más básico de fuerza capilar propone una fuerza lineal y decreciente con la distancia.

Hemos representado la fuerza en función de la distancia calculada mediante el modelo de Israelachvili para dos parámetros relevantes: la humedad relativa y el ángulo de contacto de la muestra θ_2 (ver figura 3.12).

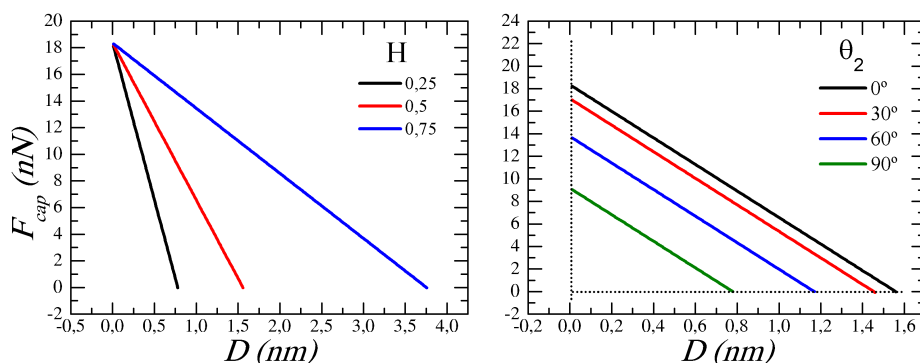


Figura 3.3: a) $R_t = 20nm$, $\theta_1 = \theta_2 = 0$. b) $R_t = 20nm$, $H = 0,5$.

Vemos que tanto la fuerza de adhesión capilar ($F_{cap}^{Is}(D = 0)$) como la distancia D_c^{Is} dependen de la suma de los cosenos de los ángulos de contacto. Esto significa que si punta y muestra son razonablemente hidrófobas ($\theta_1 = \theta_2 = \pi/2$), la fuerza se anula. En el modelo de Israelachvili una fuerza nula es equivalente a la no existencia del menisco. Asimismo, la fuerza capilar con la distancia es proporcional al radio de la esfera y no depende de la humedad relativa del aire. Por el contrario, la distancia D_c^{Is} depende de H de forma que cuanto mayor sea la humedad relativa, más podrá estirarse el menisco antes de que la fuerza sea cero.

Este modelo, que representa el estado del arte cuando se habla de capilaridad en AFM, se sustenta sobre tres hipótesis fundamentales: equilibrio termodinámico, un menisco mucho menor que el radio de la esfera R_t y un líquido que puede describirse aludiendo a sus propiedades macroscópicas. Y si bien describe los rasgos generales de la fuerza capilar, no puede ser aplicado en el contexto del AFM ya que en la escala nanométrica no se espera que se cumpla la condición $R \ll R_t$. En la sección que

sigue mostramos un modelo propio desarrollado para resolver esta y otras cuestiones.

3.3. Modelo: Consideraciones iniciales.

Con objeto de estudiar las fuerzas capilares y su dependencia con la hidrofobicidad, hemos desarrollado un modelo teórico a través del cuál calculamos la fuerza que ejerce un menisco de agua entre dos superficies, que en este caso van a ser la punta del microscopio de fuerzas y un cierto sustrato.

Como hemos visto, el modelo de Israelachvili no puede aplicarse en principio cuando la punta es del tamaño del menisco. Varios modelos se han desarrollado para tratar de simular y comprender el comportamiento del agua y el fenómeno de condensación en la escala del nanómetro. Muchos de ellos asumen el agua como un continuo que puede describirse empleando sus características macroscópicas [87, 88]. Estos modelos han resultado ser bastante eficaces, al menos para explicar las características generales del fenómeno, lo cual está fuertemente apoyado por cálculos numéricos donde se tiene en cuenta el carácter molecular del agua [89, 90]. Experimentalmente sin embargo aún no existe acuerdo acerca de la validez de esta aproximación “macroscópica” para el agua a escala nanométrica. A pesar de ello se puede ser optimista pues se ha probado experimentalmente que para ciertos materiales esta aproximación macroscópica es válida para radios de curvatura de menos de $5nm$ [5–7]. En nuestro modelo consideraremos el agua como un fluido y para su manejo emplearemos sus propiedades macroscópicas.

Nuestra aproximación al fenómeno de la condensación capilar consiste sustancialmente en un balance de energía: se calcula, dada una geometría, la energía que cuesta condensar un menisco de agua. En el primer paso por tanto hemos de definir la geometría de nuestro sistema. El menisco que emplearemos estará definido por tres radios de curvatura: uno asociado a su anchura W , otro asociado a su curvatura axial R y el tercero será el radio de curvatura de la punta del microscopio (ver figura 3.4). Consideraremos por el momento que el ápice de la punta puede modelizarse como una esfera de radio R_t . El sustrato por su parte lo modelizaremos como un plano infinito. Así, nuestro problema tiene simetría cilíndrica.

Llegados a este punto y para terminar de fijar la geometría del menisco, es necesario fijar la distancia punta-muestra D y los ángulos de contacto entre punta y menisco θ_1 y entre menisco y muestra θ_2 . Éstos últimos dependen en nuestro modelo exclusivamente de la hidrofobicidad de punta y muestra.

Al colocar el ápice de la punta a una cierta distancia D de un plano estamos creando una “cavidad” en la que eventualmente podría condensar el agua. Que lo haga o no depende de si la situación es energéticamente favorable. Por ello el siguiente paso es evaluar esta condición. La energía U

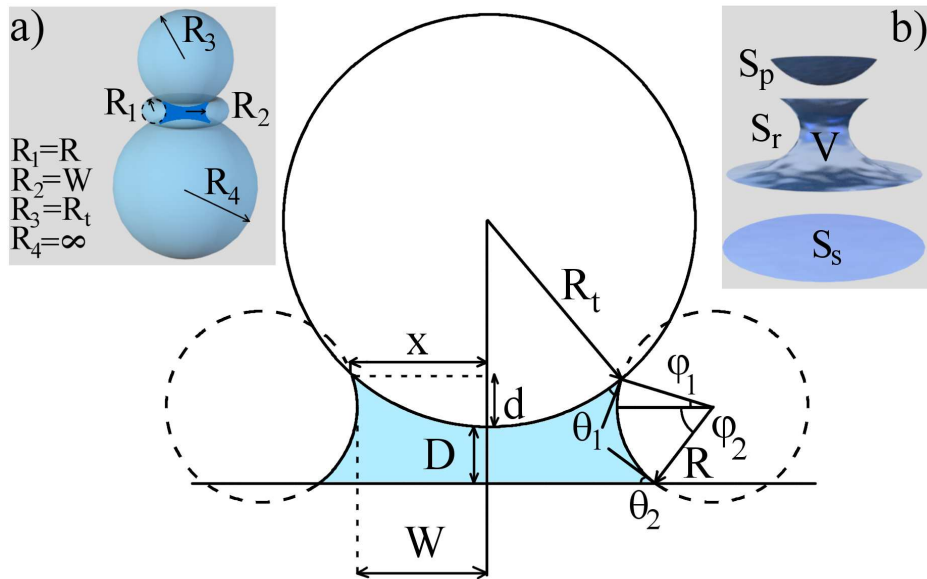


Figura 3.4: Esquema geométrico del experimento. En el cuadro (a) se ha ilustrado el origen del anillo pendular y la relación entre los radios de curvatura del sólido y los de nuestro modelo. Nótese que el R_4 en nuestro caso es el radio del plano y por lo tanto, infinito. En el cuadro (b) se muestran el volumen y las diferentes superficies involucradas en nuestro experimento.

necesaria para condensar el menisco puede escribirse como:

$$U = U_v + U_s \quad (3.12)$$

donde U_v es la energía que cuesta condensar un volumen V de agua y U_s el coste energético de crear las superficies que encierran el menisco. Por supuesto U es una función del tamaño de dicho menisco. Fijadas D, R_t y los ángulos de contacto existen infinitos meniscos posibles compatibles geoméricamente con la disposición de la punta y la muestra. En nuestro modelo elegimos aquel cuya energía U es mínima. En este punto ha de elegirse uno de los dos parámetro de escala que caracterizan al menisco sobre el que minimizar la energía de condensación. En nuestro caso particular hemos elegido el radio de curvatura del perfil del menisco R . Por lo tanto la ecuación

$$\frac{dU}{dR} = 0 \quad (3.13)$$

fija el radio del menisco para una cierta configuración. Llamaremos a este radio R_{min} ⁵ y a su energía mínima correspondiente U_{min} . Este cálculo

⁵ R_{min} no es el radio mínimo, sino el radio que se corresponde con el menisco asociado al mínimo de energía.

puede realizarse para todo valor de D de forma que obtendremos una función continua $U_{min}(D)$. A partir de esta energía podemos calcular la fuerza vertical que este cuello de agua ejerce entre la punta y la muestra derivando en función de la distancia:

$$F_{cap} = \frac{dU_{min}}{dD} \quad (3.14)$$

Por supuesto, que la fuerza capilar sea distinta de cero depende estrechamente de que U tenga un mínimo. Si esta condición no se cumple, el menisco no puede condensar pues no será energéticamente estable y por tanto no ejercerá ninguna fuerza. Más adelante profundizaremos en esta cuestión.

A modo de resumen, nuestro modelo:

- Es un modelo continuo, en el sentido de que considera que el agua se comporta como un líquido y no se tiene en cuenta su carácter molecular.
- Se impone para el menisco la geometría de un anillo pendular. Esto significa que fijadas la distancia D , el radio de la esfera R_t y los ángulos de contacto, queda fijada la forma del menisco. Para fijar su tamaño es necesario solo fijar el radio axial R (o bien su anchura W).
- Se asume que el menisco se forma por condensación capilar y no de agua que pudiera haber depositada en la punta o en la muestra.
- Finalmente, el modelo se resuelve imponiendo la condición de equilibrio termodinámico.

3.4. Cálculo de Energía

El primer paso consiste en el cálculo del valor de U_v y U_s . El primero es la energía necesaria para condensar un cierto volumen de agua. Esta cantidad puede reinterpretarse como la energía necesaria para elevar, en un cierto volumen, la presión parcial de vapor de agua en el ambiente P hasta la presión de saturación P_S . Si consideramos que el vapor de agua se comporta como un gas ideal, podemos escribir:

$$U_v = nR_g\mathcal{T} \int_P^{P_S} \frac{dP'}{P'} = nR_g\mathcal{T} \ln \frac{P_S}{P} = \frac{V}{V_m} R_g\mathcal{T} \ln \frac{1}{H} \quad (3.15)$$

donde n es el número de moles de agua, R_g la constante de los gases ideales, \mathcal{T} la temperatura, V_m el volumen molar del agua, V el volumen del menisco (que evidentemente es una función de R , de D y de los ángulos de contacto) y H la humedad relativa ($H = P/P_S$) que se toma en tanto por

uno. Esta energía es positiva y tanto mayor cuanto mayor sea el volumen de agua y menor sea la humedad relativa en el ambiente. El ambiente por tanto actúa como un reservorio de agua: cuanta más agua disponible, menor es la energía necesaria para condensar el menisco.

Vemos en la forma de calcular U_v que no estamos teniendo en cuenta la dinámica de nucleación del menisco que puede llegar a ser terriblemente compleja. Nuestro problema en ese sentido no depende del tiempo. Como ya dijimos, consideramos que el agua que forma el menisco es un fluido en equilibrio termodinámico. Por tanto, el puente de agua solo tiene dos estados: o formado o no formado. Y una vez formado consideramos que se encuentra en equilibrio con el ambiente.

El término de superficie U_s está formado por tres términos asociados a las tres superficies del menisco: la de la interfaz menisco-sustrato, U_s^s , la de la interfaz menisco-punta U_s^p y la superficie radial U_s^r .

En el caso del contacto del agua con el sustrato, para que el menisco aparezca, hemos de sustituir una superficie S_s sólido-vapor (ver figura 3.4b) por la misma superficie para una interfaz sólido-líquido. De esta manera, la energía asociada a la creación de esta superficie es:

$$U_s^s = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) S_s \quad (3.16)$$

donde γ_{SL} y γ_{SV} son las energías por unidad de superficie para una interfaz sólido-líquido y sólido-vapor respectivamente. Esta energía es la que se gana (o pierde) al intercambiar una interfaz por otra. Si empleamos ahora la relación de Young (ecuación 3.1), reescribimos la expresión de manera que:

$$U_s^s = -\gamma_{LV} S_s \cos \theta_2 \quad (3.17)$$

y el concepto de hidrofobicidad aparece de forma natural en el cálculo de la energía a través del ángulo de contacto.

La energía asociada a la formación de la tapa superior del menisco U_s^p , cuya superficie denotamos como S_p , se calcula del mismo modo:

$$U_s^p = -\gamma_{LV} S_p \cos \theta_1 \quad (3.18)$$

En este caso el ángulo de contacto es θ_1 que da cuenta de la hidrofobicidad de la punta del microscopio.

Por último, la energía asociada a la interfaz radial, dado que está en contacto con la fase vapor y que no existía antes de formarse el menisco, tiene la forma:

$$U_s^r = \gamma_{LV} S_r \quad (3.19)$$

Vemos que crear una superficie de la nada es energéticamente costoso pues U_s^r es siempre mayor que cero, mientras que depositar agua sobre las superficies de sólidos es energéticamente favorable, siempre que $\theta_{1,2} < \pi/2$, es decir, siempre que los materiales sean suficientemente hidrófilos. De este modo hemos convertido un problema de balance energético en un problema puramente geométrico pues para calcular U tan solo hemos de calcular los valores interrelacionados de V , S_s , S_p y S_r .

$$U = \frac{V}{V_m} R_g \mathcal{T} \ln \frac{1}{H} + \gamma_{LV} (S_r - S_p \cos \theta_1 - S_s \cos \theta_2) \quad (3.20)$$

3.5. Geometría

La geometría del menisco ha sido definida en secciones anteriores como un sólido de revolución con tres radios de curvatura. En realidad esta forma geométrica es un caso particular de anillo pendular que se define como el volumen (exterior a ellos) encerrado por la intersección de un toro y dos esferas que comparten el mismo eje de simetría. Esta figura cuenta en realidad con cuatro radios de curvatura (ver figura 3.4a): el radio de la sección del toro R_1 , el radio interior del toro R_2 y los dos radios de las esferas R_3 y R_4 . Éstos se corresponden respectivamente con el radio de axial R , la anchura del menisco W y los radios de las esferas con los radios de punta y muestra. Dado que la muestra es un plano infinito, este último radio es infinito.

Calcularemos en esta sección de forma explícita el volumen y las superficies de un anillo pendular sostenido entre una esfera de radio R_t y un plano, con radios de curvatura R y W y ángulos de contacto θ_1 y θ_2 . En el apéndice A se muestran los detalles de este cálculo. Antes que nada conviene anticipar que las expresiones finales cerradas para el volumen y las superficies tienen una expresión larga y compleja. Por tanto, con objeto de presentar estas expresiones de un modo compacto es útil desarrollar este cálculo de forma secuencial.

En un primer paso presentamos varias ecuaciones que relacionan las magnitudes asociadas al problema. Asumimos que inicialmente se han fijado los valores de D , R_t , θ_1 y θ_2 .

Dado un radio de curvatura R se puede calcular la anchura del cuello como:

$$W = \sqrt{R^2 + R_t^2 + 2RR_t \cos \theta_1 - (D - R \cos \theta_2 + R_t)^2} - R \quad (3.21)$$

Por motivos de compactibilidad es preferible trabajar con los ángulos ϕ_1 y ϕ_2 en lugar de θ_1 y θ_2 (ver figura 3.4). La relación entre estos ángulos es:

$$\phi_1 = \cos^{-1} \frac{(R + W)(R + R_t \cos \theta_1) + R_t \sin \theta_1 (D - R \cos \theta_2 + R_t)}{R^2 + R_t^2 + 2RR_t \cos \theta_1} \quad (3.22)$$

$$\phi_2 = \pi/2 - \theta_2 \quad (3.23)$$

El modo en que calcularemos el volumen del menisco será hallando primero el volumen del mismo pero sostenido entre dos planos (V_∞). A continuación sustraeremos a esta cantidad el volumen del casquete esférico correspondiente a la punta (V_{ce}). Para el primer cálculo tendremos en cuenta que el menisco es un sólido de revolución cuyo perfil podemos definir como un arco de circunferencia:

$$y(x) = R + W - \sqrt{R^2 - x^2} \quad \text{para} \quad -R \sin \phi_1 < x < R \sin \phi_2 \quad (3.24)$$

Así, el volumen V_∞ puede escribirse como:

$$V_\infty = \pi \int_{-R \sin \phi_1}^{R \sin \phi_2} y^2(x) dx \quad (3.25)$$

$$(3.26)$$

Esta integral puede resolverse fácilmente y el resultado es:

$$V_\infty = \pi R^3 \left\{ \left(1 + \left(\frac{R + W}{R} \right)^2 \right) (\sin \phi_1 + \sin \phi_2) - \frac{(\sin^3 \phi_2 - \sin^3 \phi_1)}{3} + \frac{R + W}{R} (\sin \phi_1 \cos \phi_1 + \sin \phi_2 \cos \phi_2 + \phi_1 + \phi_2) \right\} \quad (3.27)$$

A esta cantidad hemos de sustraerle el volumen del casquete esférico de la punta cubierto por el menisco:

$$V_{ce} = \frac{1}{3} \pi [R (\sin \phi_1 + \sin \phi_2) - D]^2 [3R_t - (R (\sin \phi_1 + \sin \phi_2) - D)] \quad (3.28)$$

De manera que:

$$V = V_\infty - V_{ce} \quad (3.29)$$

Abordamos ahora el cálculo de las superficies. En primer lugar la superficie de la interfaz menisco-sustrato S_s :

$$S_s = \pi [W + R(1 - \cos \phi_2)]^2 \quad (3.30)$$

En el caso de la interfaz menisco-punta, hemos de hallar la superficie del casquete esférico cuyo volumen calculamos anteriormente:

$$S_p = 2\pi R_t [R(\sin \phi_1 + \sin \phi_2) - D] \quad (3.31)$$

Y para terminar, la superficie radial del menisco S_r . Haremos de nuevo uso del hecho de que el menisco es un sólido de revolución y que está definido por el arco de circunferencia $y(x)$ descrito en 3.24. De este modo, S_r se puede calcular como:

$$S_r = 2\pi \int_{-R \sin \phi_1}^{R \sin \phi_2} y(x) \sqrt{1 + \left(\frac{dy(x)}{dx}\right)^2} dx \quad (3.32)$$

Procediendo con la integración se tiene que el valor de esta superficie es:

$$S_r = 2\pi R^2 \left(\frac{R+W}{R} (\phi_1 + \phi_2) - \sin \phi_1 - \sin \phi_2 \right) \quad (3.33)$$

3.6. Modelo: Balance Energético

El primer paso para la resolución del modelo consiste en evaluar la energía total que puede escribirse como:

$$U = \gamma_{LV} \left(\frac{V}{r_k} + S_r - S_p \cos \theta_1 - S_s \cos \theta_2 \right) \quad (3.34)$$

donde hemos reescrito la energía de condensación 3.20 en función del radio de Kelvin r_k . Ya hemos visto que la energía se compone de dos términos positivos (el término de volumen y el de formar la superficie radial de la interfaz líquido-vapor) y dos términos negativos (los términos de la interfaz líquido-sólido de punta y sustrato). Éstos últimos son negativos siempre y cuando los ángulos de contacto sean menores que $\pi/2$. Así se establece una competencia entre la afinidad de punta y/o sustrato por condensar agua sobre ellos y el coste energético que supone condensar un volumen V de agua entre ellos.

El siguiente paso consiste en la localización de los mínimos de energía y por lo tanto se ha de resolver la ecuación 3.13. Este paso, cuyo resultado será el radio R_{min} del menisco que requiere menor energía para su formación,

ya no puede realizarse analíticamente. Es por ello que lo hemos resuelto numéricamente. A modo de ejemplo, en la figura 3.5 se han representado las curvas energía frente al radio R para cuatro valores de la distancia punta-muestra manteniendo constante el valor de los ángulos de contacto, la humedad y el radio de la punta.

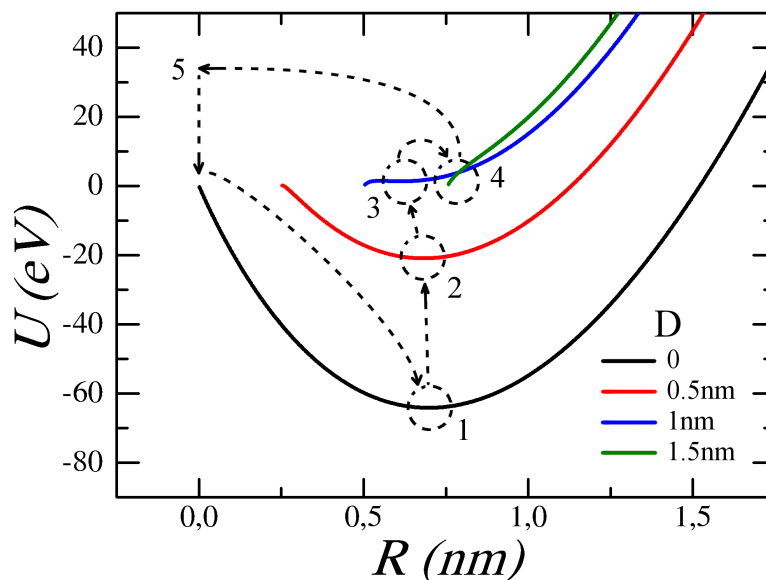


Figura 3.5: Energía frente al radio del menisco R para cuatro distancias punta-muestra. Para distancias menores que $1,5nm$ hay un mínimo en la energía frente al radio. De manera que a medida que separamos la punta de la muestra la energía necesaria para formar el menisco aumenta y su radio disminuye (los círculos punteados señalan la posición del mínimo). Para este cálculo hemos empleado $R_t = 20nm$, $\theta_1 = \theta_2 = 0$, $H = 0,5$ y $\mathcal{T} = 300K$.

Lo primero que hemos de observar es que el radio del menisco no puede ser menor que la mitad de la distancia D . De manera que las curvas comienzan en $R = D/2$. En nuestro modelo, este valor particular del radio es inestable puesto que significa que la anchura W del menisco es cero. Así, un mínimo de energía en $R = D/2$ significa que el menisco no se forma.

Observamos además que tenemos tres tipos de curvas. El primer grupo presenta un mínimo de energía para un cierto radio $R > D/2$. Este grupo está representado por la curva negra en la figura 3.5. Este mínimo indica que para $D = 0$ (en este caso), un menisco de radio $R = 0,7nm$ es estable. Por tanto asumimos que en estas condiciones, tenemos condensación capilar y los valores particulares de $U_{min}^{D=0}$ y $R_{min}^{D=0}$ son respectivamente $-64eV$ y $0,7nm$. Esto es lo que se señala en la figura 3.5 como el punto 1.

A distancias mayores ($D = 0,5nm$) el mínimo se desplaza a radios menores ($R_{min}^{D=0,5nm} \approx 0,68nm$) y a energías mayores ($U_{min}^{D=0,5nm} \approx -20eV$). Dado que este mínimo se encuentra en $R > D/2$ y a energías negativas (punto 2 en la figura 3.5), el modelo dicta que el menisco sigue siendo estable a esta

distancia.

Para $D = 1nm$, el radio del menisco vuelve a reducirse ($R_{min}^{D=1nm} \approx 0,6nm$) y la energía en el mínimo es de ($U_{min}^{D=1nm} \approx 1,3eV$). Él menisco está por tanto en equilibrio metaestable. El mínimo absoluto de la curva está en $R = D/2$ con $U = 0$ y éste está separado del mínimo local (punto 3 en la figura) por un máximo. Podría discutirse mucho acerca de la estabilidad de este menisco, pero dado que en nuestro modelo no tenemos en cuenta fluctuaciones, asumiremos que siempre que haya un mínimo de energía para un radio mayor que $D/2$, este menisco será estable.

Finalmente tenemos la curva para $D = 1,5nm$ (punto 4 en la figura). En este caso el mínimo ha desaparecido con lo cual no es energéticamente posible condensar un menisco a esta distancia.

Vemos que la energía $U(R)$ presenta un mínimo para pequeños valores de D . La energía del mínimo va creciendo hacia energías positivas a medida que aumentamos la distancia esfera-plano. Finalmente este mínimo desaparece indicando la ruptura o desaparición del menisco.

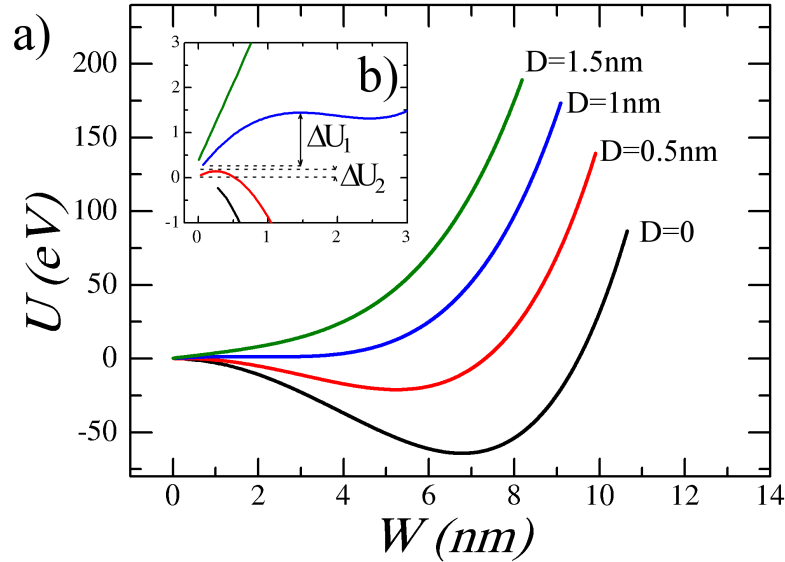


Figura 3.6: Energía frente al radio del menisco W para cuatro distancias punta-muestra ($D = 0, 0,5, 1nm$ y $1,5nm$). Para este cálculo hemos empleado $R_t = 20nm$, $\theta_1 = \theta_2 = 0$, $H = 0,5$ y $\mathcal{T} = 300K$

En la figura 3.6 hemos representado las mismas curvas de la figura 3.5 pero esta vez frente a la anchura del menisco. Esta representación nos ayuda a entender un aspecto dinámico de la formación del menisco, que si bien aparece también en la curva U vs. R no se manifiesta tan claramente como en las curvas U vs. W .

A $D = 0$ se observa un mínimo pronunciado a $W^{D=0} \approx 7,6nm$, lo que de nuevo significa que el menisco se forma y su energía es como ya vimos de unos $-64eV$. A medida que la punta se aleja y D aumenta, la anchura

del cuello disminuye. El mínimo de energía para $D = 0,5nm$ aparece en $W^{D=0,5nm} \approx 5,2nm$. Si seguimos aumentando la distancia esfera-plano, el sistema terminará pasando de la curva azul ($D = 1nm$) que aún presenta un mínimo metaestable, a la curva verde ($D = 1,5nm$) donde el mínimo de energía ha desaparecido. Esto quiere decir que si ponemos en contacto la esfera y el plano, es energéticamente favorable que se forme un menisco. Si las separamos, el menisco sobrevivirá hasta una distancia aproximada de $1,5nm$ antes de desaparecer.

¿Pero qué ocurre si, en lugar de separar la esfera del plano, la acercamos? En la figura 3.6b hemos representado una ampliación en la que se observa el comportamiento de las curvas de energía que nos ayudará en esta explicación. Si la esfera está separada del plano inicialmente (curva verde en la figura 3.6) no se forma menisco ya que el mínimo de energía para esta situación está en $W = 0$. Si nos acercamos ($D = 1nm$, curva azul) aparece un mínimo para $W \neq 0$ pero el sistema permanece en el mínimo $W = 0$ pues ambas situaciones están separadas por una barrera de energía ΔU_1 .

A una distancia $D = 0,5nm$, la posición de los mínimos se ha invertido. La energía del mínimo situado en $W = 0$ es ahora mayor que la del mínimo en $W \neq 0$ pero sigue habiendo una barrera entre ellos ΔU_2 . De nuevo, al no considerar fluctuaciones, entendemos que el menisco no puede formarse pues en estas condiciones el sistema elige permanecer en el mínimo localizado en $W = 0$.

Para este cálculo particular, la barrera de energía no desaparece hasta que la esfera y el plano están en contacto ($D = 0$). Es entonces cuando el sistema puede acceder a un mínimo de energía con $W \neq 0$ y por lo tanto formar el menisco.

Por su profundo interés, hemos representado de forma esquemática el mismo comportamiento en la figura 3.7. En esta figura hemos representado además el ciclo de existencia del menisco. Si acercamos la esfera al plano, el menisco no puede formarse hasta que ambos están en contacto. Una vez que esto ocurre, el menisco será estable hasta que la distancia sea tal que el mínimo de energía para $W \neq 0$ desaparezca.

En nuestro modelo aparecen curvas de energía frente al radio R (o a la anchura W) con mínimos metaestables (curvas azul y roja en la figura 3.6). Por ejemplo, al acercar la punta a la muestra, en la curva roja, decimos que el sistema permanece en el mínimo con $W = 0$ a pesar de que el mínimo absoluto de energía se encuentra en $W \approx 2,5nm$. Planteamos que al no considerar fluctuaciones de energía, el sistema tarda un tiempo infinito en saltar la barrera ΔU_2 que es como decir que la barrera no se supera. Estas barreras tienen un valor entorno a $40k_B\mathcal{T}$. Por supuesto, esto es un modelo y refleja una propuesta particular de funcionamiento que está sujeta a discusión y a depuración a través de los experimentos.

El modelo produce de forma natural un comportamiento histórico para la existencia del cuello de agua y por ello de las fuerzas capilares que concuerda con el comportamiento ampliamente conocido que se observa

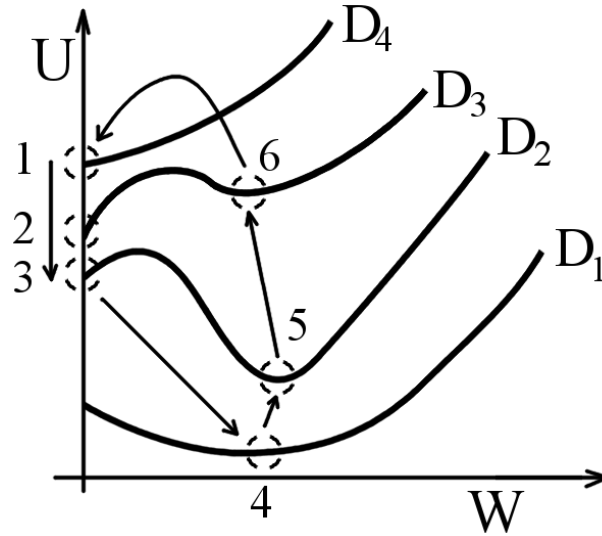


Figura 3.7: Esquema del comportamiento de la energía frente a la anchura del menisco W para cuatro distancias punta-muestra $D_1 < D_2 < D_3 < D_4$. Cuando acercamos la punta, el mínimo de energía se desplaza por el eje $W = 0$ no siendo posible la formación del menisco (puntos 1 a 3). Solo cuando se alcanza la curva D_1 , el mínimo puede desplazarse a valores de la anchura distintos de cero (punto 4). Si ahora separamos la esfera del plano, el sistema permanece en mínimos de energía con $W \neq 0$ (puntos 4 a 6).

experimentalmente.

3.7. Fuerza Capilar

Para obtener el valor de la fuerza capilar, como ya hemos explicado, hemos de calcular el valor de U_{min} para cada distancia D y derivar esta cantidad numéricamente. En la figura 3.8a se ha representado la función $U_{min}(D)$ y bajo ella (figura 3.8b) su derivada frente a la distancia, que es el valor de absoluto de la fuerza vertical que ejerce el menisco sobre la punta y que llamamos F_{cap} .

La función U_{min} , en el tramo que nos interesa tiene un crecimiento casi parabólico de manera que la fuerza presenta un comportamiento casi lineal con la distancia. Como vemos, esta fuerza es decreciente y gracias al estudio previo de $U vs. W$ sabemos que esta curva en realidad consta de dos partes. En la fase de aproximación de la punta al sustrato, por no haber menisco, la fuerza capilar es cero (curva azul en la figura 3.8b). Una vez se produce el contacto ($D = 0$), la fuerza adquiere un valor distinto de cero y ahora, a medida que aumenta D , se hace decreciente en la fase de separación. Para una cierta distancia D_c (en la figura $D_c \approx 1nm$), el menisco se hace inestable, desaparece y hace que la fuerza capilar se anule.

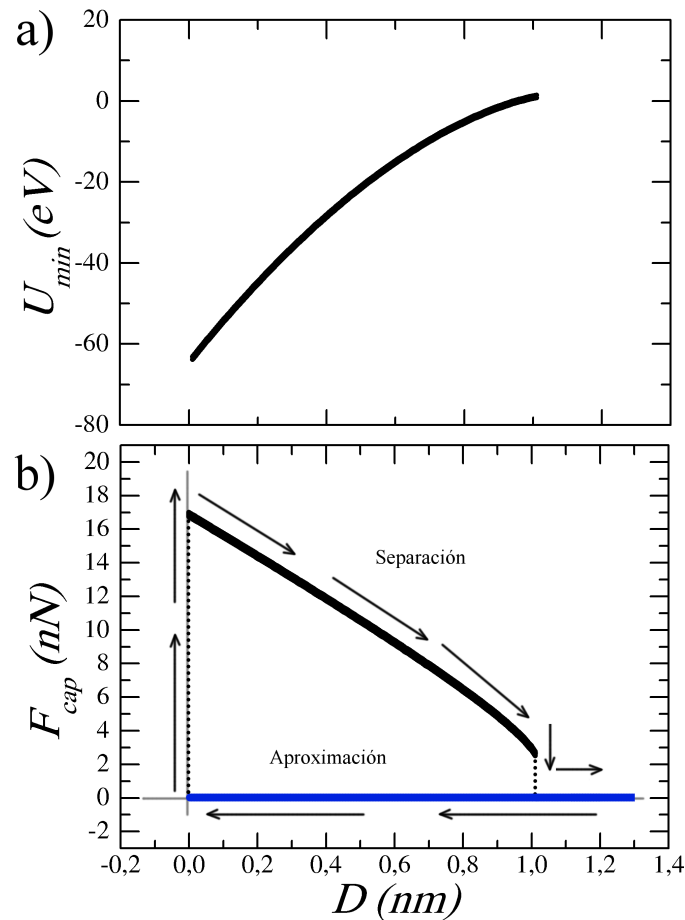


Figura 3.8: a)Energía mínima y b)fuerza capilar frente a la distancia. En b), la curva de aproximación (en azul) es cero. Mientras que si hacemos contacto y alcanzamos $D = 0$, el menisco se habrá formado, dando lugar a una fuerza no nula, lineal y decreciente. Los valores para este cálculo son $R_t = 20nm$, $\theta_1 = \theta_2 = 0$, $H = 0,5$ y $\mathcal{T} = 300K$.

Además de a la distancia, la fuerza capilar es sensible a otros parámetros del sistema que influyen en la formación y ruptura de los meniscos de agua. Analizaremos cómo depende esta fuerza la humedad relativa H , los ángulos de contacto θ_1 y θ_2 y el radio de la punta R_t . Se ha representado la fuerza capilar frente a la distancia variando estos parámetros en la figura 3.9.

Para simplificar el análisis hemos definido dos cantidades: la fuerza capilar de adhesión F_{cap}^0 que es la fuerza capilar en $D = 0$ y la distancia de ruptura D_c , esto es, la longitud que podemos estirar el menisco antes de que se rompa. Dado que la fuerza muestra ser aproximadamente lineal y con el solo objeto de entender a grandes rasgos cómo depende F_{cap} de los diferentes parámetros podemos escribir:

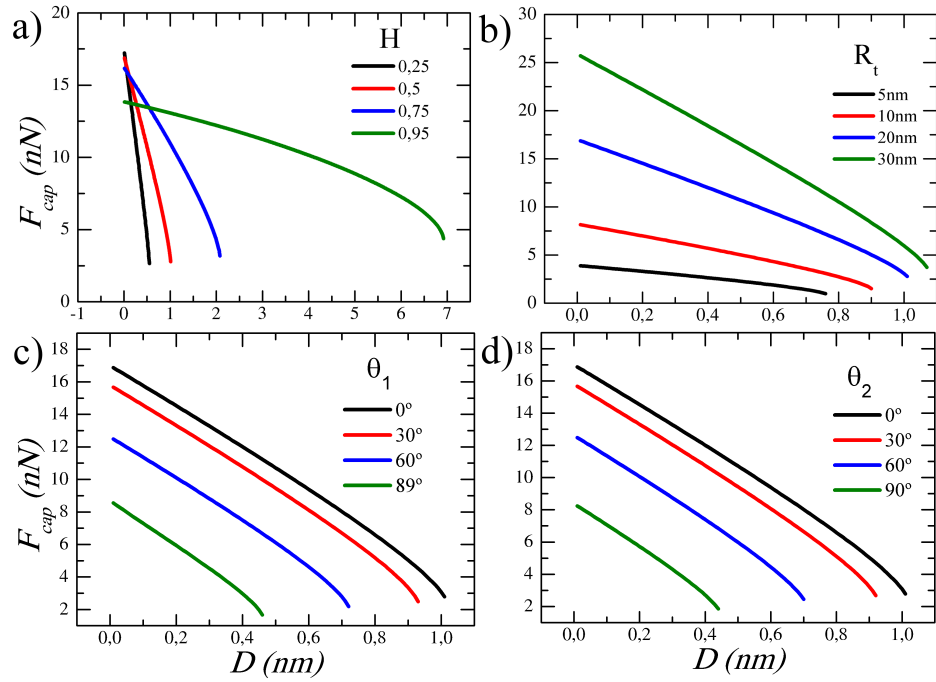


Figura 3.9: a) $R_t = 20nm$, $\theta_1 = \theta_2 = 0$. b) $H = 0,5$, $\theta_1 = \theta_2 = 0$. c) $H = 0,5$, $R_t = 20nm$, $\theta_2 = 0$. d) $H = 0,5$, $R_t = 20nm$, $\theta_1 = 0$

$$F_{cap} \approx F_{cap}^0 \left(1 - \frac{D}{D_c}\right) \quad (3.35)$$

3.7.1. Fuerza Capilar de Adhesión

El objeto del siguiente cálculo es tratar de encontrar una expresión matemática para la fuerza de adhesión capilar F_{cap}^0 y la longitud de ruptura D_c en función de H , R_t y los ángulos de contacto. En la figura 3.10 hemos representado la variación de F_{cap}^0 con estos parámetros. El caso de H es algo complejo así que dejaremos su discusión para el capítulo siguiente. La fuerza capilar es una fuerza atractiva y de hecho, la derivada de U_{min} con la distancia es siempre negativa. Sin embargo en este manuscrito hemos representado en todas las figuras, el valor absoluto de esta fuerza y por tanto, en las gráficas es positiva.

En el caso del radio de la punta (figura 3.10a), su relación es lineal con F_{cap}^0 . Para ayudar a la vista hemos pintado junto a la curva $F_{cap}^0 vs. R_t$ una línea de puntos que refleja esta fuerte linealidad.

En el caso de los ángulos de contacto su relación con la fuerza de adhesión capilar no es tan obvia. Por ello y llevados por el hecho de que las energías de superficie son proporcionales a los cosenos de los respectivos ángulos θ_1 y θ_2 , hemos representado F_{cap}^0 frente al coseno de los ángulos de contacto (figura

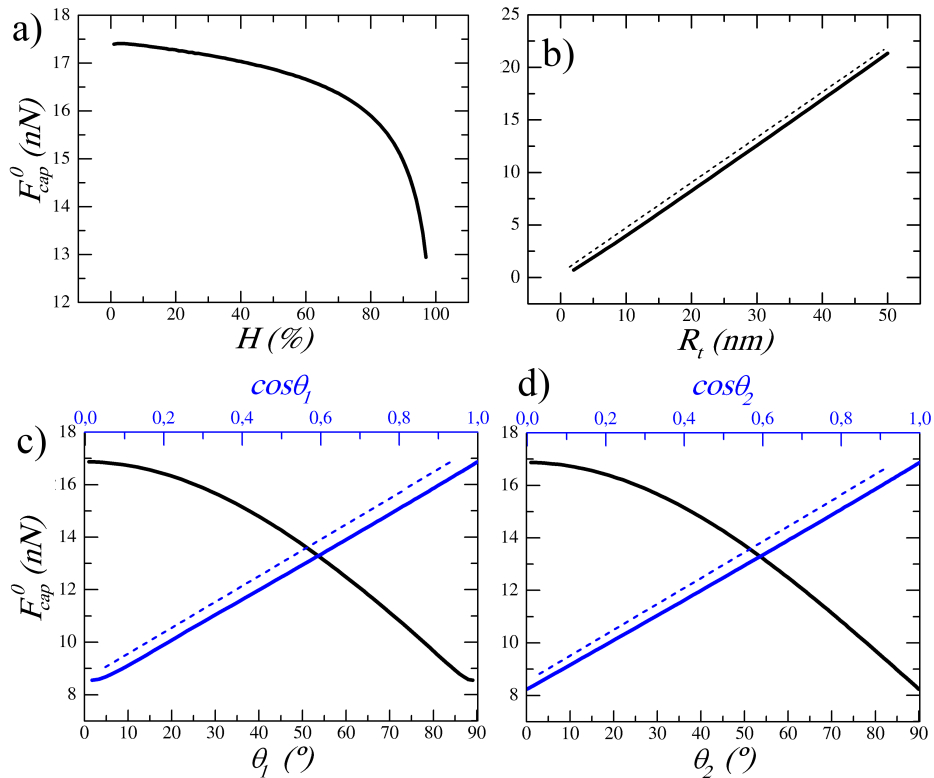


Figura 3.10: a) $R_t = 20nm$, $\theta_1 = \theta_2 = 0$. b) $H = 0,5$, $\theta_1 = \theta_2 = 0$. c) $H = 0,5$, $R_t = 20nm$, $\theta_2 = 0$. d) $H = 0,5$, $R_t = 20nm$, $\theta_1 = 0$. Las líneas discontinuas en c) y d) son guías visuales para reflejar la alta linealidad de la fuerza con los ángulos de contacto.

3.10c y d). Se observa de nuevo una altísima linealidad. De hecho, se observa algo aún más interesante y es que el hecho de que uno de los dos ángulos sea $\pi/2$ no anula la fuerza. Por tanto, no pueden aparecer en F_{cap}^0 como un producto sino como una suma. Esto además explica que entre $\theta_i = 0$ y $\theta_i = \pi/2$ la fuerza disminuya en un 50% (con $i = 1, 2$ indistintamente). Llama la atención igualmente la alta simetría que se da en la fuerza con respecto a la variación de ambos ángulos. Resulta imposible decir, observando la curva de fuerza, si el ángulo que se está variando es el que afecta a la hidrofobicidad de la punta o de la muestra.

A priori y tras una observación somera podemos concluir que:

$$F_{cap}^0 = \alpha f_1(H) R_t (\cos \theta_1 + \cos \theta_2) \quad (3.36)$$

donde α debe depender de al menos la energía de superficie γ_{LV} y $f_1(H)$ es una cierta función de la humedad relativa que por el momento desconocemos.

3.7.2. Distancia de Ruptura

Del mismo modo que hemos tratado F_{cap}^0 , vamos ahora a desentrañar la dependencia de la longitud de ruptura y el radio de la punta, la humedad y los ángulos de contacto. En la figura 3.11 hemos representado el valor de D_c frente a la variación de los parámetros ya citados.

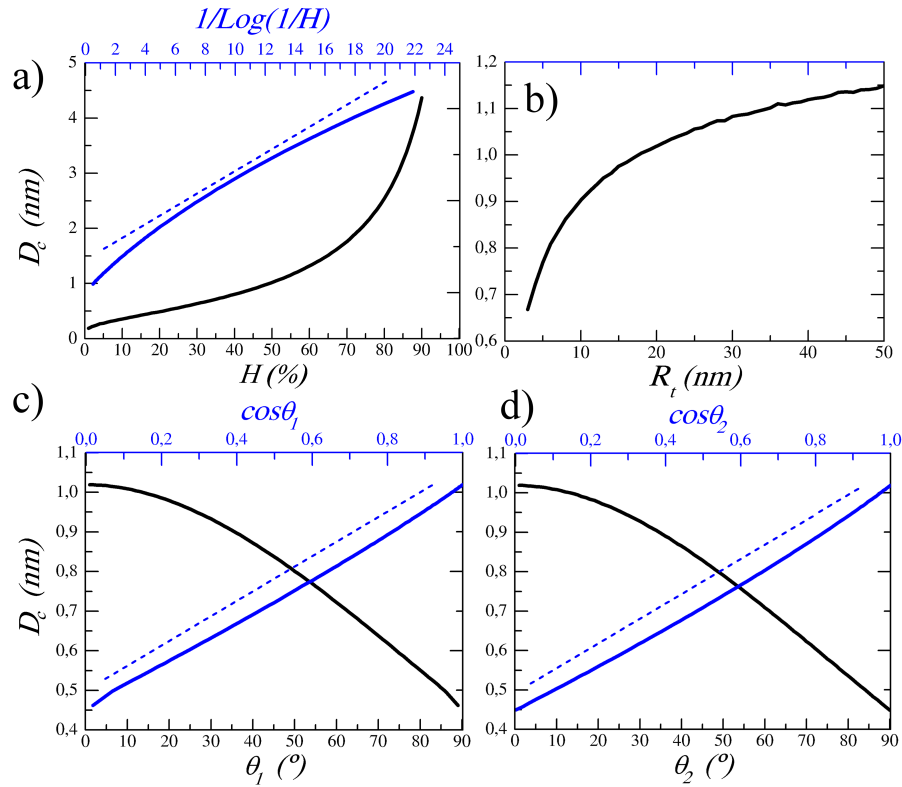


Figura 3.11: a) $R_t = 20\text{nm}$, $\theta_1 = \theta_2 = 0$. b) $H = 0,5$, $\theta_1 = \theta_2 = 0$. c) $H = 0,5$, $R_t = 20\text{nm}$, $\theta_2 = 0$. d) $H = 0,5$, $R_t = 20\text{nm}$, $\theta_1 = 0$

Se observa en la figura 3.11a que aumentando la humedad relativa aumenta la estabilidad del menisco y éste puede elongarse más antes de romperse a humedades altas. Dada la forma de la curva y dado que la humedad participa en el cálculo a través de r_k donde aparece en forma logarítmica (ver ecuación 3.4) es natural inquirir si esta curva no es proporcional a la inversa del logaritmo. En azul hemos representado D_c frente a $1/\log(1/H)$ que en efecto muestra una linealidad relativa pero que al tiempo indica que esta no es la relación funcional estricta entre la humedad y la longitud de ruptura del menisco.

Lo mismo ocurre con los ángulos de contacto θ_1 y θ_2 (ver figura 3.11c y d). La relación entre D_c y el coseno de los ángulos es solo aproximadamente lineal. En cualquier caso, al aumentar el ángulo de contacto de punta y/o superficie (o si se quiere, la hidrofobicidad), disminuimos la longitud durante

la cual el menisco es estable. Se vuelve a observar, como en el caso de la fuerza de adhesión capilar, la fuerte simetría que aparece al variar los ángulos de contacto. Y dado que el comportamiento es equivalente al ya observado en la figura 3.10, podemos decir que D_c tiene una dependencia lineal con la suma de los cosenos de los ángulos de contacto.

Por último, la relación entre la longitud de ruptura y el radio de la punta (ver figura 3.11b) no parece clara. Y por otro lado no es sencillo predecir esta función a partir del cálculo ya que la relación entre U_{min} y R_t es funcionalmente muy compleja. Así, todo lo que podemos decir acerca de D_c y su relación con la humedad, el radio de la punta y los ángulos de contacto es, en el mejor de los casos:

$$D_c \approx \beta \frac{f_2(R_t) (\cos \theta_1 + \cos \theta_2)}{\log(1/H)} \quad (3.37)$$

Si volvemos a la dependencia de la fuerza capilar que habíamos esbozado en la ecuación 3.35 y sustituimos las aproximaciones 3.36 y 3.37 que hemos encontrado para F_{cap}^0 y D_c tenemos que podemos aproximar la fuerza de capilaridad por:

$$F_{cap} \approx \alpha f_1(H) R_t (\cos \theta_1 + \cos \theta_2) \left[1 - \beta D \frac{\log(1/H) f_2(R_t)}{\cos \theta_1 + \cos \theta_2} \right] \quad (3.38)$$

3.7.3. F_{cap} vs. F_{cap}^{Is}

En esta sección vamos a comparar el resultado de nuestro modelo con el más general modelo de Israelachvili. En la figura 3.12 hemos vuelto a representar las fuerzas de la figura 3.3 y las correspondientes fuerzas calculadas con nuestro modelo.

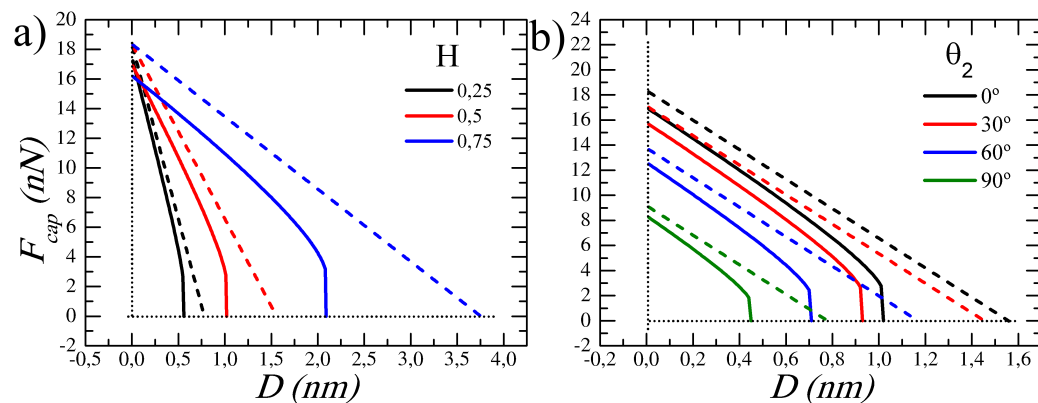


Figura 3.12: a) $R_t = 20nm$, $\theta_1 = \theta_2 = 0$. b) $R_t = 20nm$, $H = 0,5$.

Al margen de la pequeña diferencia en valor absoluto de la fuerza, tan solo resultan dignos de ser mencionadas por su importancia tres diferencias entre ambos modelos. En primer lugar, en nuestro modelo, el menisco se hace inestable antes de que la fuerza se anule. El modelo de Israelachvili no hace consideraciones acerca de la estabilidad del menisco. Por ello se suele asumir que el menisco desaparece cuando la fuerza se anula.

En segundo lugar, en el modelo analítico, la fuerza de adhesión capilar F_{cap}^0 no depende de la humedad relativa. Hemos visto que la fuerza predicha por nuestro modelo si depende de H . En la figura 3.13 hemos representado la fuerza capilar calculada con nuestro modelo y en rojo la fuerza calculada con la fórmula de Israelachvili para dos esferas de radios $20nm$ y $2\mu m$. A medida que aumentamos R_t , ambos modelos convergen al mismo valor. Esto indica que, como adelantamos en la sección 3.2, el modelo de Israelachvili es válido siempre que la punta sea mucho mayor que el menisco, lo cual parece ocurrir para valores de R_t por encima de la micra. Y así lo refrenda nuestro modelo.

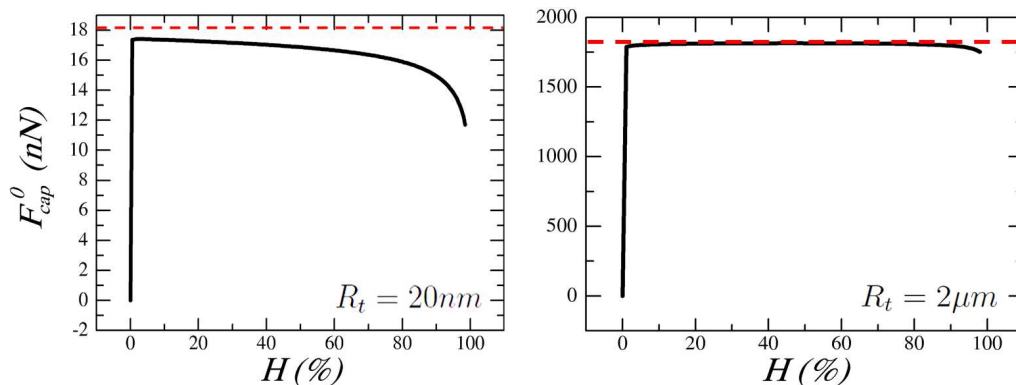


Figura 3.13: Cálculo de la fuerza de adhesión capilar F_{cap}^0 para dos esferas de radio $20nm$ y $2\mu m$. En línea roja discontinua se representa la fuerza propuesta por el modelo de Israelachvili a distancia 0 ($F_{cap}^{Is}(D = 0)$).

Vemos así que la dependencia de la fuerza capilar con R_t , θ_1 y θ_2 coincide en lo fundamental con la dada por el modelo de Israelachvili. La no dependencia de $F_{cap}^{Is}(D = 0)$ con la humedad se discutirá más largamente en el siguiente capítulo ya que es una cuestión que ha dado lugar a cierta controversia y merece un análisis particular.

Por último, la diferencia que creemos más importante reside en que en el modelo de Israelachvili no aparece el fenómeno de la histéresis en la fuerza. En nuestro modelo, la histéresis queda explicada de forma natural al realizar el análisis de energías previo al cálculo de la fuerza.

No pretendemos en ningún momento restar importancia al modelo de Israelachvili que cuenta con una ventaja importante con respecto al nuestro:

da lugar a una expresión analítica que nos permite entender la mayoría de la física que alberga la condensación capilar. La mayoría de su inexactitud además proviene de las simplificaciones que se hacen sobre la geometría. Y esto, aunque en menor medida, también ocurre en nuestro modelo que sin embargo ha de resolverse numéricamente. En el capítulo que sigue analizaremos más detenidamente las debilidades y ventajas tanto de nuestro modelo como del de Israelachvili.

3.7.4. Ángulos de Contacto

Hemos visto que mientras que la dependencia de la fuerza capilar con ciertos parámetros es algo difusa, su relación con los ángulos de contacto es muy clara. No es obvio que tras la minimización de la energía y su posterior diferenciación, toda la relación de la fuerza con los ángulos de contacto se reduzca a la suma de sus cosenos. Estos ángulos aparecen no solo al describir la geometría del menisco (ecs. 3.30 y 3.31), sino también de forma intrínseca en el cálculo de la energía de superficie del menisco.

Otra cuestión interesante es su simetría. En vista del esquema geométrico de nuestro problema se diría que no debería tener el mismo efecto variar θ_1 o θ_2 y sin embargo las gráficas 3.9c y d, 3.10c y d y 3.11c y d muestran lo contrario.

En cualquier caso podemos concluir que efectivamente la fuerza capilar depende estrechamente de la hidrofobicidad del sustrato a través de θ_2 y lo hace de tal modo que la variación de éste ángulo entre 0 y 90° produce una variación del 50% en el valor de la fuerza de adhesión capilar. Observando con detenimiento la expresión 3.38 vemos que los ángulos de contacto afectan al punto de corte (fuerza de adhesión capilar) pero no a la pendiente de la recta.

3.8. Conclusiones

En este capítulo:

- Se ha desarrollado un modelo para calcular la fuerza capilar ejercida por un menisco de agua que condensa entre un plano y una esfera.
- En equilibrio termodinámico las fuerzas capilares son aproximadamente lineales con la distancia y decrecientes. Gracias a esto podemos analizar las curvas de fuerza haciendo uso de dos parámetros: F_{cap}^0 y D_c .
- Debido a que el paso anterior al cálculo de fuerzas consiste en el cálculo de energías, el modelo predice además de forma natural la presencia de histéresis frente a D en el ciclo de existencia del menisco.

- El aumento de la humedad relativa aumenta sensiblemente la longitud que un menisco puede ser estirado antes de romperse pero afecta solo levemente a la fuerza de adhesión capilar.
- Tanto F_{cap}^0 como D_c dependen en muy buena aproximación de la suma de los cosenos de los ángulos de contacto y lo hacen (en contra de nuestra intuición previa) de forma simétrica. Este comportamiento coincide a grandes rasgos con el del modelo analítico de Israelachvili.

Capítulo 4

Fuerza capilar y geometría

No hay problema, por complejo que sea, que al ser estudiado con detenimiento, no se vuelva aún más complejo.

Anónimo

Es un hecho que el agua continúa dando sorpresas a los científicos y generando controversia. Se ha dicho tantas veces que ya parece un tópico diseñado para impresionar a los estudiantes de ciencias. Y sin embargo no lo es. Lo que en un principio parece un compuesto químicamente simple, resulta tener un comportamiento complejo y en ocasiones poco intuitivo. Ejemplos clásicos son la disminución de la densidad al bajar la temperatura o su desmesurada permitividad dieléctrica. Y el problema adquiere dimensiones titánicas cuando se estudia el agua en su interacción con otros compuestos. Actualmente es materia de estudio el comportamiento de unas pocas moléculas de agua sobre distintos materiales o la estructuración del agua sobre superficies sólidas [91–93]. En la escala del nanómetro el estudio del agua representa un problema complejo. En principio se espera que el comportamiento de acúmulos de agua formados por unos pocos cientos o miles de moléculas se comporten de modo distinto a como lo hace un número de Avogadro de ellas. Conceptos que tienen sentido macroscópicamente como la tensión superficial o los ángulos de contacto parecen difíciles de definir en este ámbito de lo muy pequeño. Y para agravar el problema, el estudio del agua a esta escala se ha de llevar a cabo usando herramientas cuya interacción con el agua también nos es desconocida.

Y el propósito de este segundo capítulo acerca de las fuerzas capilares es tratar de dar algo de luz a esta cuestión: cómo interacciona la punta de un microscopio de barrido con los meniscos de agua. Uno de los motivos por los que se ha desarrollado el modelo de fuerza capilar presentado anteriormente, es tratar de explicar el comportamiento de la fuerza de adhesión frente a la humedad relativa. Es éste un problema aún abierto. El conflicto nace de que el comportamiento experimental de F_{adh} vs. H no parece ser homogéneo.

Los resultados experimentales de esta medida son erráticos y a día de hoy no hay un acuerdo entre los científicos en la explicación de este hecho. Se han propuesto varias soluciones a esta cuestión. Muchas de ellas conciernen al agua, mientras que solo algunas, culpan a la punta de esta falta de homogeneidad en los resultados.

Nosotros hemos explorado esta segunda vía y hemos analizado la conducta de la fuerza de capilaridad cuando punta y muestra están en contacto, para distintas geometrías de la punta.

4.1. La Anomalía de la Humedad Relativa.

En el capítulo anterior se han discutido las mejoras que presenta nuestro modelo de fuerza capilar frente al muy ampliamente utilizado modelo de Israelachvili, que encuentra su éxito y su debilidad en el mismo punto: se trata de un modelo sencillo que produce una expresión analítica. Esta circunstancia da lugar a una anomalía fácilmente detectable y largamente discutida: cuando punta y muestra están en contacto, el modelo de Israelachvili predice una fuerza que no depende de la humedad.

$$F_{cap}^{Is}(D = 0) = 2\pi\gamma R_t (\cos\theta_1 + \cos\theta_2) \quad (4.1)$$

Esta fórmula puede encontrarse en un texto de McFarlane y Tabor de 1950 [94]. Si el origen de la fuerza capilar es la existencia de un menisco y sabemos que para $H = 0$ el menisco no existe, $F_{cap}^{Is}(D = 0, H = 0)$ debería ser nula. Y sin embargo no lo es. No parece muy intuitivo que la fuerza de adhesión no dependa del tamaño del cuello de agua, que fundamentalmente depende de la humedad. Pero aunque no tuviésemos ninguna intuición de cómo debería comportarse esta fuerza, no parece sensato que al menos, la fuerza no se anule para humedad cero. La humedad relativa es la fuente que origina, alimenta y estabiliza los meniscos de agua. De manera que si no hay fuente ($H = 0$) la fuerza debería anularse. Esta idea es avalada por trabajos experimentales que muestran que la fuerza de adhesión es altamente sensible a H [87, 95–97].

Esta anomalía en la fórmula de Tabor, que ha dado lugar a cierta discusión [96], se puede explicar en dos puntos. Por un lado tiene un carácter meramente formal. La expresión para la fuerza deja de tener sentido en ausencia de vapor de agua en el ambiente porque para llegar a esta solución es necesario plantear un problema en el que existe un menisco a priori. Si esta condición no se da, la fuerza capilar sencillamente no existe. Esto provoca que la fuerza capilar salte abruptamente de cero en $H = 0$ a valores finitos en $H \neq 0$. Esto, en consecuencia, no es exactamente una anomalía. La condensación capilar está dirigida por un evento que tiene cierto carácter discontinuo. Se va desde la imposibilidad de formar un cuello a $H = 0$, a

la posibilidad (aunque sea remota) de formar un cuello incluso a muy bajas humedades. Por tanto esta discusión podría muy bien zanjarse añadiendo un término extra a la expresión de Tabor:

$$F_{cap}^{Is}(D = 0) = 2\delta(H)\pi\gamma R_t (\cos \theta_1 + \cos \theta_2) \quad (4.2)$$

donde:

$$\delta = \begin{cases} 0 & \text{si } H = 0 \\ 1 & \text{si } H \neq 0 \end{cases} \quad (4.3)$$

Por otro lado, que la humedad no aparezca explícitamente en la expresión final se debe a que se considera que la anchura del cuello W es mucho mayor que su radio de curvatura R . De este modo se elimina el radio de Kelvin de la cantidad $F_{cap}^{Is}(D = 0)$ y esto hace desaparecer la humedad de la expresión de la fuerza (ver sección 3.2). Y esto, que es razonable macroscópicamente, representa un fuerte desacuerdo en la escala del nanómetro según dictan, tanto nuestro modelo como los experimentos.

En cuanto a nuestro modelo, ambos problemas quedan resueltos de forma natural. En primer lugar, dado que para $H = 0$ no hay un mínimo en la energía, la fuerza se anula para este valor de la humedad. Y en segundo lugar, debido a que no se hacen aproximaciones acerca del tamaño del radio R , nuestro modelo presenta una fuerza de adhesión que varía con la humedad incluso para $D = 0$. El cómo varía y de qué depende esta variación, es lo que se discutirá en este capítulo.

Conviene sin embargo decir unas palabras acerca de la discontinuidad que se produce en la fuerza entre el punto de humedad nula y humedad muy pequeña. En la figura 4.1 hemos representado el valor de la fuerza de adhesión capilar frente a la humedad calculada con nuestro modelo. En la ampliación que se ha hecho para humedades bajas se observa el salto abrupto que se produce una vez que la humedad toma valores distintos de cero. En parte, esta discontinuidad se explica porque la condensación capilar es un fenómeno discontinuo. ¿Pero qué explica que no haya un crecimiento paulatino desde F_{cap}^0 cero a $F_{cap}^0 \neq 0$? Es más, ¿está justificado esperar que halla un crecimiento paulatino?

4.1.1. Limitación Temporal

El modelo de capilaridad que proponemos, como ya se ha dicho en la sección 3.6, es independiente del tiempo. De hecho no importa cuánto tiempo le lleve al menisco condensar. El modelo resuelve la cuestión de si existe alguna posibilidad de formar un menisco entre punta y muestra y si éste es energéticamente estable. Cuánto tiempo lleve este proceso no se tiene en cuenta y por supuesto en el experimento este tiempo puede ser relevante[98–100].

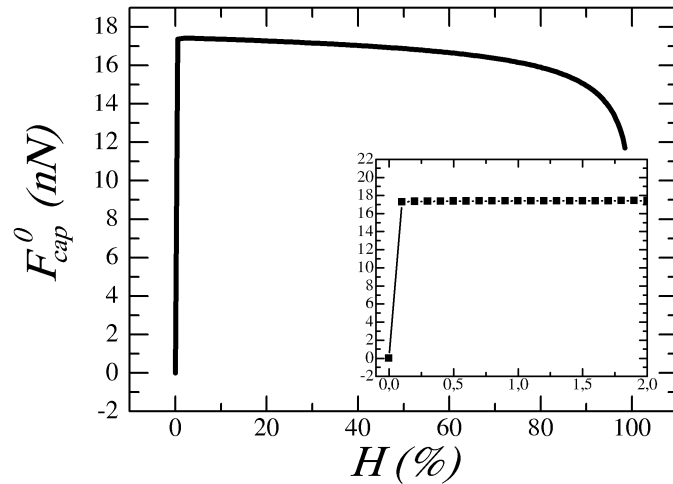


Figura 4.1: Fuerza de adhesión capilar frente a humedad. Se observa cómo el valor de F_{cap}^0 salta abruptamente de 0 a, en este caso, $17nN$. En este cálculo hemos empleado $R_t = 20nm$ y $\theta_1 = \theta_2 = 0$.

Si la probabilidad de condensación es muy baja debido a la baja humedad es posible que el tiempo necesario para condensar un menisco estable sea mucho mayor que los tiempos típicos involucrados en el experimento. Esto conduciría a una cierta correlación dirigida por los tiempos de condensación entre la fuerza de adhesión y la humedad relativa. Esta correlación se mostraría mediante un aumento paulatino de la fuerza de cero a valores finitos para bajos valores de la humedad.

4.1.2. Limitación Estequiométrica

Existe además otra limitación para la formación del menisco que nuestro modelo no tiene en cuenta y es el número de moléculas que pueden formar una estructura estable. En nuestro cálculo se puede muy bien obtener el valor del volumen V_{min} del menisco una vez calculado el valor de R correspondiente al mínimo de energía. El cociente entre éste y el volumen de una molécula de agua nos dará el número aproximado de moléculas que conforman nuestro menisco. Este valor a humedades bajas es de unos pocos cientos de moléculas.

No tenemos datos para afirmar a partir de qué número de moléculas es estable un cierto cuerpo formado por moléculas de agua pero parece intuitivo pensar que sea inviable crear uno de estos sólidos cuando el número de moléculas es menor que un cierto valor. Por lo tanto, éste podría resultar otro factor limitante para la formación de un menisco de agua estable que tendría consecuencias en las curvas de fuerza de adhesión capilar frente a la humedad.

4.2. Adhesión y Adhesión Capilar

Una pregunta relevante llegados a este punto es cómo medir esta fuerza capilar a escala nanométrica en el contexto del microscopía de fuerzas. Como ya vimos en el capítulo 2 un protocolo habitual de medida con AFM consiste en la adquisición de curvas *de fuerza-distancia*. A través de ellas es posible medir la fuerza de adhesión que une la punta y el sustrato. Esto significa que con esta metodología podría medirse el valor de F_{cap}^0 .

En las condiciones actuales el microscopio de fuerzas tiene sensibilidad más que suficiente para medir las fuerzas capilares que predice nuestro modelo, que como puede observarse en los resultados de las simulaciones, se encuentran en torno al nanoNewton. El problema fundamental es que la fuerza de adhesión en presencia de fuerzas capilares cuenta con al menos dos contribuciones: una debida a la fuerza de adhesión del sustrato y la otra debida al menisco. Así que el problema no es medir la fuerza capilar sino filtrarla en una medida de AFM para separarla de la fuerza de adhesión con el sustrato.

Nuestra propuesta es que la fuerza de adhesión es aditiva y en este caso debe ser al menos la suma de dos términos:

$$F_{adh} = F_{adh}^s + F_{cap}^0 \quad (4.4)$$

es decir, una fuerza de adhesión “seca” F_{adh}^s mas la fuerza de adhesión capilar. Recordemos que F_{cap}^0 es una función de la humedad y los ángulos de contacto. Realicemos aquí un experimento hipotético. Sea un sustrato con contraste composicional, es decir, formado por materiales distintos. En general, dos materiales distintos tendrán distintas F_{adh}^s y distintas hidrofobicidades ($\theta_2^{(1)}$ y $\theta_2^{(2)}$). De esta forma, los contrastes en la fuerza de adhesión podrían deberse a una u otra razón (o a ambas). ¿Cómo separarlas? No es obvio cómo hacerlo si se elige la metodología de medir fuerzas. Uno podría pensar en tomar mapas de adhesión a distintas humedades relativas bajo la hipótesis de que la fuerza F_{adh}^s no depende de la humedad. Concretamente, si se tomase un mapa de adhesión a humedad cero deberíamos obtener el valor de:

$$F_{adh}(H = 0) = F_{adh}^s \quad (4.5)$$

de manera que podríamos restar esta fuerza a nuestros mapas de adhesión con $H \neq 0$ obteniendo así la fuerza capilar. El problema es no sabemos si F_{adh}^s es sensible a la humedad. No parece fácil por tanto discriminar entre las fuerzas atractivas del sustrato y la fuerza de capilaridad con este método. Más adelante 5, se presentará una solución mediante la cual podrán separarse ambas interacciones siendo posible la adquisición de mapas de hidrofobicidad.

Sin embargo, y también como hipótesis, nuestro planteamiento es que de las dos fuerzas que componen la fuerza de adhesión, la única que tiene una fuerte dependencia con la humedad, debe ser la fuerza capilar. Consideramos que la forma en que la humedad puede afectar al término F_{adh}^s es tan solo atenuándolo. Esta hipótesis puede resumirse en la siguiente desigualdad:

$$\frac{\partial F_{adh}}{\partial H} \approx \frac{\partial F_{cap}^0}{\partial H} \quad (4.6)$$

Con esto queremos decir que la medida experimental de fuerza de adhesión frente a humedad será un reflejo importante de la medida de la fuerza capilar de adhesión frente a humedad. La funcionalidad de F_{adh} con H será en realidad la funcionalidad de F_{cap}^0 con la humedad y solo pequeños detalles afectarán a esta medida provenientes de F_{adh}^s .

4.3. Estado del Arte

Si se estudia en la literatura el resultado de medir la fuerza de adhesión frente a la humedad haciendo uso del AFM se hace patente no solo la falta de acuerdo entre los modelos teóricos y el experimento, sino entre los distintos experimentos. En la figura 4.2 hemos presentado los resultados obtenidos por varios autores para la misma medida en condiciones similares.

Mucho se discute acerca del origen de esta variedad de comportamientos. En ocasiones las curvas son estrictamente crecientes o decrecientes (fig. 4.2c y f) y en ocasiones presentan un máximo (fig. 4.2a, b, d y e). Una gran cantidad de autores ha buscado respuesta a este comportamiento en rugosidades nanométricas [82, 101], fases ordenadas del agua [102], propiedades “cuantizadas” del agua [74] o en extrañas fases densas de ésta [79]. En resumen, la opinión general es que el modelo continuo es un modelo sencillo al que hay que incorporar elementos relativos a la escala nanométrica. Una consecuencia indirecta de esto es que en estos modelos aparecen parámetros que, o bien por su naturaleza nanométrica desconocemos, o bien pueden tomar un amplio rango de valores. Esto degenera en explicaciones con más parámetros ajustables de lo que sería conveniente y por lo tanto obtenemos la falsa ilusión de que experimentos y teoría coinciden plenamente.

Existen indicios muy firmes de que los líquidos y particularmente el agua se comportan de forma peculiar cuando están conformados por una pequeña cantidad de moléculas [103–106]. Sin embargo pensamos que antes de emprender un viaje hacia la complejidad, conviene explorar los elementos básicos de nuestras hipótesis. En particular nosotros optamos por inspeccionar cuestiones relativas a la geometría de las puntas.

La inmensa mayoría de los modelos de fuerza capilar que se pueden encontrar en la literatura asumen una forma esférica para la punta de la micropalanca. No obstante, cuando uno observa imágenes de las puntas, es

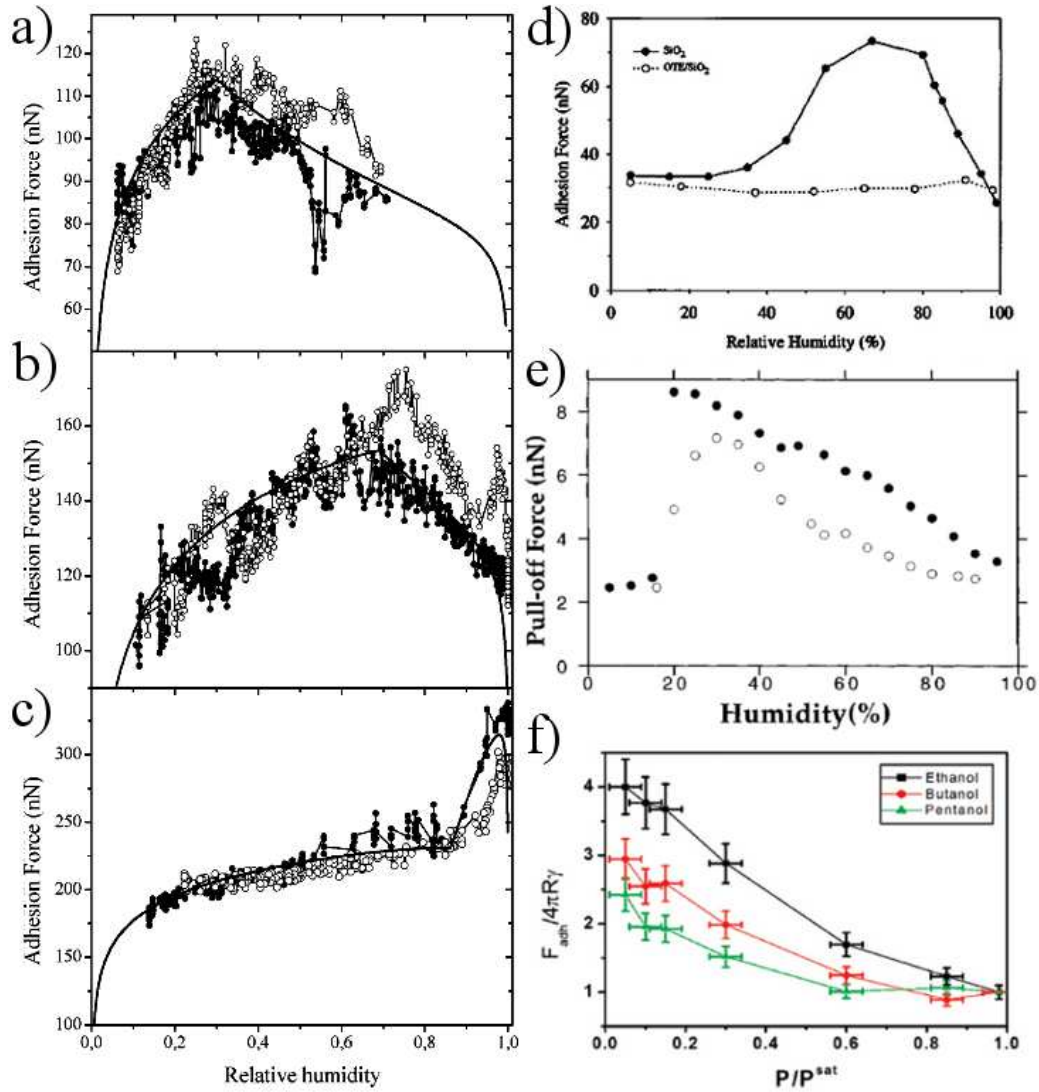


Figura 4.2: Figuras a), b) y c) a la izquierda, recogidas de [76]. Figuras a la derecha, d), e) y f) recogidas de [96, 97, 99] respectivamente. Se muestran los diferentes comportamientos que presenta la fuerza de adhesión frente a la humedad relativa.

difícil encontrar formas esféricas en su ápice. Estas puntas son generalmente pirámides que han crecido por epitaxia de manera que nada nos hace esperar que haya una esfera en su ápice, o al menos no estrictamente. Esto nos condujo a preguntarnos por la relevancia de la geometría de la punta en el comportamiento de la fuerza de adhesión frente a la humedad relativa.

Para ello, se ha modificado el modelo presentado en el capítulo anterior de manera que sustituimos la esfera por un esferoide unido suavemente a un cono truncado. Por supuesto no se pretende decir con esto que un esferoide se aproxime más a la realidad experimental que una esfera. Tan solo se trata de evaluar la sensibilidad de la fuerza de adhesión con la humedad frente a

cambios en la geometría de la punta.

4.4. Punta Esferoidal

Se ha sustituido la punta esférica en el modelo presentado en el capítulo anterior, por un esferoide¹ de semiejes a y b unido de forma suave a un tronco de cono que simula el cuerpo de la punta (ver figura 4.3a). Esto permitiría al menisco condensar en las paredes del cono y crecer indefinidamente. Hemos llamado σ al ángulo de ataque del cono. Éste ángulo juega un papel importante en nuestra descripción geométrica ya que para unir suavemente esferoide y cono, la unión se sitúa en aquel punto en que $\sigma = \pi/2 - \mu(x, y, z)$ donde μ es la pendiente del elipsoide en cada punto de su superficie. Esto significa que para un cierto elipsoide, fijados sus semiejes a y b , σ determina la fracción de punta ocupada por el tronco de cono (ver figura 4.3b).

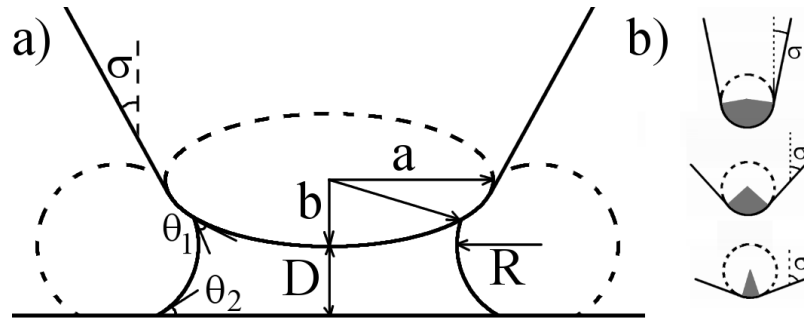


Figura 4.3: Esquema de la punta esferoidal.

El porqué de esta geometría particular es que nos permite calcular, de forma continua, la fuerza capilar para puntas que van desde el cono ($a \ll b$) a un cono truncado ($a \gg b$) pasando por una esfera ($a = b$).

Esta modificación en el modelo involucra un cambio en todo a lo que la geometría se refiere. Una descripción detallada se da en el apéndice A. El resto de cálculos es equivalente al ya descrito en el capítulo anterior. Se calcula la energía en función del radio del menisco R , se localiza el mínimo de esta energía y se deriva la función $U_{min}(D)$ frente a la distancia punta-muestra para obtener la fuerza capilar.

4.5. Fuerza Capilar

En las figuras 4.4a y b hemos representado la fuerza de adhesión capilar normalizada frente a la humedad relativa H . Se observa que las curvas

¹Un esferoide es un elipsoide con dos de sus semiejes iguales. De esta manera nuestro problema conserva la simetría cilíndrica.

pasan de ser estrictamente crecientes para puntas afiladas ($a < b$), a ser estrictamente decrecientes para puntas achatadas ($a > b$). Este es el resultado de calcular la adhesión como $F_{cap}(D = 0)$. Típicamente se acepta que dada la corrugación nanométrica de las puntas [76, 82] el cálculo de fuerza debe hacerse a una distancia entre punta y muestra distinta de cero. Se acepta asimismo que esta distancia se corresponda con el tamaño típico de la corrugación atómica l_0 . Para este caso, el resultado se ha pintado en las figuras 4.4c y d. El cálculo correspondiente a la fuerza capilar teniendo en cuenta la corrugación atómica refleja un resultado común en muchos de los experimentos, como es la presencia, de un máximo a humedades $0 < H < 100\%$.

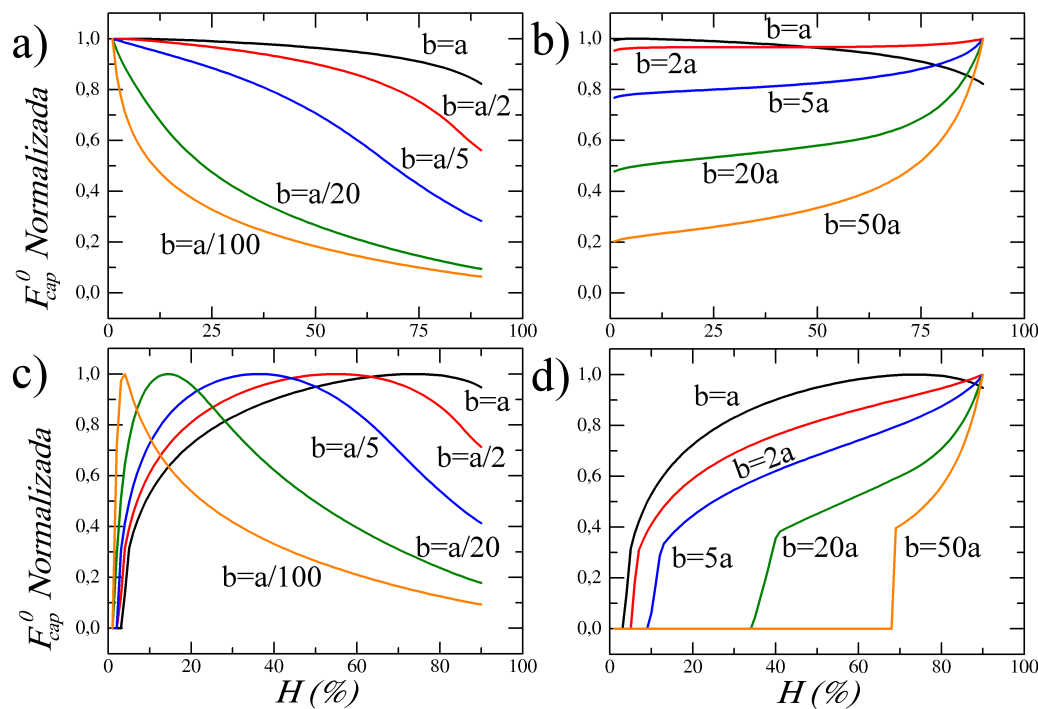


Figura 4.4: Fuerza de adhesión frente a la humedad para distintos valores de a/b : (a) puntas achatadas y (b) puntas afiladas. En (c) y (d) el mismo cálculo con $D = 4$ con $l_0 = 2\text{\AA}$. En todos los cálculos $a = 10\text{nm}$ y $\sigma = 20^\circ$.

Como puede observarse, tan solo variando la geometría de la punta y teniendo en cuenta la corrugación atómica se obtiene una familia muy rica de comportamientos para F_{cap}^0 vs. H . Y esto es llamativo porque todas las geometrías propuestas son elipsoides con simetría cilíndrica. Esto nos invita a pensar que geometrías piramidales o carentes de simetría podrían dar lugar a comportamientos aún más ricos y complejos. Por lo tanto, el que no haya un fuerte acuerdo en la medida de fuerza de adhesión entre distintos experimentos puede muy bien deberse a la irregularidad intrínseca que las puntas presentan en sus ápices.

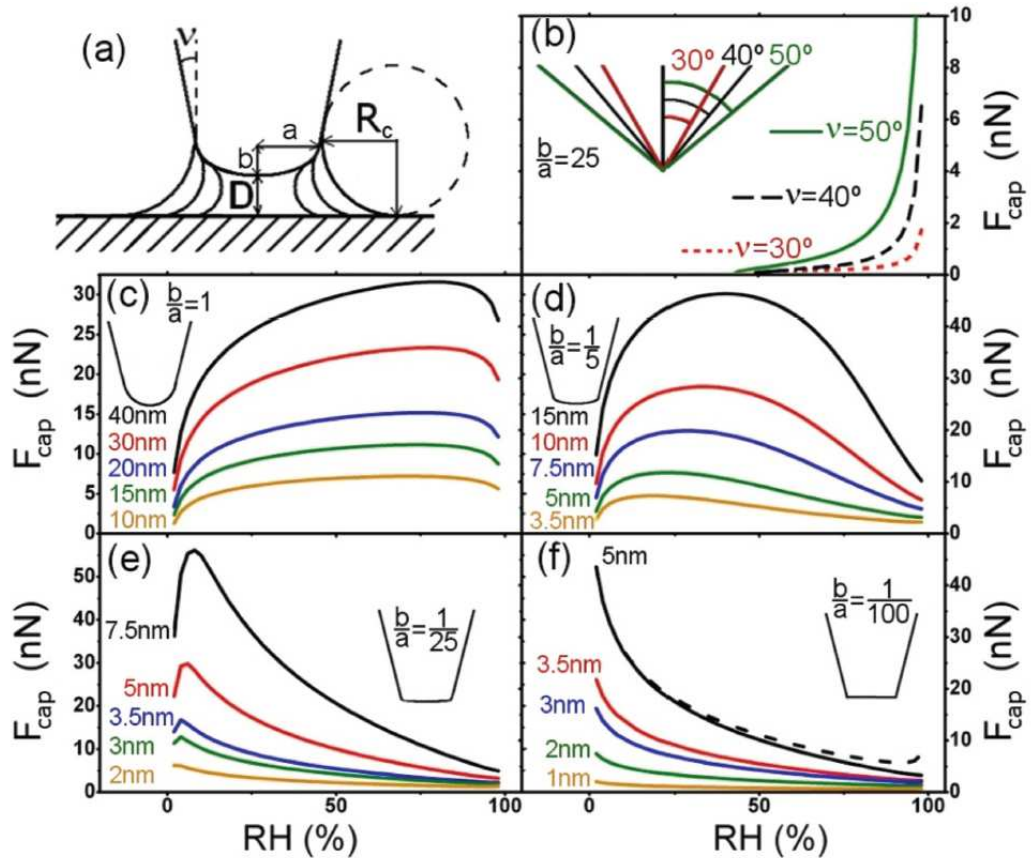


Figura 4.5: Fuerza de adhesión frente a la humedad para distintos valores de a/b . Figura extraída de [107].

En la figura 4.5 se muestra un cálculo semejante al de la figura 4.4 y que aparece en la publicación [107]. Se calcula la fuerza de adhesión capilar para varios valores de a y del cociente a/b . La figura 4.5a) es una representación de punta, sustrato y menisco. El cálculo se ha realizado incluyendo el factor de corrugación nanométrica de forma que $D = 2\text{\AA}$. En el artículo, el ángulo de ataque σ se denota por ν y el radio axial del menisco R por R_c . En la figura b) se ha representado la fuerza para una punta muy afilada con distintos ángulos de ataque con $a = 5\text{nm}$. En las figuras c), d), e) y f) se ha representado la fuerza para puntas con un valor decreciente del cociente b/a y un ángulo de ataque de 10° . Finalmente, en la figura f) se ha representado (en línea negra discontinua) la fuerza de adhesión capilar para una punta de radio $a = 5\text{nm}$ con un factor de forma $b/a = 100$ pero con un ángulo de 30° .

Esto, por supuesto, no trata de ser la solución completa a un problema que cuenta con muchos ingredientes. No debe descartarse que el menisco nanométrico de agua no se comporte como lo hace el agua en cantidades macroscópicas. O que la forma del menisco no sea la de un anillo pendular.

Y por supuesto no puede ser la solución completa porque lo que aquí se ha calculado es la fuerza de adhesión capilar mientras que el dato que presenta controversia es la fuerza de adhesión (figura 4.2). No obstante y en virtud de la hipótesis 4.6 queda demostrada la relevancia de la geometría de la punta en el comportamiento de la fuerza de adhesión frente a la humedad.

4.6. Geometría y radio de Kelvin.

En esta sección se explicará de una forma cualitativa porqué la geometría de la punta da lugar a la amplia variabilidad que se observa en la fuerza de adhesión con la humedad. El propósito de esto es poner de manifiesto que este comportamiento es en realidad algo natural y que su origen puede entenderse con sencillas herramientas derivadas de los asertos de Laplace, Young y Kelvin.

La fuerza capilar puede calcularse en este formalismo como:

$$F_{cap}^0 = \Delta P \times A_m \quad (4.7)$$

donde ΔP es la presión de Laplace que puede escribirse como:

$$\Delta P = \frac{\gamma_{LV}}{r_k} \quad (4.8)$$

y A_m es el área cubierta por el menisco cuando punta y muestra están en contacto y cuyo radio llamaremos x . Así, la fuerza puede escribirse como:

$$F_{cap}^0 \propto \frac{1}{r_k} \pi x^2 \quad (4.9)$$

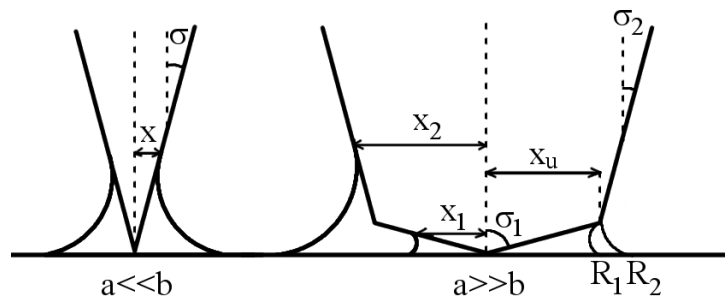


Figura 4.6: Representación esquemática de las puntas cónicas.

Sabemos que el radio de Kelvin es inversamente proporcional al logaritmo de la humedad relativa

$$r_k = \frac{r_0}{\log(H)} \quad (4.10)$$

con $r_0 = \gamma_{LV}V_m/R_gT$, y a su vez, x varía con la humedad. De esta manera, al aumentar H se establece una competencia entre r_k y x , la cual determinará la forma funcional de la fuerza capilar de adhesión.

Para esta explicación hemos modelizado las puntas que vamos a estudiar con conos (ver figura 4.6). Describiremos la punta afilada ($a \ll b$) como un cono con un pequeño ángulo de ataque ($\sigma \approx 0$) y la punta roma como la unión de dos conos: el primero, aquél que conforma el ápice, tendrá un ángulo de ataque σ_1 cercano a $\pi/2$ y el segundo σ_2 , un ángulo de ataque cercano a cero.

En el caso una punta con un perfil cónico, ocurre que el radio R es lineal con la anchura W y con x a través de funciones trigonométricas del ángulo σ . Esto hace que, a través de la relación entre el radio efectivo y el radio de Kelvin podamos escribir:

$$r_k = \left(\frac{1}{W} - \frac{1}{R} \right)^{-1} \frac{x \propto R}{x \propto W} \quad x \propto \frac{1}{\log(H)} \quad (4.11)$$

Veamos a continuación qué consecuencias tiene esto sobre la fuerza de adhesión capilar.

4.6.1. Punta afilada

En el caso extremo, una punta con $a \ll b$ puede describirse como un cono. En este caso sucede que x es estrictamente lineal con r_k a través de una función del ángulo de ataque σ :

$$x = f(\sigma)r_k \quad (4.12)$$

Por lo tanto, sustituyendo este resultado en 4.9 se tiene que:

$$F_{cap}^0 \propto -\frac{1}{\log(H)} \quad (4.13)$$

Se concluye que la fuerza capilar para una punta con perfil cónico crece como la inversa del logaritmo de la humedad (ver figura 4.7a).

4.6.2. Punta roma

La punta roma se ha modelizado con dos perfiles cónicos con ángulos de ataque σ_1 y σ_2 . En este caso, el menisco puede encontrarse o bien bajo el primer cono con su punto de contacto en x_1 o bien bajo el segundo, con x_2

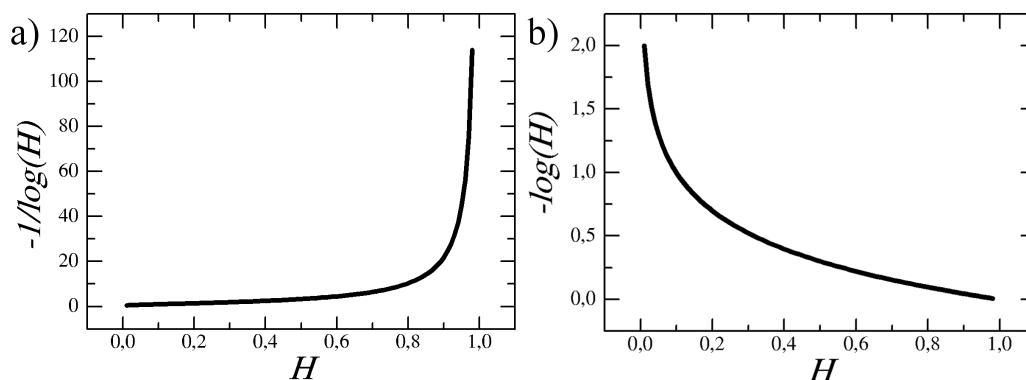


Figura 4.7

(ver figura 4.6). En ambos casos, el punto de contacto está relacionado con el radio de kelvin a través de cada uno de los ángulos de la misma manera que antes:

$$x_1 = f_1(\sigma_1)r_k \quad (4.14)$$

$$x_2 = f_2(\sigma_2)r_k \quad (4.15)$$

Esto indica que la fuerza es creciente siempre que el punto de contacto se encuentre sobre uno de los dos conos. Sin embargo ocurre algo dramático en el punto de unión de ambos conos que llamaremos x_u . Este punto tiene una curvatura infinita. Esto significa que cuando x_1 alcance x_u tendrá un radio axial R_1 . El radio del menisco (y por ende el propio menisco) puede seguir creciendo sin que aumente el valor de x_u . Solo cuando el radio axial alcance el valor R_2 , el menisco podrá continuar trepando por el segundo cono. Hemos llamado a esta efecto “bloqueo del menisco”. Mientras dure el bloqueo, la fuerza capilar será decreciente, ya que en la fórmula 4.9, x será constante (e igual a x_u) mientras que r_k sigue aumentando con la humedad. Por ello, en este intervalo, la fuerza capilar lineal con el logaritmo de la humedad relativa:

$$F_{cap}^0 \propto -\log(H) \quad (4.16)$$

Hemos representado esta función en la figura 4.7b.

Volviendo a nuestro modelo, cuando la punta es achatada ($a \gg b$), la unión del esferoide con el tronco de cono representa un punto de altísima curvatura. Antes de que el menisco alcance x_u (donde ahora x_u no es un punto sino una región), x_1 y r_k crecen como la inversa del logaritmo. Esto hace que a bajas humedades la fuerza sea creciente. Cuando x alcanza la región de alta curvatura x_u se produce el efecto de bloqueo. En esta circunstancia, r_k sigue aumentando con la humedad mientras que x se mantiene aproximadamente constante haciendo que la fuerza sea decreciente. Si eventualmente el menisco

logra escapar de esta zona de alta curvatura, la fuerza vuelve a ser creciente como se observa en la 4.5f).

El caso de una esfera puede entenderse con el mismo argumento. Cerca del ápice de la esfera, la pendiente es ésta es baja y por lo tanto un menisco ahí formado ejercerá una fuerza creciente con la humedad. Si el menisco crece hasta llegar a la parte de la esfera donde su pendiente se aproxima a infinito, x se mantendrá constante mientras que r_k sigue creciendo. Por tanto, a altas humedades la fuerza será decreciente como se observa en la figura 4.5c.

Con este sencillo modelo hemos podido explicar los rasgos generales de la fuerza capilar de adhesión con la humedad relativa. Y en particular el hecho general de que la fuerza de adhesión capilar sea creciente a bajas humedades, decreciente a altas humedades y por lo tanto tenga un máximo en la mayoría de los casos. Por ello, siendo la fuerza capilar de adhesión tan sensible a la geometría de la punta, no es extraño que experimentalmente las curvas de adhesión frente a H sean funcionalmente tan distintas.

4.7. Adhesión Capilar y Humedad

En la figura 4.2f hemos mostrado resultados experimentales donde se observa cómo la fuerza capilar puede ser decreciente en todo el rango de humedades. Sin embargo este experimento, como puede verse en la leyenda, no se realizó con agua sino con alcoholes (etanol, butanol y pentanol). La primera observación experimental de una fuerza de adhesión monótonamente decreciente con la humedad para el agua fue realizada por M. Koeber *et al.* en 2010 [107].

En este trabajo se discute la adquisición de la fuerza de adhesión frente a la temperatura para dos tipos de puntas en base al tamaño de su ápice. Las puntas con radios más grandes presentan curvas en las que se observa un máximo (figura 4.8a (i) y (ii)). Sin embargo cuando el radio de la punta es muy pequeño se observa en las mismas condiciones, que la fuerza de adhesión decrece monótonamente con la humedad (ver figuras 4.8b (i), (ii) y (iii)).

El experimento se llevó a cabo con extremo cuidado para conservar en la medida de lo posible la geometría de las puntas a lo largo de muchas medidas. Es determinante que, como se indica en el trabajo, las cargas sobre la palanca no superen los $10nN$.

La hipótesis que se emplea para explicar estos experimentos es que en una punta mayor es más probable encontrar defectos y cierta cantidad de irregularidades que estadísticamente hagan que la fuerza se comporte como un la que se observaría en un esferoide. Por el contrario, en el caso de una punta de radio pequeño es más probable que se de el fenómeno de “bloqueo” del que hablábamos en la sección anterior. No obstante se debe ser cauteloso pues esto no es más que una hipótesis ya que las imágenes de SEM tomadas de las puntas no nos permiten determinar visualmente si este es el caso.

Por último queremos llamar la atención sobre la curva (iii) de la figura

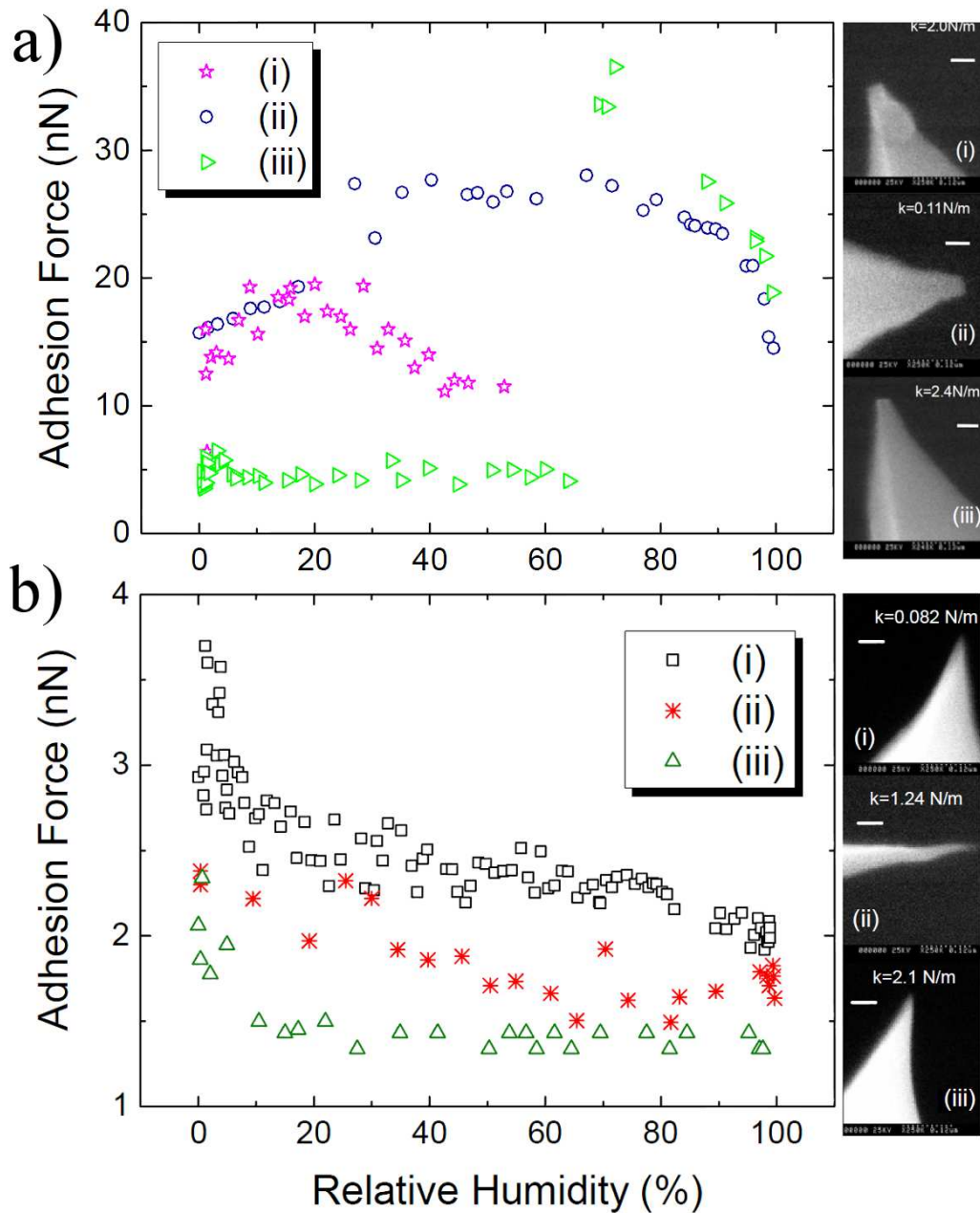


Figura 4.8: Fuerza de adhesión frente a la humedad relativa para distintas puntas. Adaptado del artículo [107].

4.8a. La medición comenzó con una punta de radio pequeño. Se puede observar que a humedades menores del 65% la fuerza de adhesión presenta un leve crecimiento a humedades bajas y un posterior decrecimiento a medida que la humedad aumenta. Sin embargo, en la medida a $H \approx 65\%$, la fuerza de adhesión aumenta abruptamente y comienza a comportarse como uno esperaría para puntas esferoidales. Lo que ocurrió en esta medida es que debido a un fallo eléctrico, la punta se estrelló contra el sustrato,

superándose así sobradamente la carga de $10nN$. La hipótesis es que la punta se rompió adquiriendo así la geometría de una punta grande. Se observa en la gráfica, y de manera consistente, que la fuerza de adhesión se comporta para $H > 65\%$ de forma semejante a la curva (ii) de la misma figura.

4.8. Indentación

Por último hemos empleado el modelo de fuerza capilar para analizar el caso en que la punta del AFM indenta el sustrato. Hasta ahora hemos visto que cuando la punta “toca” el sustrato ($D = 0$), de forma abrupta la formación de un menisco estable es energéticamente favorable. ¿Pero qué ocurre si la punta continua presionando el sustrato de forma que lo indenta?. Entonces, en un modelo de deformación simplificado, aparecerá un agujero en el centro del menisco de agua que ahora estará ocupado por la punta del microscopio. En la figura 4.9b hemos representado gráficamente esta situación. La finalidad de este cálculo es la de generalizar nuestra teoría sobre la fuerza capilar.

Del mismo modo que antes, hemos calculado la energía de este nuevo menisco. En primer lugar observamos que presenta mínimos de energía (ver figura 4.9a) frente a R lo cual significa que la estructura es estable. En segundo lugar, los mínimos de energía varían mucho más lentamente para distancias negativas. Esto nos hace esperar valores de F_{cap} mucho menores que para distancias positivas. Por último, a menor distancia, mayor el valor de U_{min} de forma que la fuerza capilar es negativa cuando $D < 0$. Como ya hemos dicho en el capítulo anterior, en nuestro esquema, $F > 0$ describe fuerzas atractivas, por lo tanto para $D < 0$ el signo de la fuerza se invierte y las fuerzas capilares tratan de expulsar la punta del sustrato.

En la figura 4.10 hemos representado el valor de la fuerza capilar en función de la distancia. En efecto, la fuerza ejercida por el menisco cuando la punta indenta el sustrato se hace repulsiva. Otra cuestión interesante que se puede observar es que para $D < 0$ no se produce histéresis, es decir, no se pierde energía en el intervalo de indentación.

4.9. Conclusiones

En este capítulo:

- Se ha generalizado el modelo de fuerza capilar para puntas cónicas con un ápice esferoidal de forma que se puede calcular F_{cap} para geometrías que van desde puntas afiladas a puntas romas pasando por esferas.
- Se ha mostrado cómo la geometría es determinante en el comportamiento de la fuerza de adhesión capilar con la humedad: las puntas afiladas

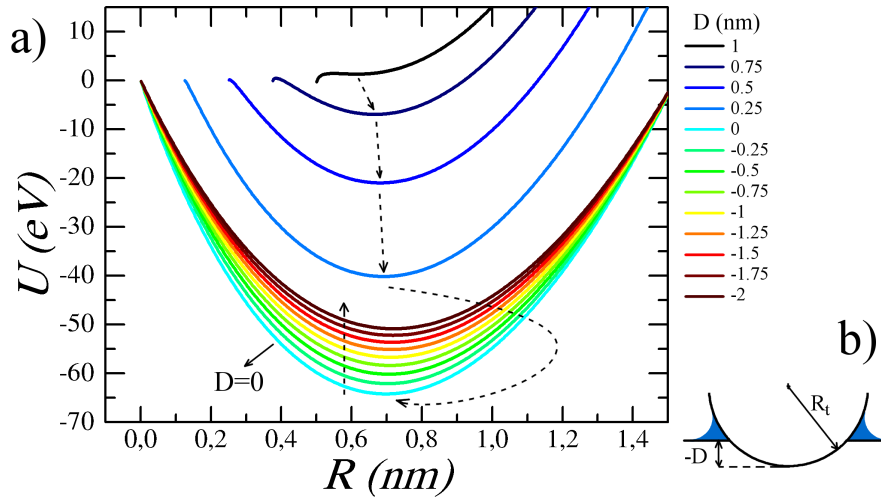


Figura 4.9: a) Valor de la energía del menisco en función del radio para varias distancias. b) Esquema del menisco sostenida por la punta cuando ésta indenta el sustrato.

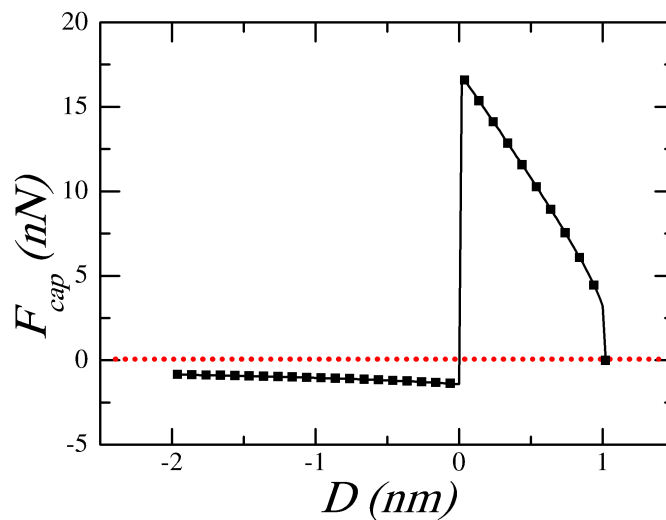


Figura 4.10: Fuerza Capilar en función de la distancia. Mientras que para distancias positivas la fuerza es atractiva ($F_{cap} > 0$), para distancias negativas (indentación) el signo de la fuerza se invierte haciéndose la fuerza repulsiva.

dan lugar a fuerzas crecientes y las puntas achatadas, a fuerzas decrecientes.

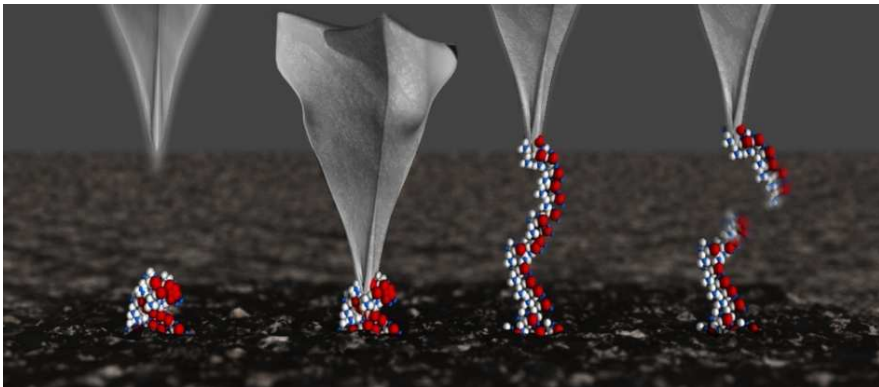
- Se ha discutido este comportamiento mediante el análisis de la presión de Laplace obteniéndose una modelo que, aunque de forma gruesa, explica satisfactoriamente dicho comportamiento.
- El efecto de la corrugación nanométrica en la punta amplía aún más el

abanico de posibles comportamientos de $F_{cap}^0(H)$.

- Esto desde luego podría explicar la variedad de comportamientos que se dan experimentalmente cuando se mide la fuerza de adhesión en función de la humedad relativa.
- Finalmente se ha mostrado cómo las fuerzas capilares invierten su signo cuando la punta, al indentar el sustrato, atraviesa el menisco. Se observa también que esta fuerza es casi constante y muy pequeña comparada con el valor de la fuerza cuando las distancias son positivas.

Parte II:

Disipación



Capítulo 5

Disipación en AFM

Alguien dijo una vez, “el mundo en que vivimos es tan complejo, que si alguien llegase a comprenderlo por completo, instantáneamente cambiaría sus reglas de funcionamiento para volverse aún más complejo”. A mi modo de ver, alguien ha debido entenderlo ya varias veces.

Anónimo

En capítulos anteriores hemos presentado una descripción detallada de las fuerzas capilares y hemos planteado la dificultad que entraña medir la hidrofobicidad empleando el AFM en modos estáticos. El problema estriba en que la medida de los ángulos de contacto pasa por medir la fuerza de adhesión. Y no es en general obvio cómo extraer los primeros de ésta última. Pero hemos visto también que la fuerza capilar presenta histéresis. Esto hace de ella una interacción disipativa. Nos planteamos por ello obtener la medida de hidrofobicidad del sustrato a través de la medida de potencia disipada con AFM en modos dinámicos.

En este capítulo se analizará el proceso de medida de la potencia disipada debido a la interacción entre la punta de la palanca oscilante del microscopio de fuerzas y el sustrato. La fuente de pérdidas y motivo de nuestro análisis será la fuerza capilar. Justificaremos la importancia y el interés de esta medida y mostraremos cómo podría ser en el futuro la llave que abra la puerta al contraste químico en microscopía de fuerzas.

5.1. Potencia Disipada

Uno de los objetivos importantes de este trabajo es aprender a medir e interpretar correctamente la señal de potencia disipada que se obtiene en AFM en modos dinámicos (D-AFM). Y con interpretar nos referimos primero, a comprender el origen de la señal de potencia disipada y en segundo lugar a traducir esta señal en magnitudes físico-químicas concretas relativas

al sustrato en estudio. En particular estamos interesados en la medida de la hidrofobicidad de los materiales.

El microscopio de fuerzas es una herramienta crucial en el estudio de fenómenos disipativos en la escala del nanómetro [58, 108–110]. Nos permite estudiar y comprender los procesos esenciales que involucran fricción, indentación de la muestra o rotura de enlaces, deformación inelástica de superficies, procesos que involucren el movimiento de cargas eléctricas en la muestra, fenómenos capilares, etc.

Igualmente importante es el uso de la potencia disipada como fuente de contraste. Del mismo modo que se emplean las variaciones de amplitud o fase como fuente de contraste para tomar imágenes en AFM, se puede emplear el valor de la potencia disipada.

En 1998 dos grupos de investigación independientes dieron simultáneamente con un algoritmo que permite calcular el valor de la potencia disipada debida a la interacción punta-sustrato, a través de la medida de amplitud y fase [48–50]:

$$P_{dis} = \frac{k\omega}{2Q} \left(A_0 A \sin \phi - A^2 \frac{\omega}{\omega_0} \right) \quad (5.1)$$

donde A y A_0 son la amplitud y amplitud libre de oscilación, ϕ es el desfase entre el oscilador y la fuerza excitadora (que sintéticamente llamaremos fase), k es la constante de fuerza de la palanca, ω y ω_0 la frecuencia de trabajo y la frecuencia de resonancia de la palanca, respectivamente y Q es el factor de calidad de la palanca. En un experimento se tiene acceso a todas estas cantidades de manera que medir la potencia disipada se convierte en una tarea laboriosa pero accesible.

Esta ecuación es válida siempre que la oscilación sea sinusoidal y el factor de calidad sea razonablemente alto $Q > 20$. Ambas aproximaciones son razonables tanto en los experimentos como en las simulaciones [61] siempre que se mida en aire o en vacío. Se puede llegar a la expresión 5.1 de varias maneras. El formalismo que emplean R. García y J. Tamayo consiste en balancear la potencia del sistema palanca-sustrato. Según esto, la potencia inyectada por el excitador (P_{exc}) debe ser igual a la potencia que se pierde por la interacción con el medio (P_{med}) mas la que se pierde por la interacción punta-sustrato (P_{dis}) (para una descripción detallada ver [66]):

$$P_{exc} = P_{med} + P_{dis} \quad (5.2)$$

La potencia que inyecta el excitador puede escribirse como la fuerza del excitador por la velocidad de la punta y las pérdidas debidas al medio, como la fuerza de rozamiento por la velocidad de la punta. De esta forma:

$$P_{exc} = \langle F_{exc} \dot{z} \rangle \quad (5.3)$$

$$P_{med} = \left\langle \frac{m\omega_0}{Q} \dot{z}^2 \right\rangle \quad (5.4)$$

donde los corchetes indican el promedio temporal de las cantidades sobre un periodo completo:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{T} \int_{t'}^{t'+T} A dt \quad (5.5)$$

Asumiendo que la oscilación de la palanca es sinusoidal y calculando el promedio de todas las cantidades a una oscilación, se obtiene la expresión 5.1.

En este punto es necesario decir que P_{dis} no es la potencia instantánea sino el promedio a una oscilación de la potencia disipada. Ya que P_{dis} depende de A y ϕ y estas magnitudes no están definidas a menos que se complete una oscilación, la potencia así calculada debe tener validez a uno o más periodos y nunca a menos.

Esta cantidad, P_{dis} , es absolutamente relevante pues inicia un camino hacia la traducción de las variaciones en la trayectoria de la punta (A y ϕ) en propiedades del sustrato. Supongamos que nuestro sustrato puede ser descrito con, entre otras, una fuerza no conservativa F_{dis} . Esta fuerza en general, dependerá de cantidades relativas a la palanca (μ_i) y al sustrato (σ_j). Suponemos por supuesto que, conociendo nuestro equipo de medida, tenemos acceso a las cantidades μ_i ¹. Esta fuerza F_{dis} hará perder al sistema, toda vez que sea activada, una cantidad de energía E_{dis} :

$$E_{dis} = \int_{x_1}^{x_2} F_{dis}(\mu_i, \sigma_j, x) dx \quad (5.6)$$

donde x_1 y x_2 determinan los límites de acción de F_{dis} . De esta forma, la energía disipada por esta cierta interacción será en general una función de los σ_j . Y asimismo, esta energía disipada es la que va a dar lugar a una señal no nula en la potencia disipada P_{dis} . Por tanto, una correcta medición de P_{dis} , su correcta traducción en energía y un modelo preciso de F_{dis} nos conducirá al conocimiento de las cantidades σ_j .

5.1.1. Potencia frente a Energía

Antes de pasar a describir la interacción particular con que hemos llevado a cabo nuestro estudio de la disipación en AFM es necesario observar un

¹Los subíndices i y j tan solo hacen referencia al hecho de que ν y σ representan conjuntos de cantidades.

punto importante. De forma general, en la literatura, cuando se trata el problema de las pérdidas en AFM se habla en iguales términos de potencia y energía disipada [35, 47, 111]. En nuestra investigación hemos encontrado que se ha de ser muy cauto a este respecto.

En un experimento de D-AFM donde las escalas de tiempo están bien definidas a través del periodo de oscilación de la palanca T , esta traducción parece ser obvia. En primera aproximación uno podría decir que la energía disipada debe ser la potencia disipada por el periodo de oscilación:

$$E_{dis} = P_{dis}T \quad (5.7)$$

Hechas estas consideraciones, convertir potencia en energía no debería acarrear ninguna dificultad. Y este paso es crítico porque como hemos visto, la cantidad E_{dis} es la que los modelos relacionan con las propiedades fisicoquímicas del sustrato (ver 5.6). Por ello es esencial traducir correctamente la potencia en energía. Recordemos que cuando hablamos de potencia nos referimos a la potencia disipada medida experimentalmente a través de (5.1) y cuando hablamos de E_{dis} nos referimos a la cantidad de energía que se pierde en un evento disipativo.

5.1.2. Interacción Disipativa de Contacto (IDC).

Existe una amplia variedad de fenómenos que pueden dar lugar a interacciones disipativas entre la punta y la muestra en AFM: deformaciones en la muestra, fuerzas disipativas de largo alcance, propiedades viscoelásticas de la muestra, etc [35, 47, 111]. El estudio de estas interacciones resulta de tremenda importancia no solo para entender la naturaleza de la disipación en la escala del nanómetro. Además, dado que podemos medir la potencia disipada, con ayuda de modelos podemos estimar cantidades relativas al sustrato como su dureza, sus propiedades eléctricas o magnéticas o su energía de superficie por poner solo unos pocos ejemplos.

Para nuestro estudio particular de las pérdidas hemos elegido a la familia de interacciones disipativas de contacto. Este tipo de interacción se caracteriza, primero porque no es conservativa y segundo, porque la punta del microscopio ha de alcanzar una cierta distancia respecto al sustrato para que ésta se active. Entran dentro de esta categoría todas aquellos eventos en los que tras el contacto, la punta queda unida físicamente al sustrato. Esta conexión puede ocurrir a través de una molécula, un menisco de agua o incluso a través del propio sustrato, que puede deformarse para dar lugar a un menisco sólido[71].

Una IDC puede describirse matemáticamente de forma general con una expresión del tipo:

$$F_{dis} = F_{dis}^0 \times \begin{cases} -\Theta(\dot{z})\mathcal{F}_{dis}\left(\frac{D}{\lambda_{dis}}\right) & \text{para } 0 < D < \lambda_{dis} \\ 0 & \text{en cualquier otro caso} \end{cases} \quad (5.8)$$

donde F_{dis}^0 es una cierta fuerza asociada a la interacción, λ_{dis} es una distancia o longitud característica, D es la distancia punta-muestra y \mathcal{F} es una función sin unidades que describe la forma particular de la interacción en función de la distancia. La expresión (5.8) va multiplicada por la función de Heaviside aplicada sobre las velocidades, que hace que esta fuerza solo se active cuando la palanca se aleja del sustrato ($\dot{z} > 0$). Es necesaria una última condición para completar la descripción de una IDC y es la de que se debe producir el contacto entre punta y muestra cuando la velocidad de la palanca aún era negativa.

Según la expresión 5.6 la energía disipada en un contacto debido a una IDC es:

$$E_{dis} = F_{dis}^0 \lambda_{dis} \int_0^{\lambda_{dis}} \mathcal{F}(x) dx = \eta F_{dis}^0 \lambda_{dis} \quad (5.9)$$

donde η es un número real que no depende de ninguna cantidad relativa a la interacción: tan solo de la forma funcional de ésta. Por supuesto para poder realizar este cálculo es necesario que \mathcal{F} esté bien definida entre 0 y λ_{dis} .

Vemos que la energía que se disipa tras la activación de una IDC está directamente relacionada con dos cantidades: una fuerza, F_{dis}^0 , y una distancia, λ_{dis} , ambas por supuesto relacionadas con propiedades del sustrato.

5.1.3. Fuerza Capilar

En el capítulo 2 hemos descrito matemáticamente el modelo con que se han simulado tanto el AFM como el sustrato. Modelizamos el microscopio como un oscilador forzado y amortiguado en las proximidades de un potencial que representa el sustrato. Este potencial está formado en principio por dos interacciones, una atractiva (F_{vdw}) y otra repulsiva (F_{DMT}). Así, la ecuación de movimiento de este sistema puede escribirse como:

$$\ddot{z} + \frac{\omega_0}{Q}\dot{z} + \omega_0^2 z = \tilde{F}_{exc}(t) + \tilde{F}_{vdw} + \tilde{F}_{DMT} \quad (5.10)$$

Las dos interacciones que por ahora describen el sustrato son conservativas. Puesto que el objetivo de este estudio es analizar la adquisición de la potencia disipada, introduciremos una interacción disipativa en nuestro sustrato. Como ya hemos avanzado, este potencial será una interacción disipativa

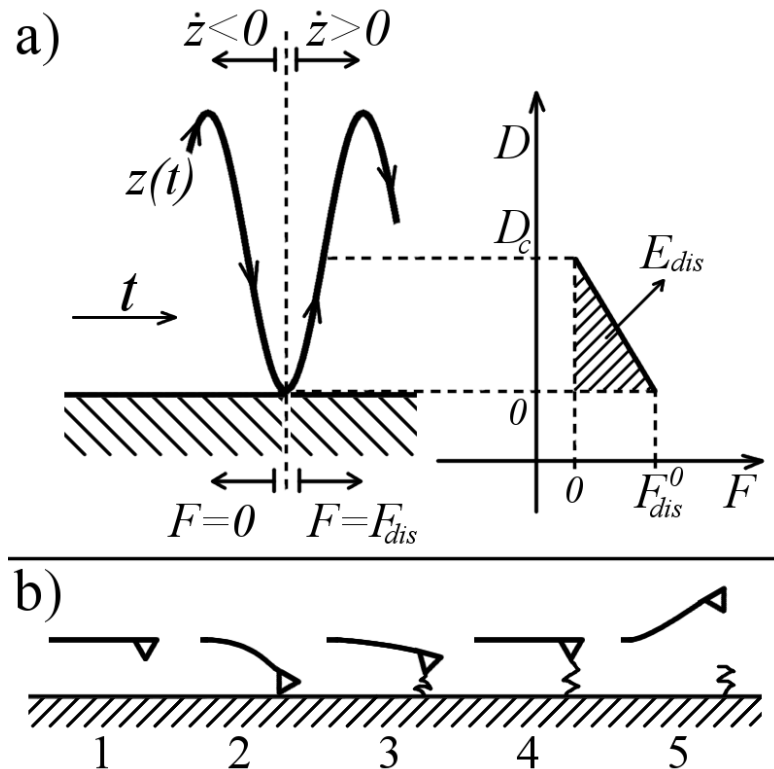


Figura 5.1: a) En este esquema se explica cómo interactúa la trayectoria de la punta con la fuerza disipativa. El tiempo avanza de izquierda a derecha. Cuando la velocidad es negativa la fuerza disipativa es siempre cero. Si se alcanza una determinada distancia punta-muestra, que coincide con la superficie del sustrato, se activa F_{dis} . Cuando punta y muestra están en contacto ($D = 0$), $F_{dis} = F_{cap}^0$. Entonces la velocidad se hace positiva y punta y muestra comienzan a alejarse. Entonces la fuerza disminuye hasta anularse en $D = D_c$. b) Esquema visual de la interacción punta muestra.

de contacto. En el capítulo 3 hemos visto cómo se comporta un menisco de agua al condensar entre la punta y el sustrato y la fuerza que desarrolla en su evolución hacia la ruptura. Esta fuerza por supuesto entra en la categoría de las IDC y es la que vamos a emplear como fuente de pérdidas en nuestro experimento numérico.

Esta fuerza es interesante por dos motivos: por un lado describe un fenómeno de particular interés en la microscopía de fuerzas. Sabemos que la fuerza capilar es función de la hidrofobicidad del sustrato y trataremos de medir esta característica a través de la medida de potencia disipada. Por otro lado es tremendamente sencilla de manera que se la puede tomar como ejemplo genérico de IDC. Por lo tanto, las conclusiones que aquí se saquen para la interacción capilar serán fácilmente extrapolables a casi cualquier interacción disipativa de contacto.

Hemos visto que la fuerza capilar es lineal en buena aproximación. En las

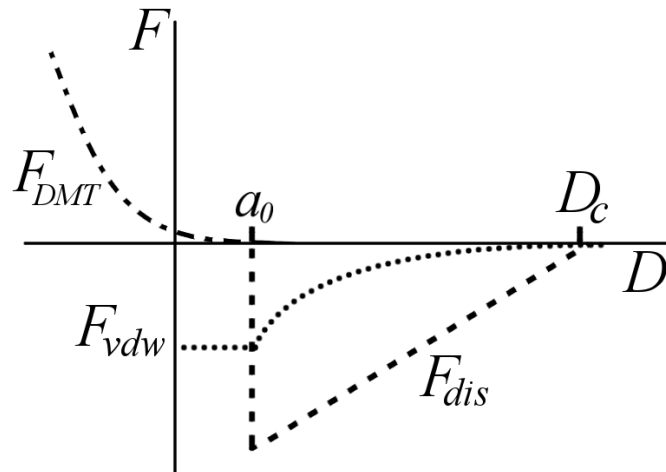


Figura 5.2: Esquema de las fuerzas que describen la interacción punta-muestra en nuestra simulación numérica.

simulaciones que presentamos a continuación se ha introducido esta fuerza (ver figura 5.2) empleando la siguiente fórmula:

$$F_{dis} = \begin{cases} F_{cap}^0 \left(1 - \frac{z + z_0 - a_0}{D_c} \right) & \text{para } \dot{z} > 0, a_0 < z + z_0 < D_c + a_0 \\ 0 & \text{en cualquier otro caso} \end{cases} \quad (5.11)$$

donde los valores concretos de F_{cap}^0 y D_c pueden extraerse del cálculo numérico desarrollado en el capítulo 3.

F_{dis} es una fuerza lineal y decreciente que describe un menisco que aparece en $z = -z_0 + a_0$ y desaparece en $z = -z_0 + a_0 + D_c$ y solo cuando la palanca se aleja del sustrato. De ahí la condición $\dot{z} > 0$. Y finalmente es necesario que la punta alcance la posición $z \leq -z_0 + a_0$ cuando su velocidad aun era negativa. Esto es, la punta debe tocar el sustrato para que se forme el menisco.

Observaremos en la simulaciones de la dinámica de la palanca, que la punta no solo toca el sustrato ($z + z_0 = a_0$) sino que generalmente indenta el sustrato ($z + z_0 < a_0$). Por ello es importante definir la interacción capilar para $z + z_0 < a_0$. En la sección 4.8 hemos mostrado como en nuestro modelo, la fuerza capilar se hace muy pequeña y repulsiva para valores de la distancia por debajo de a_0 . Asumiremos en este cálculo que esa fuerza es nula.

Si ponemos esta fuerza en el contexto de las IDC que hemos descrito previamente (ver 5.1.2) veremos que cada vez que la punta active F_{dis} , se consumirá una cantidad de energía:

$$E_{dis} = \frac{F_{cap}^0 D_c}{2} \quad (5.12)$$

Aquí $\eta = 1/2$. En este caso F_{cap}^0 se identifica con F_{dis}^0 y D_c con la distancia λ_{dis} en la expresión 5.8. Una vez fijados los parámetros de la interacción en nuestra simulación, la energía disipada por contacto E_{dis} es constante y no depende de las variables dinámicas de la oscilación de la palanca.

Se debe observar además, pues es relevante, que tanto la saturación de la fuerza atractiva F_{vdw} como la interacción repulsiva F_{DMT} y la interacción disipativa F_{dis} se activan una vez que la distancia punta-muestra alcanza el valor $D = a_0$ (ver figura 5.2).

Finalmente, la ecuación de movimiento que describe nuestro sistema será:

$$\ddot{z} + \frac{\omega_0}{Q}\dot{z} + \omega_0^2 z = \tilde{F}_{exc}(t) + \tilde{F}_{vdw} + \tilde{F}_{DMT} + \tilde{F}_{dis} \quad (5.13)$$

5.1.4. Integración Numérica.

La complejidad de la ecuación 5.13 nos invita a resolverla numéricamente y así se ha procedido. Para ello se ha empleado el algoritmo de Runge-Kutta de cuarto orden (RK4) [112]. Es importante apuntar que debido a la fuerte no linealidad de las interacciones empleadas, en ocasiones el paso de integración ha de ser muy pequeño comparado con el periodo de oscilación.

Como solución directa de la ecuación (5.13) se obtiene la posición y velocidad de la punta, $z(t)$ y $\dot{z}(t)$. Al igual que en un experimento real, durante la integración de la ecuación de movimiento, hemos de extraer el valor de la amplitud y la fase en función del tiempo a partir de los valores de posición y velocidad. Muchos equipos convencionales de SPM realizan un cálculo de transformada de Fourier de la señal para obtener los valores de A y ϕ . A nuestra disposición está la posibilidad de obtener estos valores directamente del cálculo numérico pero, como el objetivo final de los cálculos es comparar con los obtenidos en experimentos reales, hemos preferido simular lo más fielmente posible el funcionamiento de uno de estos equipos. Por ello hemos implementado en nuestro cálculo un algoritmo equivalente de manera que A y ϕ se obtienen de:

$$\left. \begin{aligned} A \cos \phi &= \int_t^{t+\Delta t} S(t) \sin \omega t dt \\ A \sin \phi &= \int_t^{t+\Delta t} S(t) \cos \omega t dt \end{aligned} \right\} \rightarrow \begin{aligned} A &= \sqrt{A^2 \cos^2 \phi + A^2 \sin^2 \phi} \\ \phi &= \arctan \left(\frac{A \sin \phi}{A \cos \phi} \right) \end{aligned} \quad (5.14)$$

donde Δt es un tiempo cuyo valor está dictado por la electrónica y que para frecuencias de trabajo típicas, se encuentra en el rango de las decenas de kilohercios. El valor de Δt determina la velocidad a la que se adquiere información en un experimento de AFM. En nuestro caso particular la frecuencia de oscilación de la palanca es de cientos de kilohercios. Por ello tendremos acceso al valor de A y ϕ cada diez oscilaciones aproximadamente.

De esta manera los valores de amplitud y fase en esta escala son promedios a varias oscilaciones. Y esto, como se verá, es de especial importancia.

$S(t)$ es la señal de salida del equipo (en el caso del experimento) o el resultado de la integración ($z(t)$ en el caso del modelo numérico).

Las simulaciones que haremos para estudiar la adquisición de la potencia disipada consistirán en el equivalente numérico de experimentos de aproximación (ver sección 2.4) durante los cuales mediremos los valores de A y ϕ y de ellos extraeremos la potencia a través de la fórmula de Cleveland (ecuación 5.1).

La fórmula de Cleveland se puede aplicar siempre que la oscilación de la punta sea sinusoidal y el factor de calidad Q sea suficientemente alto. Esto significa que su rango de aplicación se extiende a todos los experimentos que se lleven a cabo en aire o en vacío y siempre que la interacción con el sustrato no afecte tanto a la trayectoria como para hacer que la punta deje de oscilar con una razonable armonicidad. Las simulaciones que presentamos en este manuscrito cumplen ambas condiciones de manera que es posible aplicar la fórmula de Cleveland con toda justicia. No obstante, como control del experimento, se ha calculado el valor de la potencia disipada instantánea con objeto de asegurarnos de que la fórmula de Cleveland funciona correctamente en nuestro experimento. A esta cantidad la hemos llamado P_{dis}^{num} y se define como [50]:

$$P_{dis}^{num} = Q \left(z(t) - \frac{Q}{k} F_{exc}(t) \right) \dot{F}_{exc} - \frac{k}{Q\omega_0} \dot{z}(t)^2 \quad (5.15)$$

El promedio de esta cantidad se ha comparado sistemáticamente con el valor de potencia dado por la ecuación 5.1.

Por otro lado, se ha tenido en cuenta que la velocidad a la que se acerque o aleje el sustrato puede afectar a la dinámica de la palanca. Si la velocidad del sustrato no fuera suficientemente baja, se transferiría un cierto momento lineal a la palanca que no solo afectaría a su movimiento sino que añadiría un término de energía cinética al balance de potencia.

5.2. Resultados

En la figura 5.3 hemos representado la amplitud y la fase que se obtienen en un experimento numérico de aproximación estándar. Los datos empleados en esta simulación están resumidos en el cuadro 5.1.

El resultado es el ya presentado de forma esquemática en este manuscrito en la figura 2.5. El sistema comienza a oscilar lejos del sustrato. Entonces solo hay una solución para el sistema. Esta solución es la que conocemos

Valores Numéricos	
k	$5N/m$
$\omega = \omega_0$	$2\pi \times 10^5 Hz$
Q	100
R_t	$10nm$
$\mathcal{H}(SiO_2)$	$6,4 \times 10^{-20}$
$E_s(SiO_2)$	$70GPa$
$E_p(Si)$	$130GPa$
a_0	2Å
F_{cap}^0	$10nN$
D_c	$2nm$

Cuadro 5.1: Valores de las diferentes magnitudes físicas empleadas en la simulación numérica. Salvo indicación explícita, estos serán los valores empleados por defecto. Todos los valores son habituales en un experimento de AFM. La constante de Hamaker corresponde a un sustrato de óxido de silicio. Los módulos de Young son los correspondientes a una punta de silicio y a una muestra de óxido de silicio.

como oscilación libre y que está caracterizada por $A = A_0$ y $\phi = \pi/2$ (punto z_1 en la figura 5.3).

Para $z_0 \approx A_0$ la palanca comienza a sentir la interacción proveniente del sustrato, concretamente la fuerza de van der Waals, que es la única interacción de larga distancia que presenta la muestra en esta simulación. Se dice que el sistema entra ahora en el régimen atractivo (RA). Esto puede ser fácilmente detectado porque la fase toma valores mayores que $\pi/2$.

Si continuamos acercando la palanca al sustrato y dependiendo tanto de las propiedades del sustrato como de la palanca puede ocurrir que la solución del oscilador se ramifique dando lugar a una segunda solución; la que conduce al sistema al régimen repulsivo (RR). Asimismo, esta solución se caracteriza por que la fase toma valores menores que $\pi/2$. En la figura 5.3 esto ocurre para $z_0/A_0 \approx 0,53$ y una amplitud de $A/A_0 \approx 0,53$ (punto z_2 en la figura 5.3).

El sistema se mantiene en el RR hasta que $z_0 \approx 0$ (punto z_3 en la figura 5.3). Al separar la palanca del sustrato, el sistema se mantiene anclado al RR hasta que en otro cierto punto “salta” de nuevo al RA (punto z_4 en la figura 5.3). En este experimento particular esto ocurre en $z_0/A_0 \approx 0,89$ y $A/A_0 \approx 0,89$. Como se puede ver en la figura 5.3 y más claramente de la figura de la fase, existe un rango de valores z_0 entre el punto z_2 y el punto z_4 para los que coexisten dos soluciones.

Este comportamiento es general, tan general como lo es el hecho de que un sustrato se caracteriza por presentar una interacción con carácter atractivo de largo alcance y una con carácter repulsivo de corto alcance. En cualquier caso conviene recalcar que ambas soluciones son estables y no meros estados accesibles teóricamente sin valor práctico. En [66] puede encontrarse un

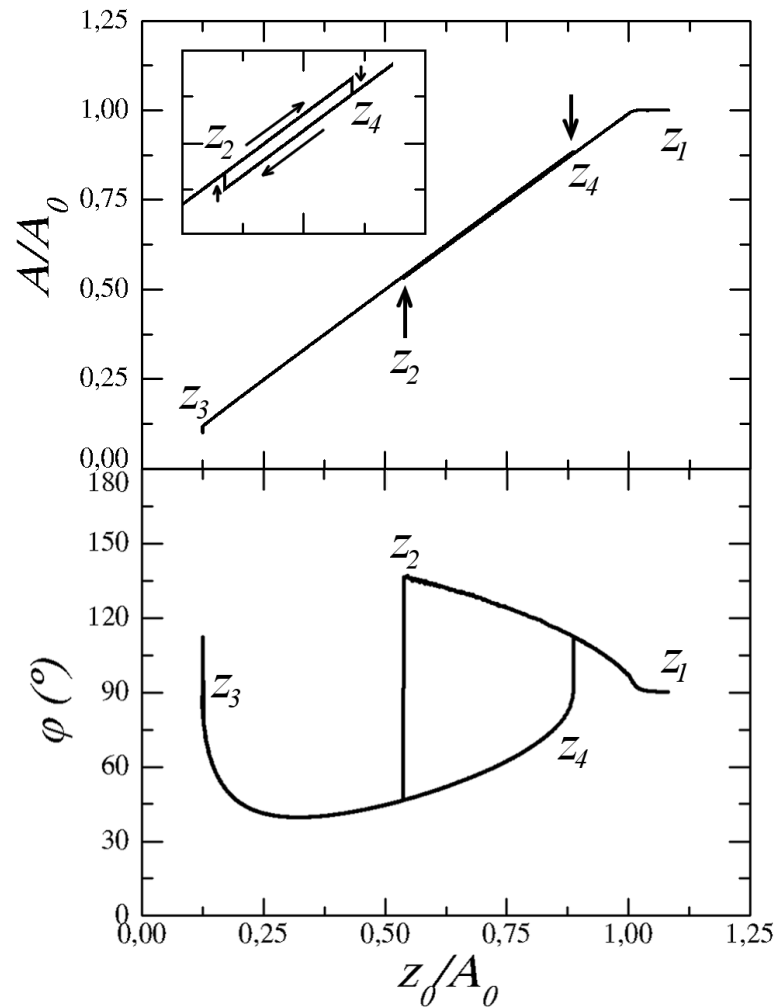


Figura 5.3: Amplitud normalizada y fase en un experimento numérico de aproximación. Igual que en la figura esquemática 2.5 se observa una región en la que coexisten dos soluciones para A y ϕ (entre los puntos z_2 y z_4). Para los parámetros escogidos, el aumento y disminución de amplitud en los puntos z_2 y z_4 es muy pequeño. Para verlo más claramente se ha hecho una ampliación en la figura. El valor de A_0 en este experimento es de $25nm$

análisis teórico y experimental muy completo acerca del fenómeno de la biestabilidad y cómo ésta afecta a la amplitud y la fase del oscilador.

Cabe ahora preguntarse, cómo se comporta la potencia disipada mientras A y ϕ lo hacen como acabamos de ver. La disipación correspondiente al experimento numérico presentado en la figura 5.3 pueden verse en la figura 5.4.

Cuando la palanca se aproxima al sustrato, la disipación comienza a crecer lentamente (trayecto de z_1 a z_2). Coincidiendo con el salto al régimen repulsivo (punto z_2), la disipación alcanza su punto máximo y se hace

constante (z_2 a z_3). Antes de que la palanca deje de oscilar debido a la cercanía del oscilador con el sustrato, invertimos el sentido del movimiento del sustrato y comenzamos a aumentar la separación entre ambos. El sistema permanece oscilando en el régimen repulsivo (según nos dice la fase, fig. 5.3). Y asimismo, la disipación permanece constante (puntos z_3 a z_4) hasta que, y de nuevo coincidiendo con el salto del régimen repulsivo al atractivo, vuelve a decrecer hasta hacerse cero.

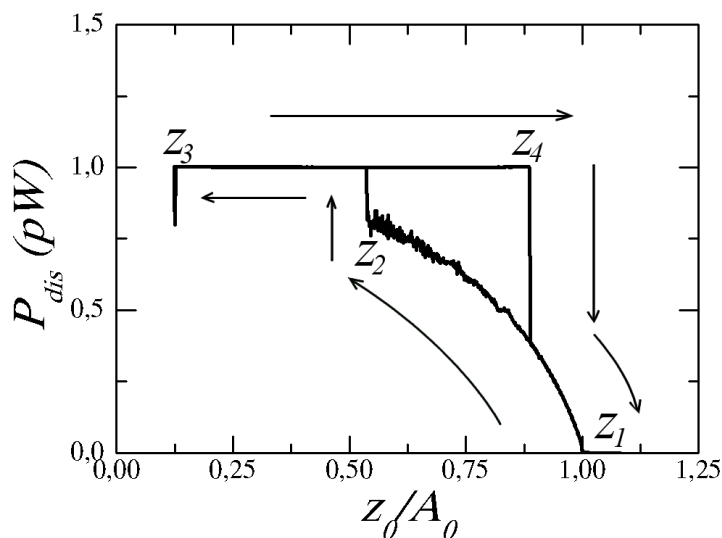


Figura 5.4: Potencia disipada frente a distancia z_0/A_0 para el experimento numérico mostrado en la figura 5.3, donde se señala con flechas la aproximación de la punta al sustrato (línea que pasa de z_1 a z_2 y luego a z_3) y de alejamiento (línea de z_3 a z_4 y de nuevo a z_1). Se observan dos regímenes: uno en que la potencia crece de 0 al valor de saturación ($1pW$) y otro en que la potencia se mantiene constante como función de z_0 .

Conviene recordar que la potencia representada en la figura 5.4 está calculada con la expresión de Cleveland 5.1 y que ésta, coincide con el balance de potencia (P_{dis}^{num}) que hemos realizado durante el experimento (5.15). La ecuación 5.1 calcula correctamente la potencia disipada y por tanto podemos asegurar que lo que estamos viendo no es un artefacto de la fórmula.

En síntesis se pueden destacar dos peculiaridades en esta gráfica. Por un lado se observa una histéresis fuertemente correlacionada con el fenómeno de biestabilidad. Cuando el sistema se encuentra en el régimen repulsivo, la potencia disipada es máxima y constante. Por el contrario, en el régimen atractivo la potencia disipada toma valores intermedios ($0 < P_{dis} < 1pW$). Así, entre los puntos z_2 y z_4 existen dos soluciones para la potencia disipada.

En segundo lugar, estos estados de potencia intermedios resultan algo enigmáticos. Como puede observarse en la tabla 5.1, la interacción disipativa se ha diseñado de tal manera que el sistema consuma en cada contacto punta-muestra una cantidad de energía:

$$E_{dis} = \frac{F_{cap}^0 D_c}{2} = \frac{10nN \times 2nm}{2} = 10^{-17} J(62,5eV) \quad (5.16)$$

Oscilando la palanca a una frecuencia $\nu = 100kHz$, se esperaría que el sistema disipase una cantidad de potencia por contacto igual a $1pW$. Esto ciertamente ocurre en el régimen repulsivo (puntos z_2 a z_3 y z_3 a z_4), mientras que en el régimen atractivo, la potencia disipada es una fracción de esta cantidad (puntos z_1 a z_2 y z_4 a z_1). La cuestión es porqué el sistema encuentra accesibles estados de potencia intermedia cuando ni siquiera están definidos por la propia interacción.

5.2.1. Amplitud y Amplitud Libre

En la figura 5.5 se han representado curvas de amplitud, fase y potencia obtenidas de experimentos simulados, para distintos valores de A_0 . El cambio de amplitud libre se hace a través del valor de F_{exc}^0 . Esto experimentalmente se hace variando el valor nominal del voltaje con el que se excita la palanca. Pretendemos con esto observar la relación entre la amplitud libre y el valor de P_{dis} .

Lo que muestra esta figura es que distintos valores de A_0 dan lugar a distintas curvas de potencia disipada. Recordemos que tanto en la gráfica mostrada en la figura 5.4 como en todas las que se muestran en 5.5 la cantidad de energía disipada por contacto E_{dis} es la misma ($10^{-17} J$). Y sin embargo los esquemas de potencia disipada a los que dan lugar son distintas. En el régimen repulsivo, la potencia disipada se relaciona con el valor de E_{dis} a través de la expresión 5.7. Por el contrario, en el régimen atractivo, el valor de la potencia disipada es una función tanto de la amplitud como de la amplitud libre. Esto nos conduce a pensar que la relación 5.7 no es en absoluto la manera correcta de traducir P_{dis} en la energía disipada por contacto. En el mejor de los casos es una relación incompleta.

El objetivo último de este estudio es aprender a traducir la potencia disipada en la energía disipada que la origina. Estos resultados preliminares indican que incluso una interacción tan sencilla como la propuesta en este experimento, F_{dis} , da lugar a un esquema de disipación sumamente complejo. De forma que no parece haber una relación unívoca entre potencia y energía disipada.

5.2.2. Constante de Fuerza y Factor de Calidad

Dado que ya hemos comprobado que al variar la amplitud libre modifica la potencia disipada para la misma interacción disipativa, vamos ahora a estudiar el efecto que tiene variar la constante de fuerza de la palanca k y el factor de calidad Q . Los resultados de los diferentes experimentos numéricos

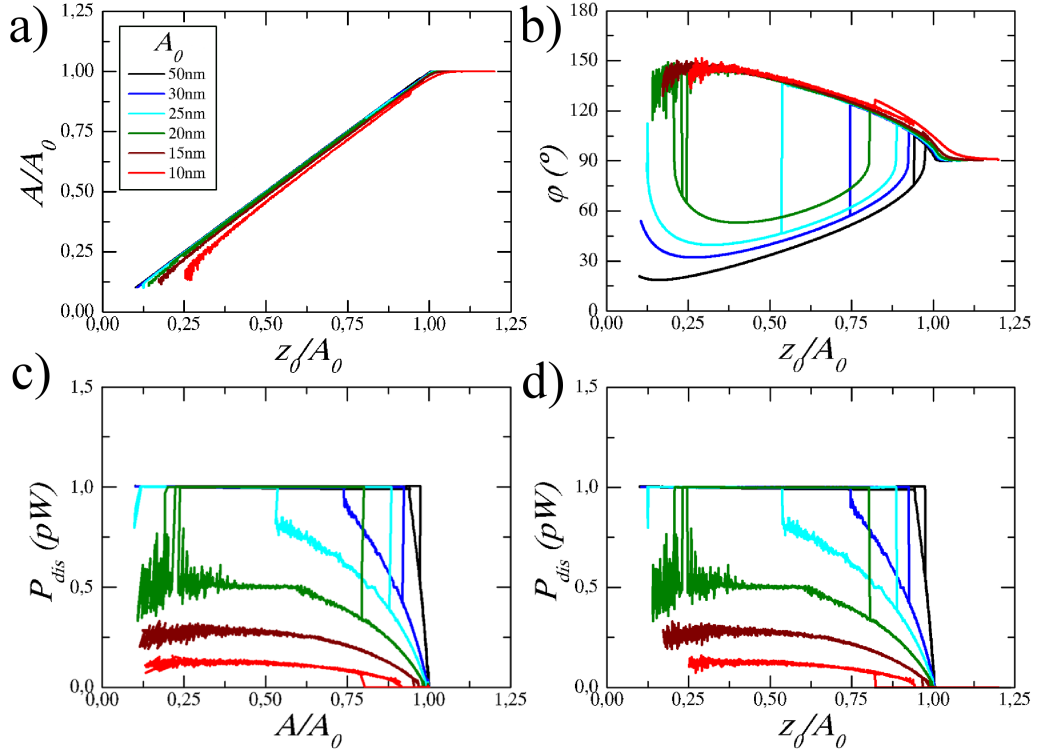


Figura 5.5: a) Amplitud, b) fase, c) potencia disipada frente a amplitud y d) frente a z_0 en curvas de aproximación para varias amplitudes libres diferentes. Se observa que cambiando A_0 se traslada el punto z_0/A_0 en que tiene lugar el paso del RA al RR y por lo tanto el punto en el que la disipación pasa a ser máxima y constante. Los valores empleados en esta simulación son los que aparecen en la tabla 5.1.

utilizando diferentes valores de k (dejando el resto de parámetros del sistema constantes) se muestran en la figura 5.6 y para las variaciones del factor de calidad Q en la figura 5.7. En ambas figuras se muestra el valor de la fase, que nos ayuda a hacer las lecturas de potencia: cuando $\phi < \pi/2$, la potencia disipada es máxima y constante ($1pW$) y cuando $\phi > \pi/2$, el valor de la potencia toma valores intermedios ($0 < P_{dis} < 1pW$). De nuevo se hace manifiesta la intensa correlación que se da entre el comportamiento de la potencia disipada y la biestabilidad.

Se observa que la potencia disipada depende estrechamente de los valores de k y Q . Cuando el muelle es blando, la palanca ni siquiera alcanza el régimen repulsivo. En estos casos, la disipación está por debajo del $1pW$ predicho por el modelo. Al aumentar la dureza se facilita el acceso de la palanca al régimen repulsivo. En este caso, la potencia disipada satura y se hace constante e igual a $1pW$. Para el factor de calidad ocurre que, cuanto mayor es el valor de Q , menos probable es entrar en el RR y viceversa.

Y de nuevo nos hacemos la misma pregunta: ¿Porqué una sola interacción disipativa, que no depende explícitamente de estas cantidades, da lugar a un

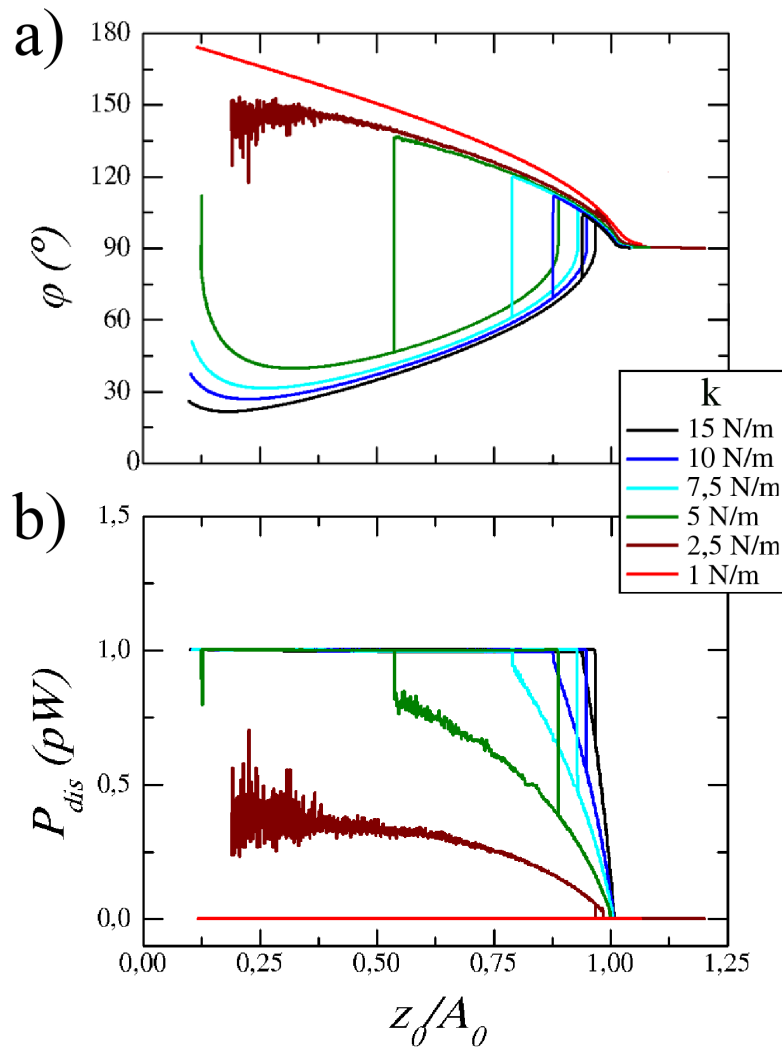


Figura 5.6: a) Fase y b) potencia disipada frente a la distancia normalizada obtenida mediante experimentos numéricos para varios valores de constante de fuerza k . Los valores empleados en este cálculo son los que aparecen en la tabla 5.1 con la amplitud libre fija a $A_0 = 25nm$.

patrón de disipación tan rico y tan altamente sensible a las propiedades de la palanca?. P_{dis} está solamente relacionada con las pérdidas del sustrato, así que ¿cómo es posible que las propiedades de la palanca participen tan activamente en el patrón disipativo?

5.2.3. F_{cap}^0 y D_c

Por último, vamos a estudiar el efecto que tiene sobre la potencia disipada el valor concreto de los parámetros que constituyen la interacción disipativa, F_{cap}^0 y D_c (ver fig. 5.8). En todos los casos que se presentan se han tomado

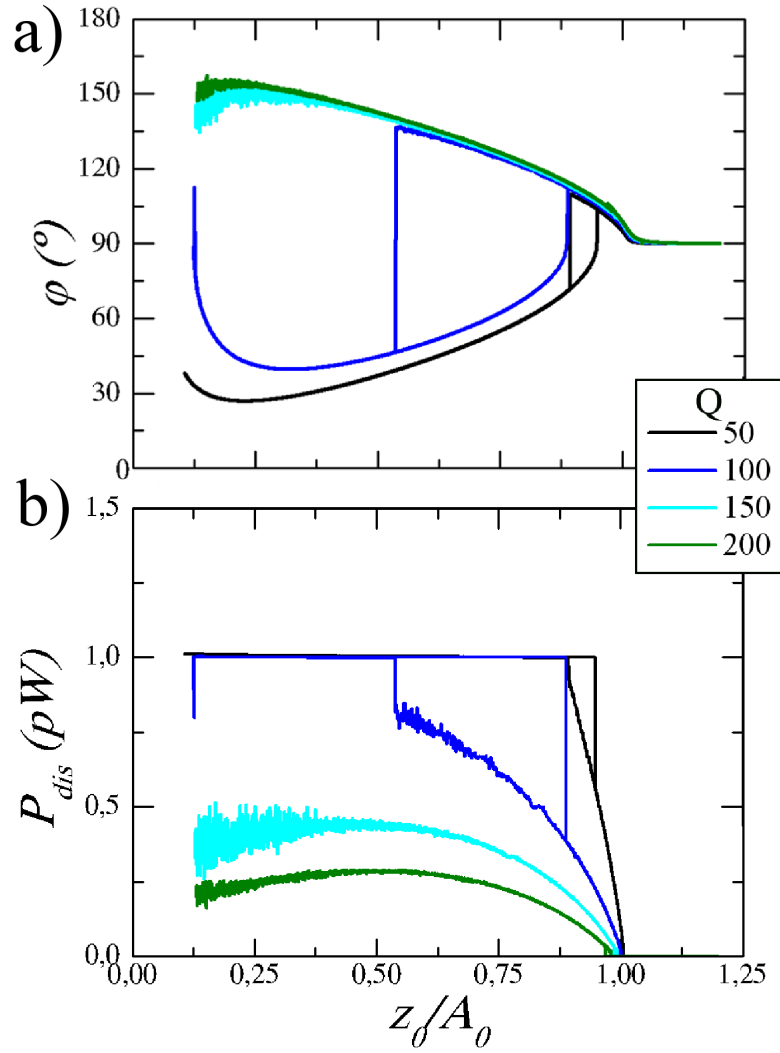


Figura 5.7: a) Fase y b) potencia disipada frente a la distancia normalizada obtenida mediante experimentos numéricos para varios valores de factor de calidad Q . Los valores empleados en este cálculo son los que aparecen en la tabla 5.1 con la amplitud libre fija a $A_0 = 25nm$.

los valores de fuerza y distancia de tal manera que la cantidad de energía disipada se conserve. Así, fijando F_{cap}^0 , se toma D_c de tal manera que:

$$D_c = \frac{2E_{dis}}{F_{cap}^0} \quad (5.17)$$

con $E_{dis} = 10^{-17}J$. Se observa una vez más que la potencia disipada es también sensible al cómo esté construido el valor de E_{dis} y no solo a su valor neto. Cuanto menor es el valor de D_c y por tanto mayor es el valor de F_{dis} más tiempo permanece el sistema en el RA al acercarnos y antes vuelve a él

al alejarnos. Esto nos conduce a que la potencia disipada no solo es sensible al valor de E_{dis} sino a los valores particulares de F_{cap}^0 y D_c .

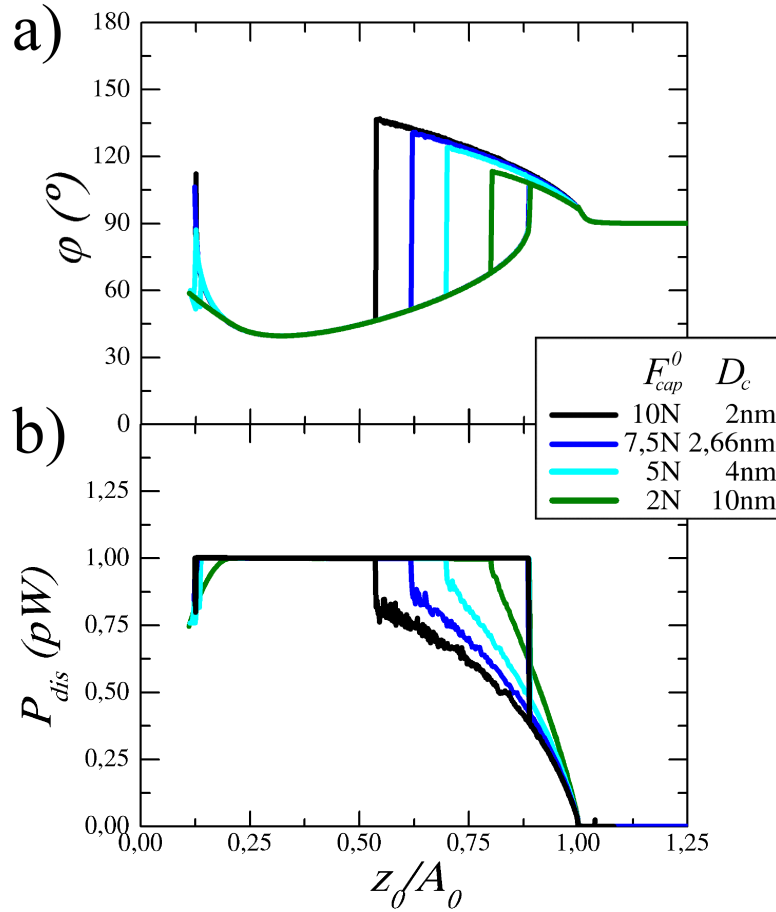


Figura 5.8: a) Fase y b) potencia disipada frente a la distancia normalizada obtenida mediante experimentos numéricos para varios valores de F_{cap}^0 y D_c que guardan una relación tal que la energía disipada E_{dis} por la interacción de contacto es constante e igual en todos los casos y de valor $10^{-17} J$. Los valores empleados en este cálculo son los que aparecen en la tabla 5.1 con la amplitud libre fija a $A_0 = 25nm$.

Los resultados muestran de nuevo que la potencia disipada no parece ser proporcional a la energía disipada por contacto a través del periodo de oscilación (5.7). Ésta, por el contrario, depende explícitamente de la amplitud de oscilación, la amplitud libre, la constante de fuerza, y en resumen, de cada pequeño detalle del sistema. Tan solo en el régimen repulsivo la potencia disipada es idénticamente igual a la energía disipada por contacto dividida por el periodo de oscilación. En el RA por el contrario y en vista de la gráfica 5.8, P_{dis} muestra no ser siquiera función de E_{dis} . En la figura 5.9 hemos representado el resultado del mismo experimento numérico con una

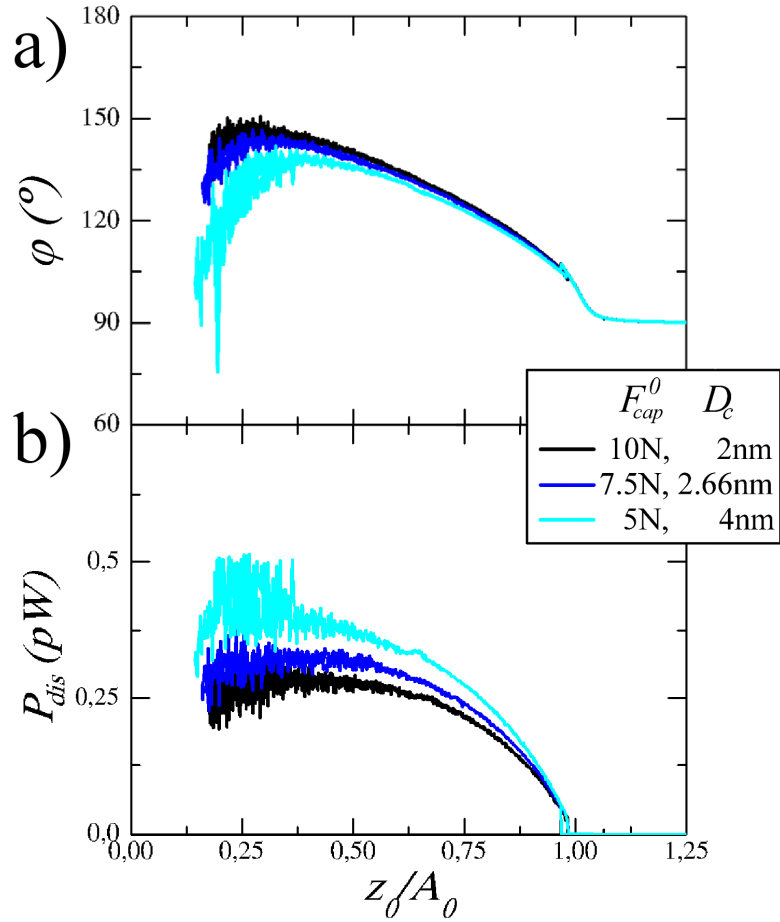


Figura 5.9: a) Fase y b) potencia disipada frente a la distancia normalizada obtenida mediante experimentos numéricos para varios valores de F_{cap}^0 y D_c . Los valores empleados en este cálculo son los que aparecen en la tabla 5.1 con la amplitud libre fija a $A_0 = 15nm$.

amplitud libre menor: de $15nm$. Para esta amplitud libre ni siquiera se llega a alcanzar ni el régimen repulsivo ni el valor de disipación máxima.

En el capítulo siguiente estudiaremos y analizaremos las causas de este comportamiento.

5.3. Régimen de Trabajo y Disipación

Hemos observado en cada experimento numérico realizado que en el régimen repulsivo la potencia disipada es máxima. Y que coincide con el valor de la energía disipada por contacto entre el periodo de oscilación:

$$P_{dis}^{max} = \frac{E_{dis}}{T} \quad (5.18)$$

Todas las simulaciones realizadas muestran que el valor de la potencia disipada en el régimen atractivo es menor que P_{dis}^{max} . En el caso particular de nuestro modelo de fuerza capilar, donde E_{dis} no es función de A o z_0 , la potencia disipada con z_0 es constante en el régimen repulsivo. También mencionamos cuando describimos el sustrato (sección 5.1.3) que tanto la interacción repulsiva (F_{DMT}) como la fuerza disipativa (F_{dis}) se activan a la misma distancia punta muestra a_0 . Nos preguntamos ahora si esto tiene relación con el hecho de que en el régimen repulsivo la disipación sea máxima y en el régimen atractivo, como hemos visto hasta ahora, la potencia disipada siempre sea estrictamente menor que la potencia máxima:

$$\begin{aligned} P_{dis} &= P_{dis}^{max} && \text{en el RR} \\ P_{dis} &< P_{dis}^{max} && \text{en el RA} \end{aligned} \quad (5.19)$$

¿Puede ocurrir por ejemplo que la potencia disipada sea máxima cuando el sistema se encuentra aun en el régimen atractivo? Para comprobarlo hemos hecho un experimento en el que la fuerza de van der Waals satura en $z + z_0 = a_0$, la interacción repulsiva se activa en ese mismo punto, pero el menisco aparece a una distancia tres veces mayor ($z + z_0 = 3a_0$).

En estas condiciones, F_{dis} actúa de la siguiente manera: la punta se acerca al sustrato y cuando la distancia con la muestra alcanza el valor $3a_0$ aparece el menisco. Esto ocurre cuando la velocidad es aún negativa. La punta continua acercándose hasta alcanzar el valor a_0 . Para este intervalo, $3a_0 > z + z_0 > a_0$ F_{dis} es distinta de cero. Si la punta sigue bajando, indentará el sustrato. En nuestro modelo capilar, cuando esto ocurre, (para $z + z_0 < a_0$), la fuerza desaparece (ver sección 4.8). Ahora la velocidad de la punta se hace positiva. F_{dis} continua siendo nula hasta que la distancia $z + z_0$ vuelve a ser mayor que a_0 . El menisco se estira ahora hasta que $z + z_0 = D_c$. Calcularemos en detalle la pérdida de energía ayudados por el esquema de la figura 5.10.

Definimos el valor de E_{dis}^{ij} para cada intervalo como:

$$E_{dis}^{ij} = \int_{z_j}^{z_i} F_{dis}(z) dz \quad (5.20)$$

De este modo los superíndices i y j hacen referencia a los z_i y z_j en la figura 5.10. En el primer tramo, $E_{dis}^{21} = 0$ porque F_{dis} es nula ya que la velocidad es negativa y aún no se ha alcanzado el punto de nucleación $z + z_0 = 3a_0$. En el segundo tramo $E_{dis}^{32} \neq 0$ ya que el menisco nuclea a una distancia $3a_0$ como ya se ha dicho. Por debajo de a_0 , la fuerza vuelve a anularse de manera que $E_{dis}^{43} = E_{dis}^{54} = 0$. En el tramo siguiente tenemos que $E_{dis}^{65} = -E_{dis}^{32}$. Y finalmente, en el último tramo, el consumo de energía (E_{dis}^{76}) es también distinto de cero. En el balance final resulta que:

$$E_{dis} = \sum E_{dis}^{ij} = E_{dis}^{76} \quad (5.21)$$

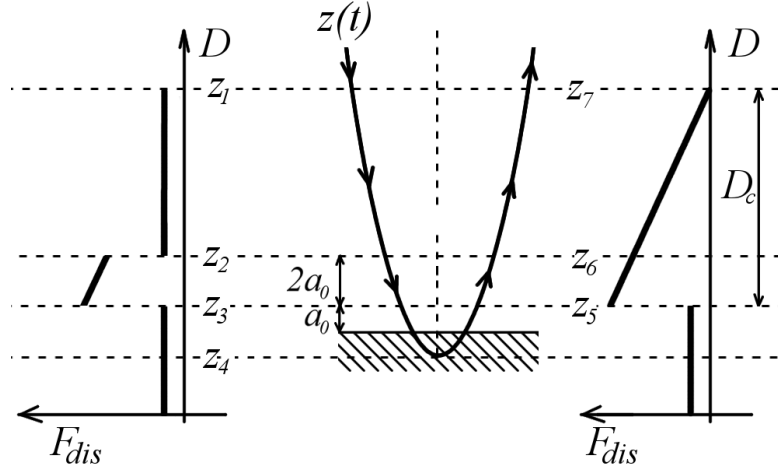


Figura 5.10: En este esquema se han indicado siete posiciones importantes de la trayectoria $z(t)$ de la punta relativas a la fuerza disipativa que facilitan la comprensión del cálculo de energía disipada.

De esta manera:

$$E_{dis} = \frac{F_{cap}^0 (D_c - 2a_0)}{2} \quad (5.22)$$

Vemos por tanto que la aparición del menisco antes del contacto con el sustrato modifica el valor de las pérdidas con una pequeña corrección en la distancia.

Hemos realizado a continuación un experimento de aproximación cuyo resultado se muestra en la figura 5.11. En ella hemos representado la fase (en rojo y a la izquierda) y la potencia disipada (en negro y a la derecha). Vemos cómo antes de que el sistema entre en el régimen repulsivo, la disipación alcanza el valor máximo P_{dis}^{max} . Existe un conjunto de valores z_0/A_0 para los que el sistema se encuentra en el régimen atractivo y sin embargo el valor de P_{dis} es igual a P_{dis}^{max} .

Por tanto, la fuerte correlación que hemos observado entre la potencia disipada y el régimen de trabajo, es solo circunstancial y está relacionado con el punto de activación de cada interacción. Vemos que si permitimos a nuestra IDC activarse antes de que perciba la interacción repulsiva, la potencia disipada puede hacerse máxima aún cuando el sistema se encuentra en el régimen atractivo. Por lo tanto, el que la disipación alcance el valor P_{dis}^{max} no está tanto relacionado con el fenómeno de la biestabilidad como con la distancia a la que se activan las distintas interacciones del sustrato. En consecuencia la relación 5.19 debería escribirse como:

$$\begin{aligned} P_{dis} &= P_{dis}^{max} && \text{en el RR} \\ P_{dis} &\leq P_{dis}^{max} && \text{en el RA} \end{aligned} \quad (5.23)$$

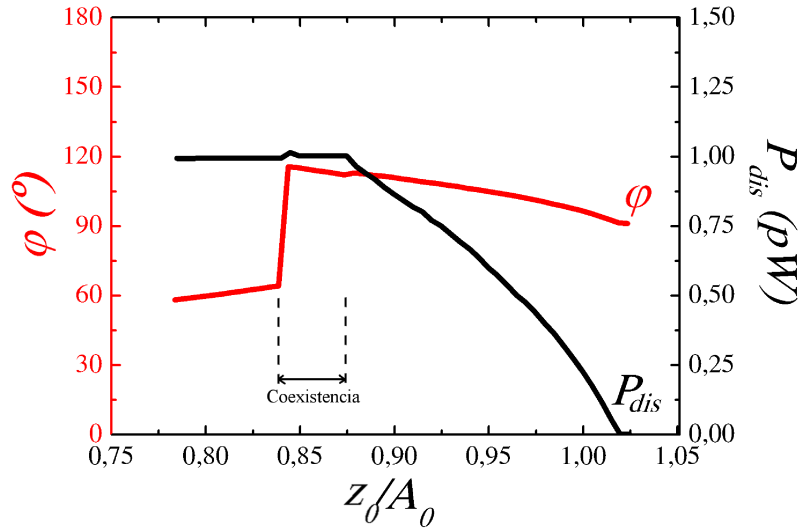


Figura 5.11: Fase y potencia disipada frente a la distancia normalizada. Antes de que el sistema alcance el RR (y la fase caiga a valores menores de $\pi/2$, la disipación alcanza el máximo ($P_{dis}^{max} \approx 1pW$). Se ha marcado con dos líneas de puntos la zona de coexistencia. Para este cálculo se han empleado los valores de la tabla 5.1 con una amplitud libre de $35nm$.

5.4. Contraste de Hidrofobicidad

Nuestro estudio nos ha revelado que en el régimen repulsivo, la potencia disipada es directamente proporcional a la energía disipada por contacto, cumpliéndose así la relación (5.7). Esto indica que en este régimen, y en presencia de fuerzas capilares, la potencia disipada está relacionada directamente con la hidrofobicidad del sustrato.

Para todas las simulaciones que se han realizado hasta ahora se ha linealizado la fuerza disipativa calculada con el modelo capilar. De la simulación se han tomado los valores de F_{cap}^0 y D_c y se han introducido en la expresión 5.11. Dado que tanto la fuerza de adhesión disipativa como la longitud D_c dependen en buena aproximación de la suma de los cosenos de los ángulos de contacto, podemos concluir que la potencia disipada en el régimen repulsivo debería ser:

$$P_{dis} = \frac{E_{dis}}{T} \approx \frac{E_{cap}}{T} (\cos \theta_1 + \cos \theta_2)^2 \quad (5.24)$$

En el caso del modelo de Israelachvili:

$$E_{cap} = \frac{\pi R_t \gamma^2 m_w}{\rho_w R_g T \log(1/H)} \quad (5.25)$$

En nuestro modelo el valor de E_{cap} debe calcularse numéricamente.

Antes, en este manuscrito, se ha explicado la dificultad que entraña obtener información de los ángulos de contacto midiendo la fuerza de adhesión. Nuestra hipótesis es que la fuerza de adhesión debe estar compuesta al menos por dos términos en caso de que punta y muestra estén unidas por un menisco. La primera es la fuerza capilar en el contacto F_{cap}^0 . La segunda es la fuerza de adhesión entre punta y sustrato que anteriormente hemos denominado adhesión “seca” F_{adh}^s . El problema es que no es fácil, en una medida de fuerza de adhesión separar ambas cantidades.

Sin embargo podemos aprovechar el hecho de que la fuerza de adhesión capilar tiene histéresis y por lo tanto genera pérdidas en la palanca oscilante. En este caso, la medida de potencia disipada en el régimen repulsivo solo es función de F_{dis} y no del resto de interacciones. Por ello, P_{dis} filtra de forma natural la fuerza capilar y nos permite acceder al valor de los ángulos de contacto.

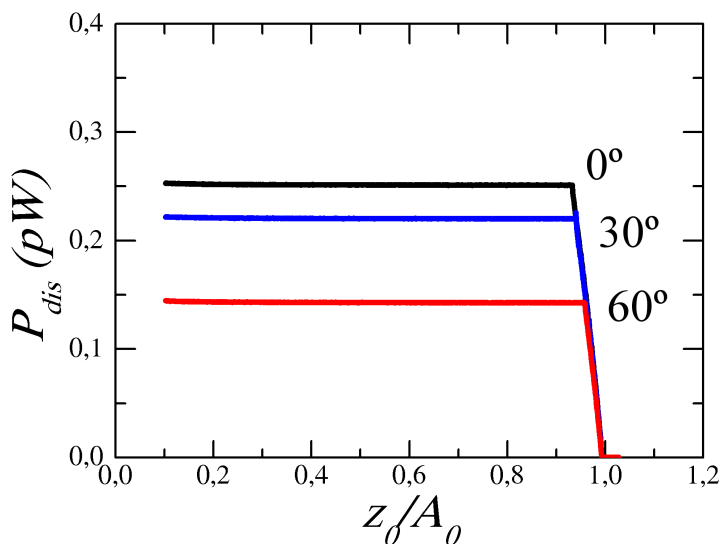


Figura 5.12: Potencia disipada frente a z_0 para varios valores del ángulo de contacto del sustrato: 0 , 30° y 60° . El cálculo se ha realizado para una amplitud libre de $35nm$, una punta de radio $R_t = 20nm$ y una humedad del 50%. Cuanto mayor es el ángulo de contacto, menores son los valores de F_{cap}^0 y D_c y por lo tanto, menor la potencia disipada en el proceso de elongación y ruptura del menisco.

En la figura 5.12 hemos representado la potencia disipada frente al valor de z_0 para tres ángulos de contacto distintos. Como esperábamos, en el régimen repulsivo, el valor de la potencia disipada disminuye al aumentar el valor del ángulo de contacto θ_2 . En la figura 5.13 hemos representado la potencia disipada calculada numéricamente en función del θ_2 . En línea continua se ha representado la función $E_{cap} (1 + \cos \theta_2)^2$. En efecto se observa una alta

correlación entre esta función y el resultado numérico.

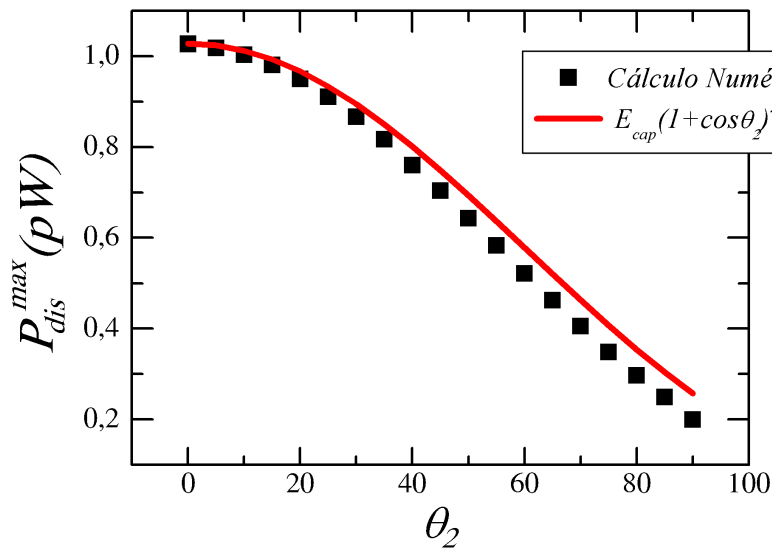


Figura 5.13: Potencia disipada frente al ángulo de contacto menisco-sustrato θ_2 (con puntos). En línea continua hemos representado la función $E_{cap}(1 + \cos \theta_2)^2$. Se observa un acuerdo muy satisfactorio. En este cálculo hemos tomado como E_{cap} el valor máximo de energía disipada en el cálculo numérico.

En estas condiciones:

1. Encontrándose el sistema en el régimen de oscilación repulsivo.
2. Asumiendo que el ángulo de contacto entre menisco y punta (θ_1) es constante a lo largo del experimento.
3. Que la humedad y la temperatura a la que se realiza el experimento es constante y suficiente para dar lugar a la condensación de meniscos entre punta y muestra.
4. Que la fuente más significativa de pérdidas en nuestro experimento sean las fuerzas capilares.
5. Y dado que el resto de cantidades de que depende P_{dis} son constantes.

Entonces, la medida de potencia disipada es una medida de θ_2 y por lo tanto una medida de la hidrofobicidad del sustrato [77].

5.5. I.D.C. no capilares.

Al comienzo de este capítulo hablamos de las interacciones disipativas de contacto y para las simulaciones numéricas que hemos ejecutado elegimos

una en concreto: la interacción capilar. Dijimos también que esta interacción es suficientemente sencilla como para ser un ejemplo genérico de IDC.

Colton *et ál.* analizando los procesos de adhesión entre una punta de níquel y un sustrato de oro, encontraron que el sustrato se deformaba tras el contacto para formar un “menisco” sólido [113]. Las fuerzas que encontraron experimentalmente pueden considerarse, en un rango amplio, lineales (ver figura 5.14). Este comportamiento es propio de una interacción disipativa de contacto y circunstancialmente además, funcionalmente es similar a nuestro modelo de fuerza capilar.

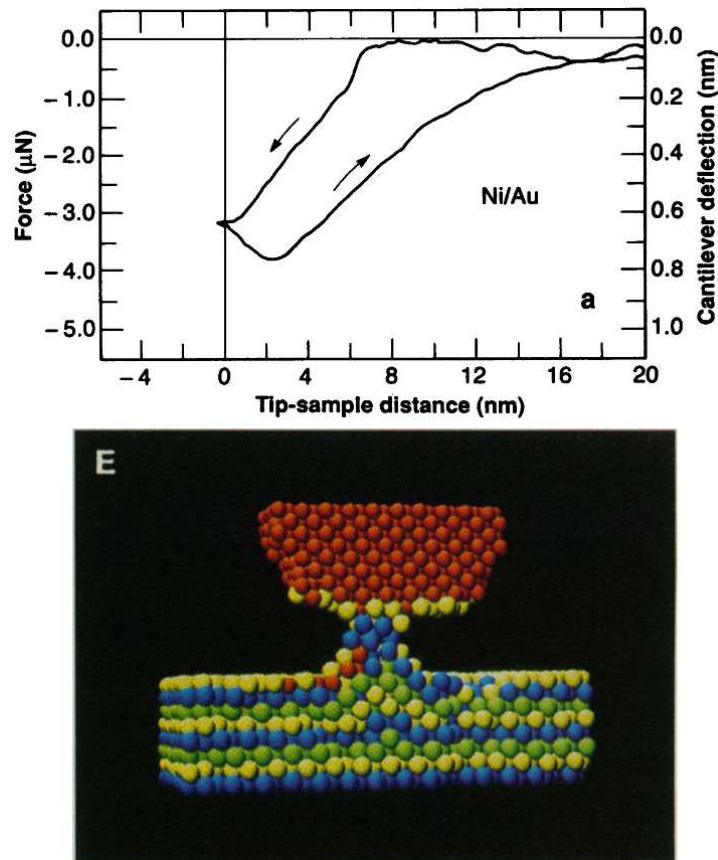


Figura 5.14: En la figura superior, resultados experimentales de fuerza frente a distancia. Cuando la palanca se aproxima al sustrato y para una distancia de 6nm se produce el salto al contacto. En la retirada, se revela la fuerza que ejerce el menisco con la distancia entre los 2 y los 16nm. En este experimento es utilizado una palanca con constante de fuerza de 5000N/m . En la figura inferior, representación de la simulación numérica del experimento. En la retirada y tras el contacto, el sustrato se deforma para formar un menisco de oro. Figura recogida de [113]

A lo largo de este capítulo hemos mostrado la huella que las interacciones disipativas de contacto imprimen sobre las curvas de potencia disipada: en el

régimen repulsivo estas fuerzas dan lugar a una disipación constante mientras que en el régimen atractivo, esta disipación depende de A , A_0 , k , Q y de los valores particulares que componen la IDC. En conjunto con el grupo de investigación de Mónica Luna, en 2008 se ejecutó un experimento tratando de revelar este patrón de conducta.

Se realizó la medida de potencia disipada frente a la amplitud en diferentes experimentos de aproximación para distintas amplitudes libres sobre una muestra de mica [114]. Para cada amplitud libre, se recogieron los valores de amplitud y fase y se calculó el valor de la potencia disipada con el algoritmo de Cleveland. Los resultados experimentales de fase y potencia se muestra en la figura 5.15a y b. Junto a ellos se muestra el resultado de nuestro modelo numérico (fig. 5.15c y d). En ambos casos se ha representado únicamente la curva de aproximación y no la de alejamiento.

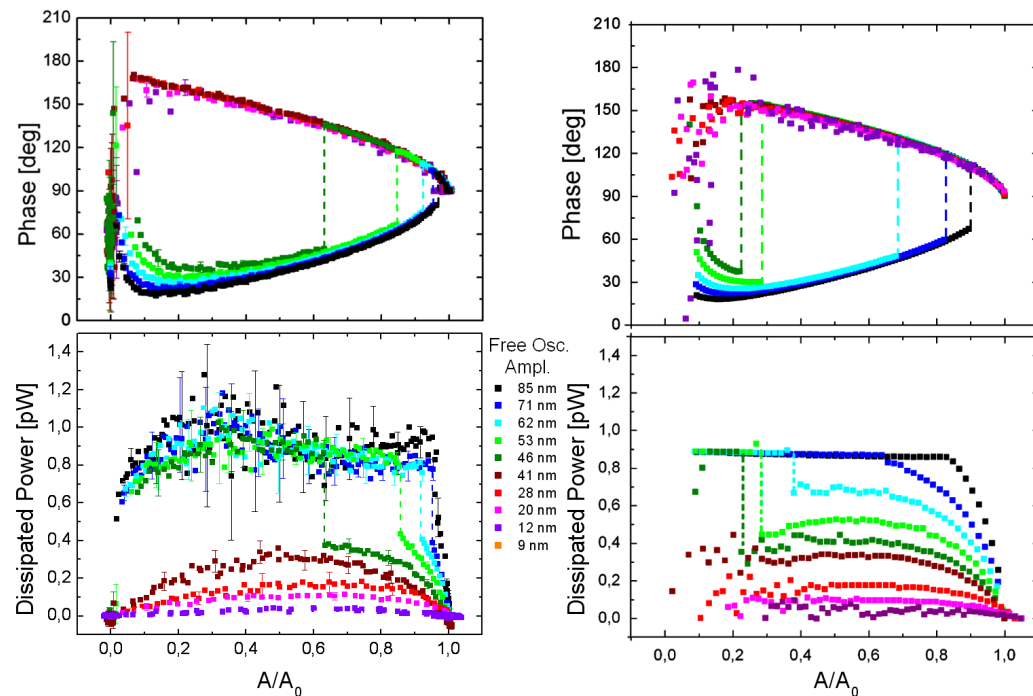


Figura 5.15: a) Fase y b) potencia disipada obtenida experimentalmente. c) Fase y potencia disipada d) calculada numéricamente. Como se predijo en capítulos anteriores, distintos valores de A_0 dan lugar a distintas curvas de P_{dis} que terminan saturando a un valor casi constante. En este caso ese valor es de $P_{dis} = (0,9 \pm 0,2)pW$. Adaptado del artículo [114].

Se muestra asimismo en la figura 5.16, el resultado experimental para la amplitud donde se observa la alta linealidad que existe entre z_0 y A . Se observa también en estas curvas el punto de cambio del RA al RR como leves discontinuidades en las curvas.

El cálculo numérico con que comparamos consiste en una simulación del

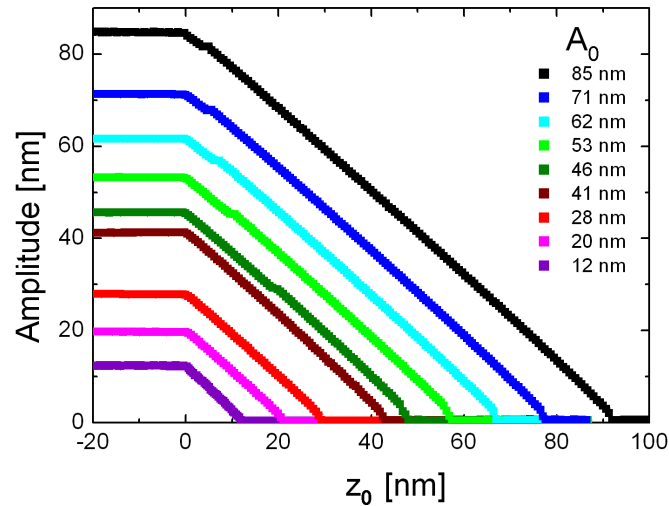


Figura 5.16: Amplitud frente a distancia z_0 para varios valores de la amplitud libre. Se observa una alta linealidad entre ambas cantidades. Figura cortesía de M. Koeber, M. Fuss, M. Luna y F. Briones.

experimento de aproximación sobre un sustrato cuya fuente de disipación es una CDI que funcionalmente se corresponde con una interacción capilar (ecuación 5.11). Los datos precisos de experimento y cálculo numérico pueden verse en la publicación. Salvo por la reproducción del punto en que el sistema salta del RA al RR, el acuerdo es muy bueno. Si bien en el caso del experimento, la potencia disipada en el régimen repulsivo no es estrictamente constante, si parece saturar a un cierto valor límite. Independientemente del valor de A_0 , por encima de $A_0 = 41\text{nm}$, en el régimen repulsivo, todas las curvas alcanzan un valor de $P_{dis} = 0,9 \pm 0,2\text{pW}$.

En este caso particular desconocemos el origen de la interacción disipativa en el experimento pero el comportamiento de la potencia disipada se corresponde con el que produce una IDC similar al que hemos estudiado en este manuscrito. Parece improbable que se trate de una interacción capilar ya que aunque el experimento se realizó sobre una muestra de mica (que resulta ser muy hidrófila) la humedad se mantenía constante y en un valor muy bajo ($H = 2 \pm 0,5\%$). En el mejor de los casos podría aceptarse que hubiese agua sobre la muestra y fuese este agua la que jugase el papel de la IDC.

5.6. Conclusiones

- La potencia disipada medida frente a la amplitud en presencia de una IDC da lugar a dos señales bien diferenciadas. La primera de ellas está estrechamente relacionada con la cantidad de energía perdida por contacto a través del periodo de oscilación de la palanca. La

segunda, por el contrario, no parece ser solo una medida de las pérdidas por contacto (E_{dis}) sino más bien una mezcla de los detalles de la interacción que genera las pérdidas (F_{cap}^0 y D_c) y las propiedades del oscilador (A , A_0 , k , Q).

- Resultados preliminares han mostrado que los dos regímenes de disipación están ligados al fenómeno de biestabilidad. En el régimen repulsivo, P_{dis} es máxima y constante pues solo depende de la energía disipada por contacto. En el régimen atractivo, la potencia disipada se hace función no solo de las propiedades de F_{dis} sino también de las características estáticas y dinámicas de la oscilación.
- Se ha comprobado cómo en caso de que las distancias de activación de la fuerza disipativa y la fuerza repulsiva sean distintas, los regímenes de disipación y de oscilación dejan de estar relacionados. Sin embargo, dado que nuestro modelo de capilaridad indica que estas distancias son iguales, la relación entre ambos regímenes se cumple de forma estricta.
- Finalmente hemos mostrado cómo el hecho de que la capilaridad esté dirigida por una interacción disipativa nos permite emplear la medida de disipación en el régimen repulsivo como una medida de la hidrofobicidad del sustrato. La potencia disipada muestra ser una función de la suma de los cosenos de los ángulos de contacto al cuadrado en una aproximación excelente.

Capítulo 6

Pulsación Disipativa

Tortura a los números y conseguirás que confiesen cualquier cosa.

Greg Easterbrook

En el capítulo anterior se ha simulado la medida de potencia disipada cuando el origen de las pérdidas se encuentra en una interacción disipativa de contacto. Los resultados numéricos muestran dos regímenes de disipación que coinciden con los regímenes de biestabilidad. En el primero de ellos, que se da en el régimen repulsivo ($\phi < 90^\circ$), la potencia disipada se puede traducir directamente en energía disipada por contacto a través del periodo de oscilación. Esto nos permite acceder a E_{dis} y de ahí a propiedades del sustrato (como por ejemplo los ángulos de contacto).

Por el contrario, en el régimen atractivo ($\phi > 90^\circ$), la potencia disipada se comporta de un modo complejo. Su relación con la energía disipada por contacto se desdibuja y se observa cómo la señal de potencia disipada depende en este régimen de las propiedades de la palanca. Esto dificulta la traducción entre potencia y energía y por tanto impide, la extracción de información relevante acerca de las características del sustrato.

En este capítulo se analizará en detalle este comportamiento, sus cualidades y finalmente se revelará la función que gobierna la potencia disipada en este régimen.

6.1. Trayectoria y Disipación

En el capítulo anterior hemos visto como lo que creíamos una interacción disipativa sencilla, da en realidad lugar a un patrón de potencia disipada muy amplio y diverso. Resulta ésta depender de variables que no esperábamos como la constante de fuerza de la palanca o la amplitud libre de oscilación.

Para comprender este comportamiento es necesario observar en detalle el movimiento de la palanca en su interacción con la fuerza no conservativa

F_{dis} . Para ello se ha procedido como sigue. Se prepara un experimento de aproximación de la manera usual mientras se recoge información de amplitud, fase y potencia disipada. En un instante determinado por el valor de la potencia disipada, se frena el avance del sustrato y se recoge la trayectoria de la palanca, $z(t)$.

En particular observaremos cómo se comporta la trayectoria de la palanca para el experimento cuyos resultados representamos en la figura 5.4. En la figura 6.1 se ha representado la oscilación de la palanca para $z_0/A_0 \approx 0,98$. La amplitud de oscilación libre en este cálculo es de $25nm$. El resto de variables puede verse en la tabla 5.1. El valor de potencia disipada esperado es de $1pW$ dado que $F_{dis}^0 = 10nN$, $D_c = 2nm$ y $\nu = 100kHz$. Sin embargo, en la figura 5.4 podemos ver que para este valor de z_0/A_0 , la potencia disipada tiene un valor de aproximadamente $0,1pW$, es decir, una décima parte de lo esperado.

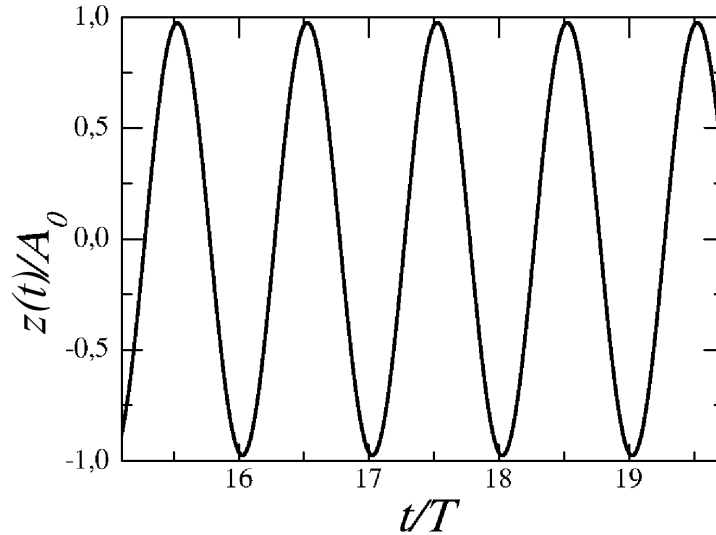


Figura 6.1: Trayectoria de la palanca para $z_0/A_0 = 0,98$ con $A_0 = 25nm$.

En el capítulo anterior, hemos llamado F_{cap}^0 a F_{dis}^0 pues la fuerza disipativa empleada ha sido siempre la fuerza capilar. En este capítulo queremos abundar en la idea de que estos resultados son generales y válidos para cualquier interacción disipativa de contacto. Por ello a partir de ahora hablaremos de F_{dis}^0 en lugar de F_{cap}^0 .

Aunque en la figura 6.1, la oscilación parece sinusoidal (y de hecho lo es, en buena aproximación), observemos los mínimos de esta curva, donde está teniendo lugar el contacto entre punta y sustrato. En la figura 6.2 se ha representado una ampliación de los mínimos de la oscilación correspondientes a la figura 6.1. Obsérvese que la figura 6.2 se han tomado 50 oscilaciones. La trayectoria de la palanca, dadas las dimensiones de la representación, aparece como líneas verticales. En esta misma figura se ha representado la posición del sustrato con una superficie rayada.

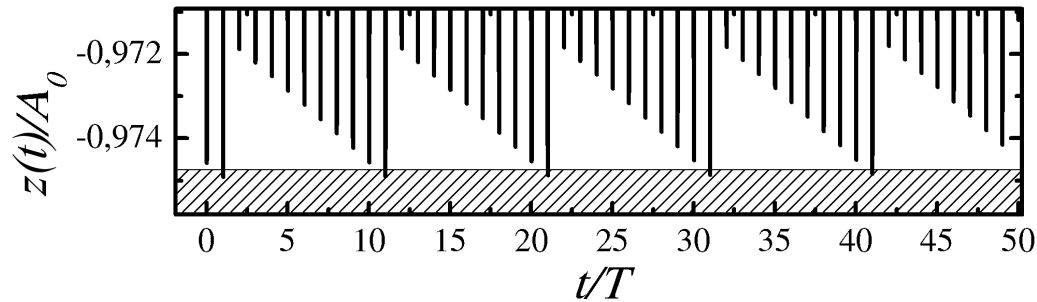


Figura 6.2: Trayectoria de la palanca: ampliación de los mínimos de la señal. La relación de aspecto es tal que las oscilaciones aparecen como líneas verticales. La curva muestra que la punta toca el sustrato una de cada diez oscilaciones.

Esta figura explica toda la fenomenología que hemos observado en el capítulo anterior. El sistema está disipando un décimo de la potencia prevista solo porque la punta está tocando solo una de cada diez oscilaciones. A esta activación intermitente de F_{dis} la hemos llamado pulsación disipativa.

En la figura 6.3 presentamos la curva de potencia disipada del capítulo anterior (fig. 5.4) pero esta vez solo la curva de aproximación. Hemos además pintado la trayectoria de la palanca para varios valores de potencia disipada. En particular para $P_{dis} = 0,25, 0,5, 0,75$ y $1pW$.

Se observa, como ya apuntábamos, que un valor de potencia disipada de $0,25pW$ es consecuencia de que la punta toca el sustrato una de cada cuatro oscilaciones. Recordemos que el valor esperado de la potencia es de $1pW$. En el caso de $P_{dis} = 0,5pW$, la punta toca el sustrato una de cada dos, en el caso de $P_{dis} = 0,75pW$, tres de cada cuatro y finalmente, en el caso de $P_{dis} = 1pW$, coincidiendo con la estadía del sistema en el régimen repulsivo, la punta toca el sustrato en cada oscilación.

6.2. Contacto Intermitente

Cuando definimos las interacciones disipativas de contacto destacábamos por un lado que deben presentar histéresis en la fuerza. Y como su nombre indica, la punta de la palanca debe alcanzar una cierta posición con respecto al sustrato para que se active la interacción. Un ejemplo común de una de estas interacciones es la fuerza capilar. Para que se forme el menisco de agua, la punta de la palanca debe tocar el sustrato (según el modelo presentado en el capítulo 3, en el que el menisco se forma para una distancia punta-muestra $D = 0$). Y por otro lado, dado que el menisco ejerce una fuerza distinta de cero sobre la punta cuando ésta se retira, existe una histéresis intrínseca en este proceso con respecto a la oscilación de la palanca.

Lo que se observa en las curvas de la sección anterior es que la pérdida de energía se traduce en una pérdida de amplitud. La fuerza periódica F_{exc}

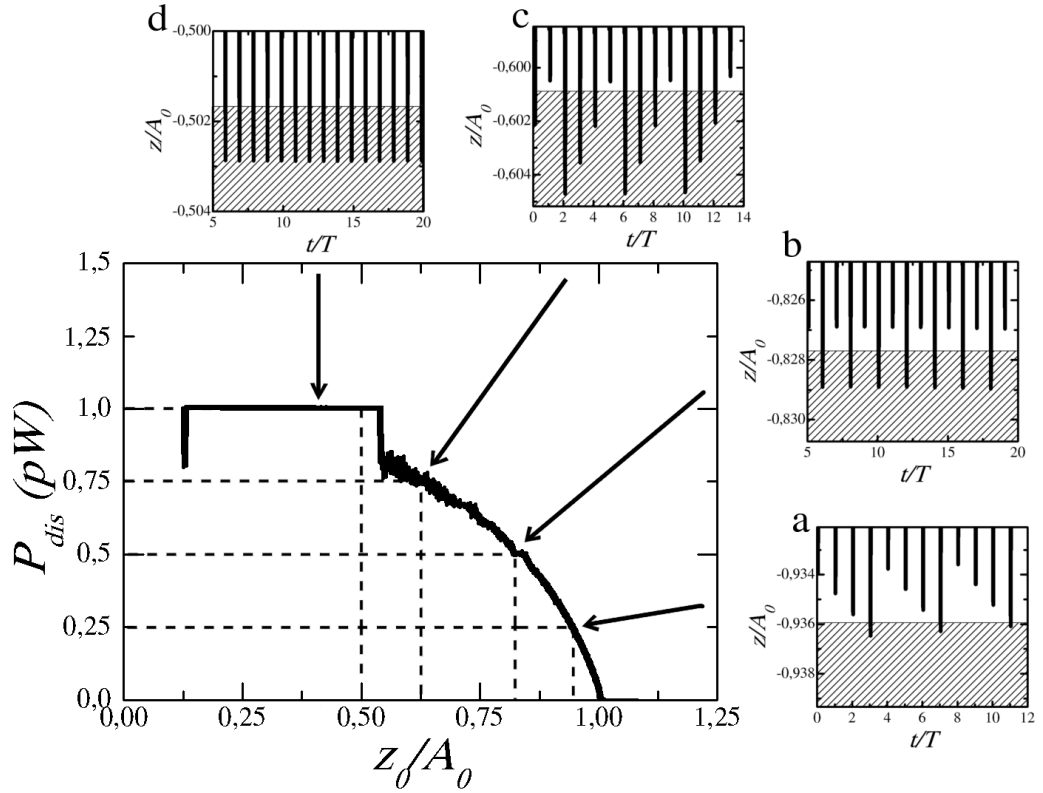


Figura 6.3: Valor de la potencia disipada para el experimento presentado en la figura 5.4. Solo se presentan la fase de aproximación de la palanca. Si se estudian los mínimos de la trayectoria para valores de $P_{dis} = 0,25, 0,5$ y $0,75$ se observa que la punta activa el proceso de disipación una de cada cuatro, una de cada dos y tres de cada cuatro oscilaciones. Para y $P_{dis} = 1pW$, la punta toca el sustrato en cada oscilación.

que excita la palanca inyecta energía de forma continua de manera que en algún tiempo posterior la amplitud vuelve a recuperarse. Si la transferencia de potencia del excitador a la palanca es suficiente, esta recuperación en la amplitud se produce en una oscilación. Así, la palanca tocará el sustrato y activará el proceso disipativo en cada oscilación. Esto es lo que ocurre en el régimen repulsivo y por tanto, en estas condiciones, la potencia puede traducirse en energía directamente a través de:

$$E_{dis} = TP_{dis} \quad (6.1)$$

En todas las simulaciones realizadas, en el régimen repulsivo la potencia disipada es constante y máxima. Por supuesto no se puede disipar más potencia que la que se consume en un contacto dividida por el periodo de oscilación. Dado que nuestro modelo propone una pérdida de energía que no depende de la dinámica del oscilador ($F_{dis}^0 D_c/2$), si la punta toca

el sustrato en cada periodo, la potencia disipada debe ser constante con el desplazamiento de la palanca z_0 .

En el régimen atractivo, por el contrario, la potencia que inyecta el excitador a la palanca no es suficiente como para que la recuperación de amplitud se produzca en una sola oscilación. En el sistema aparece una periodicidad extra que hemos llamado *periodo de pulsación* y que definimos como:

$$\tau = \frac{N}{n}T \quad (6.2)$$

donde n es el número de veces que la punta activa la interacción disipativa en N oscilaciones. Tomemos como ejemplo la figura 6.3. Para un valor de la disipación de $0,25pW$ (figura 6.3a), la punta activa la interacción disipativa una de cada cuatro oscilaciones, de manera que $\tau = 4T$. En efecto, en vista de las variaciones en amplitud, el sistema es periódico, no en T , sino en τ . Para un valor de la disipación de $0,75pW$ (figura 6.3c), F_{dis} se activa tres de cada cuatro oscilaciones. Así, en este caso $\tau = 4/3T$. Este nuevo periodo nos permite generalizar la relación 6.1 como:

$$E_{dis} = \tau P_{dis} \quad (6.3)$$

Por supuesto, esta redefinición de la relación entre potencia y energía disipada es válida tanto en el régimen atractivo como en el repulsivo (donde $\tau = T$). En nuestro experimento la pérdida de energía por contacto es siempre la misma y las variaciones de potencia disipada que se miden son producto del contacto intermitente entre punta y muestra.

Llamemos P_{dis}^{max} a la cantidad máxima de potencia que puede disipar el sistema que coincide con que la palanca active la interacción disipativa en cada oscilación, es decir:

$$P_{dis}^{max} = \frac{E_{dis}}{T} \quad (6.4)$$

En la figura 6.3 y para el régimen atractivo, observamos dos tipos de comportamiento. Cuando $P_{dis} < 0,5P_{dis}^{max}$ la palanca toca el sustrato y la pérdida de amplitud hace que en la siguiente oscilación no haya contacto (ver figuras 6.2 y 6.3a y b). La punta no contacta con el sustrato en $N - 1$ oscilaciones y durante ese tiempo la amplitud aumenta hasta producirse un nuevo contacto.

En cambio, cuando $P_{dis} > P_{dis}^{max}/2$ la pérdida de amplitud no es suficiente para que en la siguiente oscilación se pierda el contacto con el sustrato. Lo que ocurre entonces es que la interacción se activa a lo largo de una serie de contactos en los que la amplitud se reduce paulatinamente, hasta que la

palanca deja de tocar el sustrato (ver figura 6.3c). Por tanto se producen $N - 1$ contactos en N oscilaciones.

Hasta ahora, en las figuras que se han mostrado, se observa una periodicidad muy limpia donde τ puede definirse fácilmente contando las oscilaciones entre contactos sucesivos o bien entre ausencia de contactos sucesivos. Estos son casos especiales. En general no es posible definir τ en tiempos cortos y es necesario observar un gran número de oscilaciones para determinar su valor.

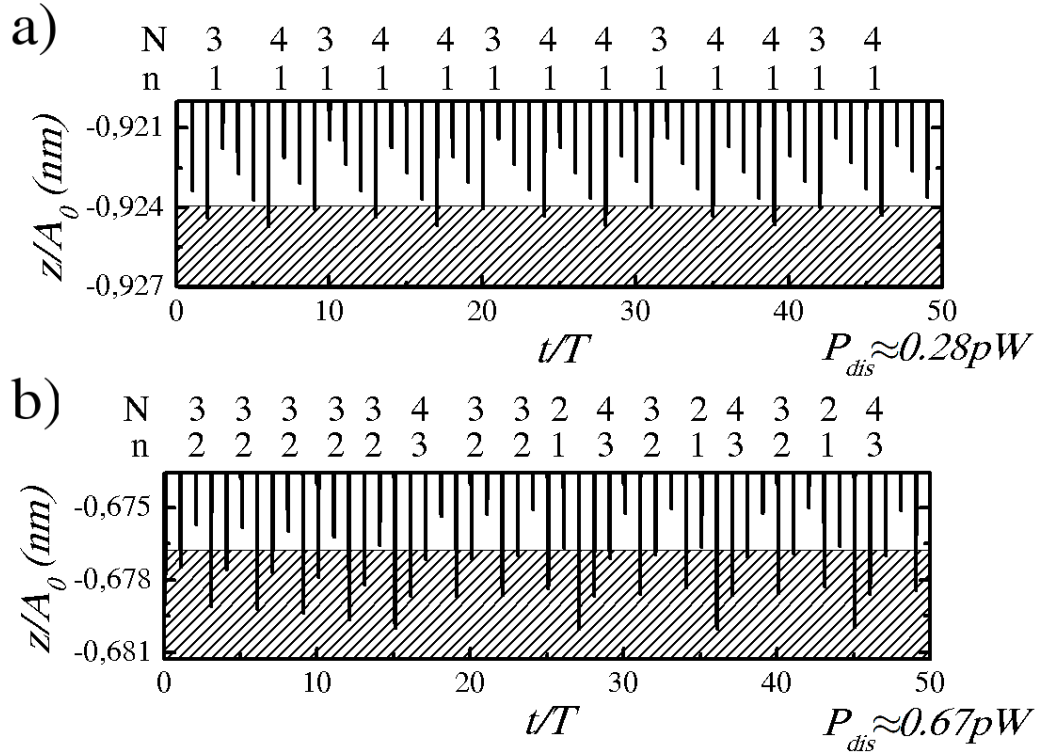


Figura 6.4: Trayectoria de la palanca en régimen de pulsación para dos valores de P_{dis} diferentes. Sobre cada gráfica se han indicado explícitamente los valores de n y N . En ambos casos se observa que la periodicidad, en caso de haberla, se produce a tiempos muy largos.

Véase por ejemplo la gráfica 6.4. Hemos representado los mínimos de la trayectoria para dos valores de la disipación cualquiera. La secuencia de contactos con el sustrato no tiene una periodicidad obvia (como sí la tienen las curvas de la figura 6.3). Para obtener un valor cercano al valor real de τ se han de contar un gran número de eventos disipativos. De este modo, para la figura 6.4a:

$$\frac{n}{N} \approx \frac{13}{47} \longrightarrow P_{dis} \approx 0,28 P_{dis}^{max} \quad (6.5)$$

Y para la figura 6.4b:

$$\frac{n}{N} \approx \frac{33}{49} \longrightarrow P_{dis} \approx 0,67P_{dis}^{max} \quad (6.6)$$

En vista de estos resultados no se puede decir que τ defina estrictamente la nueva periodicidad del sistema, como antes apuntábamos. En justicia se ha de reconocer que el sistema ya no es periódico. A pesar de esto, como hemos visto, se cumple que en tiempos largos, el sistema alcanza un cierto tipo de equilibrio en el que el promedio temporal de τ converge a un valor constante.

En la figura 6.3 se observa cómo a medida que se acercan palanca y sustrato, el valor de la potencia disipada aumenta de forma casi continua (y no escalonada) desde $P_{dis} = 0$ hasta $P_{dis} = P_{dis}^{max}$. Esto significa que τ disminuye asimismo de forma continua (o si se prefiere, el valor de N con respecto a n). Este fenómeno no tiene una explicación obvia.

Como conclusión preliminar podemos decir que, para una interacción disipativa de contacto, la potencia que se disipa, viene en general determinada por la dinámica de la palanca. Solo en el caso particular de que la palanca oscile en el régimen repulsivo, se cumple que la potencia media disipada coincide con la energía disipada por contacto a través del periodo de oscilación. Además, un esquema complejo de potencia disipada no tiene porqué estar originado por una interacción compleja. Puede ser, como en este caso, fruto de la propia respuesta de la palanca a la fuerza no conservativa.

6.3. Pérdida-Recuperación

Para entender la señal de potencia disipada generada por una IDC se ha de desentrañar la dinámica de pérdida-recuperación de amplitud. Hemos encerrado toda esta complejidad en una sola variable: el periodo de pulsación τ . Este periodo puede ser reescrito en términos de la ganancia y pérdida de amplitud (ΔA^+ y ΔA^- respectivamente). En la figura 6.5 podemos ver gráficamente el significado de estas cantidades.

- Para $P_{dis} < P_{dis}^{max}/2$ la palanca toca el sustrato, pierde una cantidad de energía E_{dis} y en la siguiente oscilación su amplitud se reduce en una cantidad ΔA^- (ver figura 6.5a). En las siguientes oscilaciones la amplitud aumenta a razón de ΔA^+ por periodo, hasta volver a tocar el sustrato.
- Para $P_{dis} > P_{dis}^{max}/2$ la palanca toca (e indenta) el sustrato a lo largo de varias oscilaciones. En cada uno de estos contactos la palanca pierde una cantidad de energía E_{dis} y su amplitud se va reduciendo en ΔA^- en

cada oscilación (ver figura 6.5b). En un cierto momento, debido a esta continua reducción en la amplitud, la punta deja de tocar el sustrato no habiendo contacto disipativo. En la oscilación siguiente la amplitud aumenta y la punta vuelve a tocar el sustrato activando de nuevo el proceso disipativo.

En vista de los resultados, este proceso de ganancia y pérdida parece aproximadamente lineal con el tiempo. Por ello podemos redefinir el periodo τ en términos de ΔA^+ y ΔA^- de manera que:

$$\tau = \begin{cases} T \left(1 + \frac{\Delta A^-}{\Delta A^+} \right) & \text{si } P_{dis} \leq \frac{P_{dis}^{max}}{2} \\ T \left(1 + \frac{\Delta A^+}{\Delta A^-} \right) & \text{si } P_{dis} > \frac{P_{dis}^{max}}{2} \end{cases} \quad (6.7)$$

Esto es tan solo una redefinición del periodo de pulsación y desde luego no simplifica el problema, pero nos permite enfocarlo desde otro punto de vista (ver figura 6.5). En última instancia la dinámica de la pulsación debe estar gobernada por el ritmo al que la palanca gana o pierde energía. Y esto debe estar estrechamente relacionado con la evolución del oscilador tras una pérdida de energía.

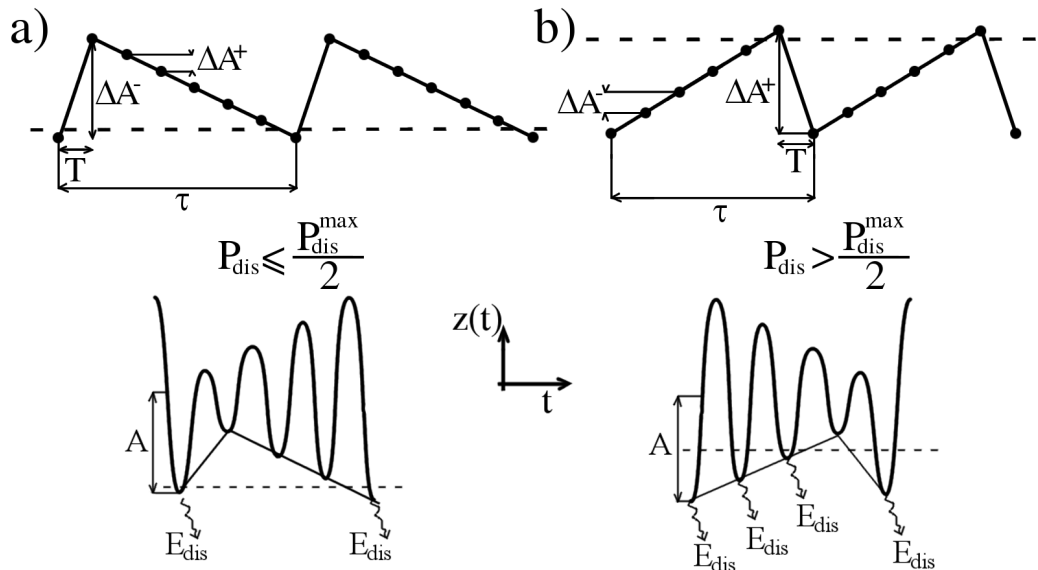


Figura 6.5: Esquema de pérdida y ganancia de amplitud. La línea continua es una línea imaginaria que une los mínimos (en puntos gruesos) de la oscilación. En línea de trazos se representa la posición del sustrato. Bajo ambas figuras se ha representado, de manera exagerada, la trayectoria completa uniendo los mínimos de la oscilación. El sustrato está representado por una línea de trazos.

Se ha de notar además que la definición de amplitud queda diluida en este régimen de pulsación. Podemos en el mejor de los casos hablar de amplitud promedio a varios periodos. De cualquier modo, a partir de ahora llamaremos A al valor de la amplitud máxima en todo el ciclo de pulsación.

Una vez definidas estas cantidades, los valores de ΔA^+ y ΔA^- deben poder extraerse de la ecuación que rige el movimiento de la palanca:

$$\ddot{z} + \frac{\omega_0}{Q}\dot{z} + \omega_0^2 z = \tilde{F}_{exc}(t) + \tilde{F}_{cons} + \tilde{F}_{dis} \quad (6.8)$$

donde F_{cons} representa la interacción conservativa del sustrato y F_{dis} la disipativa. Sin embargo, esta ecuación, para potenciales realistas, no tiene solución analítica. Se puede no obstante hacer aproximaciones para simplificar el problema eliminando los elementos que creemos no esenciales y conservando aquellos que resulten fundamentales para el funcionamiento de la pulsación disipativa.

Hemos llamado a este modelo, de pérdida-recuperación por razones obvias. Intentaremos en las siguientes dos secciones calcular el valor de ΔA^+ y ΔA^- y adelantamos ya que no será posible hacerlo de una forma satisfactoria. Sin embargo, durante el proceso de análisis de estas dos cantidades descubriremos ciertas propiedades del fenómeno de pulsación disipativa que justifican el desarrollo somero de este modelo.

6.3.1. Pérdida de Amplitud

La pérdida de amplitud está gobernada por el término F_{dis} . Esta pérdida puede extraerse en primera aproximación, de un sencillo balance energético:

$$\frac{kA^2}{2} = \frac{k(A - \Delta A^-)^2}{2} + E_{dis} \quad (6.9)$$

es decir, la energía de la palanca antes del contacto ($kA^2/2$) debe ser igual a la energía de la oscilación tras la pérdida ($k(A - \Delta A^-)^2/2$) más la energía perdida E_{dis} . Para $\Delta A^- \ll A$ tenemos que:

$$\Delta A^- \approx \frac{E_{dis}}{kA} \quad (6.10)$$

En la figura 6.6 hemos representado el valor de ΔA^- obtenido de la simulación con símbolos y con líneas la aproximación 6.10. El acuerdo es razonablemente bueno, en particular para amplitudes libres bajas.

El resultado 6.10 es una aproximación por varios motivos: primero, solo es válido para $\Delta A \ll A$ cosa que se cumple de forma general. En segundo lugar, hemos definido ΔA^- como la diferencia entre la amplitud de la oscilación en el

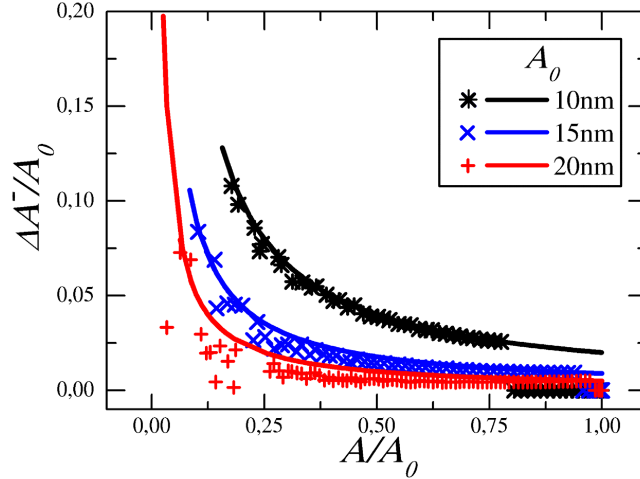


Figura 6.6: Pérdida de amplitud para distintos valores de A_0 . En línea continua se ha pintado la aproximación 6.10 y con símbolos, el valor de ΔA^- dado por el cálculo numérico. Para el cálculo se han empleado los valores de la tabla 5.1 con $P_{dis}^{max} = 1pW$.

contacto menos la amplitud en la siguiente oscilación (ver figura 6.5). Durante esta primera oscilación, el excitador sigue transfiriendo energía al oscilador. Y esa transferencia no se tiene en cuenta en este cálculo. La descripción correcta de ΔA^- por tanto, debe estar afectada por ΔA^+ de manera que:

$$\Delta A^- \approx \frac{E_{dis}}{kA} - \Delta A^+ \quad (6.11)$$

Esta ecuación nos da una descripción del término de pérdidas que es válida tanto para $P_{dis} > P_{dis}^{max}/2$ como para $P_{dis} < P_{dis}^{max}/2$.

6.3.2. Recuperación de Amplitud

Hemos llamado ΔA^+ a la variación positiva de la amplitud por periodo que se produce en la oscilación de la palanca tras un evento disipativo. Esta cantidad es absolutamente relevante para el cálculo del periodo de pulsación τ , pues si bien ΔA^- nos indica cuánta amplitud se ha de ganar para volver a contactar con el sustrato, ΔA^+ nos dice a qué velocidad la gana.

Preguntarse por la forma funcional de ΔA^+ es equivalente a preguntarse cómo evoluciona un oscilador forzado acoplado a un cierto potencial $F_{dis} + F_{cons}$, tras una pérdida de energía. Esto implica conocer la trayectoria de la palanca $z(t)$ tras el contacto disipativo. El que la ecuación 6.8 no tenga solución analítica nos obliga a realizar simplificaciones. La acción más obvia es retirar de la ecuación 6.8 los potenciales conservativos con la esperanza de que estos no tengan una influencia significativa en la dinámica de pulsación. Para el caso de $P_{dis} \leq P_{dis}^{max}/2$ parece una decisión razonable. Tras el contacto

disipativo, la punta no toca el sustrato durante varias oscilaciones. Y cuando lo toca podemos esperar que sea F_{dis} la interacción dominante (ver figura 6.5a). Por supuesto, este razonamiento se viene a bajo para $P_{dis} > P_{dis}^{max}/2$ donde la punta interactúa fuertemente con el potencial del sustrato F_{cons} en todas las oscilaciones salvo en una (ver figura 6.5b). Sin embargo, qué efecto tiene la interacción conservativa en el balance de ganancia y pérdida de energía/amplitud no está claro. Y eso es algo que estudiaremos a continuación. Por el momento asumiremos esta hipótesis como válida y sobre ella trataremos de resolver la ecuación de movimiento.

Dado que la interacción F_{dis} está bien definida espacial y temporalmente y que ésta es lineal con z , se puede abordar la resolución de la ecuación 6.8 dividiendo el tiempo en 3 zonas: antes, durante y después del contacto disipativo entre punta y muestra.

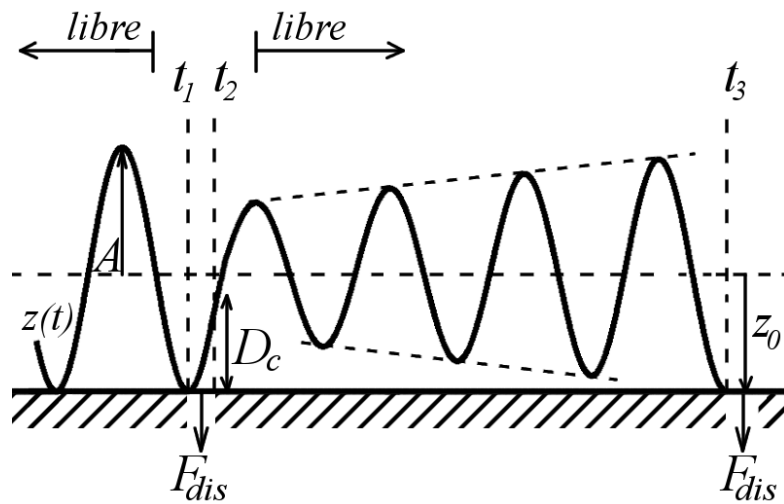


Figura 6.7: Esquema temporal en que se muestran las partes en que se ha dividido el problema.

En la figura 6.7 se ha representado las tres zonas temporales en que vamos a dividir el problema. Estas zonas están determinadas por los tiempos t_1 y t_2 . En t_1 se activa la interacción disipativa y en t_2 , ésta desaparece. La ecuación que se ha de resolver es:

1. Para $t_1 < t < t_2$ tenemos un oscilador forzado y amortiguado con condiciones iniciales:

$$z(t_1) = -A \quad (6.12)$$

$$\dot{z}(t_1) = 0 \quad (6.13)$$

y sometido a una fuerza disipativa, que en este caso particular es lineal y que por tanto permite resolver la ecuación diferencial de forma analítica.

$$\ddot{z} + \frac{\omega_0}{Q}\dot{z} + \omega_0^2 z = \tilde{F}_{exc}(t) + \tilde{F}_{dis} \quad (6.14)$$

Por supuesto, en 6.12 asumimos que $A \geq z_0$, que es la condición de contacto necesaria para que F_{dis} pueda ser activada.

2. Para $t > t_2$ tenemos sencillamente un oscilador forzado y amortiguado

$$\ddot{z} + \frac{\omega_0}{Q}\dot{z} + \omega_0^2 z = \tilde{F}_{exc}(t) \quad (6.15)$$

con las condiciones iniciales impuestas por la solución de 6.14 en t_2 :

$$z(t_2) = -A + D_c \quad (6.16)$$

$$\dot{z}(t_2) = v_{dis} \quad (6.17)$$

donde v_{dis} es la velocidad que tendría un oscilador con amplitud A , con una elongación $-A + D_c$ al que se le ha sustraído cierta cantidad de energía cinética E_{dis} . Esta velocidad puede estimarse en:

$$v_{dis} \approx \omega \sqrt{A(2A - D_c) - 2\frac{E_{dis}}{k}} \quad (6.18)$$

Este oscilador evolucionará ahora de tal modo que en un tiempo posterior t_3 la punta volverá a tocar el sustrato activando de nuevo la interacción F_{dis} (ver figura 6.7).

3. Por último definiremos la ecuación para $t < t_1$. Hemos reservado este caso para el final debido a la complejidad que entraña su modelización. Este es el tiempo anterior a que se produzca el contacto disipativo. Lo correcto sería que impusiésemos para $t < t_1$ las mismas condiciones iniciales que para el caso $t > t_2$, ya que el oscilador habría sufrido un contacto disipativo en un tiempo anterior a t_1 . Eso nos invita a pensar en una oscilación con una cierta amplitud creciente. En vista de los resultados numéricos se puede proponer un crecimiento lineal de la forma:

$$z(t) = \left[A - \left(1 - \frac{t}{\tau} \right) \Delta A^- \right] \sin(\omega t + \phi) \quad (6.19)$$

pero τ es precisamente la incógnita del problema. Llegamos entonces a que para conocer el estado del sistema en $t < t_1$ debemos conocer la trayectoria del oscilador en $t > t_2$. Pero para resolver el problema en $t > t_2$ necesitamos conocer las condiciones iniciales que vienen dadas en primera instancia de haber resuelto el problema en $t < t_1$. Es este un problema cíclico para el que no tenemos una solución.

Una alternativa para resolver este problema consiste en considerar que la palanca oscilaba en ausencia de disipación con una amplitud A constante y una fase ϕ antes del evento disipativo:

$$z(t) = A \sin(\omega t + \phi) \quad (6.20)$$

Esta amplitud A , que es menor que la amplitud libre, es la que tendría la palanca debido a la interacción conservativa. En el tiempo t_1 se activa la interacción disipativa F_{dis} . Esta activación tendrá lugar al alcanzar el oscilador el punto $z(t_1) = -A$. Entre los tiempos t_1 y t_2 habremos de resolver la ecuación (6.14) cuya solución nos dará las condiciones iniciales para resolver la ecuación (6.15) en $t = t_2$. La pérdida de energía en $t_1 < t < t_2$ reducirá la amplitud de oscilación que ahora, al “no ver” el sustrato¹, tratará de alcanzar su amplitud libre A_0 en $t > t_2$. Por ello, tras un cierto tiempo, la punta de la palanca volverá a contactar con el sustrato.

En este sencillo modelo partimos de un contacto inicial en $t = t_1$, antes del cual no ha habido ningún otro. Entendemos que en un tiempo posterior t_3 se dará un segundo contacto. ¿Se puede considerar que el periodo de pulsación τ es el tiempo que ha pasado entre estos dos primeros contactos $t_3 - t_1$? O lo que es lo mismo, ¿un solo contacto define la dinámica general de la pulsación disipativa? ¿O son necesarios varios contactos para definir correctamente el valor de τ ?

Para responder a esta pregunta, hemos simulado numéricamente la situación descrita en la figura 6.7. Hemos hecho oscilar nuestra palanca sobre un sustrato conservativo y en un cierto instante t_1 hemos activado la interacción disipativa. El resultado se muestra en la figura 6.8. Hemos representado la envolvente de la oscilación para varios contactos disipativos. El periodo de pulsación tras el primer contacto es mayor que el que se da varios contactos más adelante. Esto significa que tras el primer contacto disipativo tiene lugar un lapso de estabilización. Por tanto, en vista de esto sería necesario resolver las ecuaciones 6.14 y 6.15 a lo largo de un número indefinido de contactos para poder obtener el valor correcto de τ .

¹Hay que recordar que hemos eliminado F_{cons} de la ecuación.

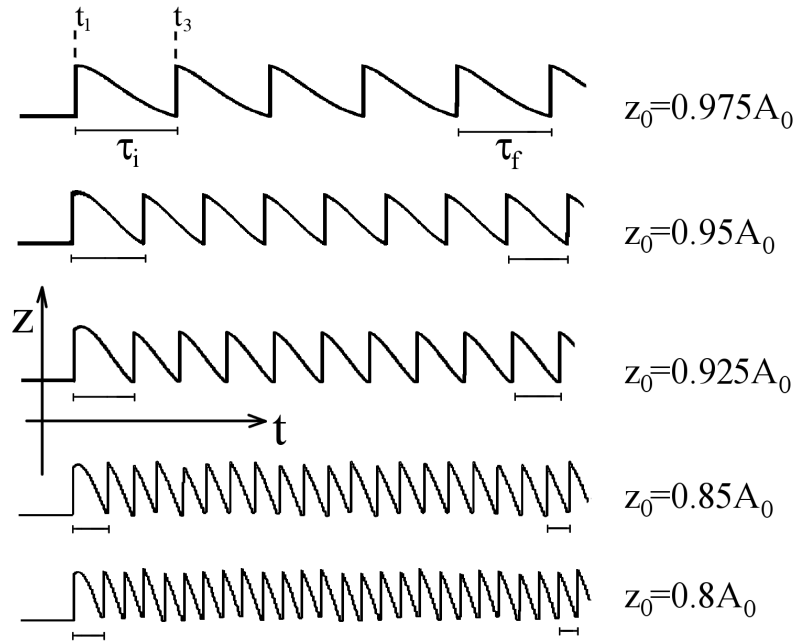


Figura 6.8: Resultado del modelo descrito en la figura 6.7. Las curvas representan la envolvente de la amplitud en función del tiempo para varios valores de z_0 . Antes del primer contacto disipativo en $t = t_1$, la amplitud es constante. Tras el primer contacto la amplitud entra en la dinámica de pulsación. Hemos indicado con barras horizontales el tamaño del periodo de pulsación tras el primer contacto τ_i y el valor del periodo tras varias oscilaciones τ_f . Para facilitar la comparación hemos representado sobre la barra que indica la longitud de τ_i la barra de τ_f . De forma sistemática ocurre que $\tau_i > \tau_f$.

Por otro lado, hemos visto en las figura 6.4 que incluso cuando se ha estabilizado la dinámica de pulsación, puede ocurrir que dos periodos de pulsación consecutivos tengan valores diferentes. Y por tanto el valor de la potencia disipada no puede estimarse correctamente si no se promedia el valor de τ a lo largo de un número suficientemente grande de contactos.

Como conclusión, podemos decir que esta forma de proceder no es eficiente ya que requiere el cálculo de la trayectoria de la palanca a lo largo de un lapso temporal cuya longitud desconocemos. Y esto es debido a que por un lado, la pulsación disipativa que se observa en los experimentos de aproximación que hemos realizado no es un fenómeno que pueda explicarse localmente. El valor del periodo de pulsación τ y por tanto de la potencia disipada se establece una vez que la dinámica de pulsación a alcanzado una suerte de estado estacionario. Por otro lado, ya habíamos observado que la periodicidad de pulsación no es siempre "limpia" y eso elimina la posibilidad de obtener información útil acerca de τ resolviendo la ecuación de movimiento de la palanca

a lo largo de un solo evento disipativo. Esto nos obliga a abordar el problema desde otra perspectiva.

6.4. Promedio Temporal Variable

En la sección anterior hemos mostrado cómo ciertas cualidades de la pulsación disipativa hacen que sea, no imposible, pero si ineficiente, tratar de abordar el problema a través de la resolución de la ecuación diferencial del sistema.

- El periodo de pulsación pasa por un lapso de estabilización. La respuesta del oscilador a un contacto disipativo aislado no es la misma que a una serie continua de ellos.
- Una vez estabilizado el proceso, el tiempo entre dos eventos disipativos no determina el valor de τ . En general se ha de observar la trayectoria de la palanca a lo largo de varios contactos para obtener una aproximación aceptable de su valor y por tanto una predicción correcta del valor de la potencia disipada.

Todo indica que para entender el proceso es necesario analizarlo a lo largo de un gran número de oscilaciones y el método que hemos propuesto en la sección anterior emplea una ventana de tiempos muy pequeña. El propio problema parece invitarnos a resolverlo en términos de promedios temporales a una o varias oscilaciones.

El uso de promedios temporales ya ha sido empleado con notable éxito en el ámbito de la teoría de microscopía de fuerzas [58, 66]. Consiste en tomar promedios sobre la dinámica de oscilación de la palanca y nos permite como veremos, calcular relaciones entre los promedios de las variables involucradas en la oscilación. Para ello, se toma la ecuación de movimiento:

$$\ddot{z} + \frac{\omega}{Q}\dot{z} + \omega_0^2 z = A_0 \frac{\omega_0^2}{Q} \cos \omega t + \tilde{F}_{cons} + \tilde{F}_{dis} \quad (6.21)$$

y se multiplican ambos miembros de la ecuación por z y por \dot{z} . A continuación se calculan los promedios temporales de ambos miembros a una oscilación, de forma que:

$$\begin{aligned} & \langle \ddot{z}z \rangle_T + \frac{\omega_0}{Q} \langle \dot{z}z \rangle_T + \omega_0^2 \langle z^2 \rangle_T = \\ & = A_0 \frac{\omega_0^2}{Q} \langle z \cos \omega t \rangle_T + \langle z \tilde{F}_{cons} \rangle_T + \langle z \tilde{F}_{dis} \rangle_T \end{aligned} \quad (6.22)$$

$$\begin{aligned} & \langle \ddot{z}\dot{z} \rangle_T + \frac{\omega_0}{Q} \langle \dot{z}^2 \rangle_T + \omega_0^2 \langle z\dot{z} \rangle_T = \\ & = A_0 \frac{\omega_0^2}{Q} \langle \dot{z} \cos \omega t \rangle_T + \langle \dot{z} \tilde{F}_{cons} \rangle_T + \langle \dot{z} \tilde{F}_{dis} \rangle_T \end{aligned} \quad (6.23)$$

donde:

$$\langle f \rangle_T = \frac{1}{T} \int_{t'}^{t'+T} f dt \quad (6.24)$$

Físicamente, la primera relación, 6.22, es el balance energético del sistema y la segunda relación, 6.23, el balance de potencia promediados a un periodo. Para poder llevar a cabo el cálculo de los promedios, es necesario definir el valor de la función z . Usualmente se considera que la trayectoria de la palanca se comporta, a pesar de las interacciones provenientes del sustrato, como una función sinusoidal:

$$z(t) = A \cos(\omega t + \phi) \quad (6.25)$$

En nuestro problema particular, donde la dinámica se basa en el hecho de que la amplitud varía, no parece una buena idea proponer una oscilación con amplitud constante. Sin embargo, emplearemos la función 6.25 como una primera aproximación. El valor de estos promedios para la ecuación (6.22) es:

$$\langle \ddot{z}z \rangle_T = -\frac{A^2\omega^2}{2} \quad (6.26)$$

$$\frac{\omega_0}{Q} \langle \dot{z}z \rangle_T = 0 \quad (6.27)$$

$$\omega_0^2 \langle z^2 \rangle_T = \frac{A^2\omega_0^2}{2} \quad (6.28)$$

$$\frac{A_0\omega_0^2}{Q} \langle z \cos \omega t \rangle_T = \frac{AA_0\omega_0^2}{2Q} \cos \phi \quad (6.29)$$

Lo que da lugar a:

$$\cos \phi = \frac{AQ}{A_0} \left[1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} - \frac{2\langle z(F_{cons} + F_{dis}) \rangle_T}{kA^2} \right] \quad (6.30)$$

Resolviendo los promedios de la ecuación 6.23 obtenemos:

$$\langle \ddot{z}\dot{z} \rangle_T = 0 \quad (6.31)$$

$$\frac{\omega_0}{Q} \langle \dot{z}^2 \rangle_T = \frac{A^2\omega^2\omega_0}{2Q} \quad (6.32)$$

$$\omega_0^2 \langle \dot{z}z \rangle_T = 0 \quad (6.33)$$

$$A_0 \frac{\omega_0^2}{Q} \langle \dot{z} \cos \omega t \rangle_T = \frac{AA_0\omega_0^2\omega}{2Q} \sin \phi \quad (6.34)$$

$$\frac{\omega_0^2}{k} \langle \dot{z}\tilde{F}_{cons} \rangle_T = 0 \quad (6.35)$$

$$\frac{\omega_0^2}{k} \langle \dot{z}\tilde{F}_{dis} \rangle_T = -\frac{\omega_0^2}{k} P_{dis} \quad (6.36)$$

Para el cálculo de 6.35 y 6.36 empleamos la definición de potencia. De esta manera, y empleando argumentos de simetría con respecto al tiempo podemos ver que el balance de potencia es nulo para F_{cons} . En el caso de la interacción disipativa F_{dis} , el promedio de la fuerza por la velocidad de la punta es idénticamente el promedio de la potencia disipada. Sustituyendo estos valores en 6.23 se llega a:

$$\sin \phi = \frac{A\omega}{A_0\omega_0} + \frac{2QP_{dis}}{k\omega A_0 A} \quad (6.37)$$

Es importante notar que la ecuación 6.37 es en realidad la ecuación de Cleveland [50]². En resonancia ($\omega = \omega_0$), las expresiones 6.30 y 6.37 toman la forma:

$$\cos \phi = -\frac{2Q\langle z(F_{cons} + F_{dis}) \rangle_T}{kAA_0} \quad (6.38)$$

$$\sin \phi = \frac{A}{A_0} + \frac{2QP_{dis}}{k\omega_0 A_0 A} \quad (6.39)$$

Estas dos ecuaciones relacionan el valor de la amplitud y la fase con el de la potencia disipada. El objetivo es obtener una expresión para la potencia disipada en función de la amplitud. Sin embargo, en este problema hay hasta cuatro variables: A , ϕ , P_{dis} y z_0 . La distancia z_0 aparece explícitamente tanto en F_{cons} como en F_{dis} . En nuestras simulaciones se cumple que $z_0 \approx A$ (para $z_0 < A_0$) en buena aproximación y por supuesto esto viene refrendado por el cálculo numérico³. Esto elimina una variable del cálculo.

Pero aún queda una cuestión que resolver antes de poder avanzar. El cálculo del promedio de $\langle F_{cons} + F_{dis} \rangle_T$ es en este caso un problema complejo. Debido a la pulsación disipativa, el valor de F_{cons} y F_{dis} cambia en cada oscilación. Por lo tanto, aún haciendo la aproximación de que la fuerza conservativa no sea relevante en el proceso de la pulsación, tenemos que F_{dis} se activa de forma intermitente. Y esta intermitencia está regida por el periodo de pulsación, que es precisamente la incógnita de nuestro problema. Volvemos a encontrarnos con una suerte de problema cíclico. ¿Cómo calcular $\langle F_{cons} + F_{dis} \rangle_T$ sin conocer la dinámica, que es precisamente el objetivo de este cálculo?

Es obvio que el promedio a una oscilación no nos ofrece aún la ventana de tiempos que nuestro problema exige. Por tanto hemos de ampliar esta ventana. Si pretendemos que el promedio capture todas las propiedades que la pulsación exhibe, el tamaño de la ventana temporal debe ser tal, que

²En el capítulo 5 dijimos que era posible llegar al resultado de Cleveland de varios modos diferentes y este es uno de ellos.

³Para sustratos de cierta dureza $E > 1GPa$ y altas amplitudes libres $A_0 > 10nm$ se puede muy bien aproximar z_0 por A .

al menos capture una pulsación completa. En la sección 6.2 definimos N como el número de periodos entre dos contactos disipativos consecutivos. Por ello vamos a transformar nuestros promedios a un periodo en promedios a N periodos, donde N , recordemos, es el número de oscilaciones entre dos contactos sucesivos. Definimos $\langle f \rangle_{NT}$ como:

$$\langle f \rangle_{NT} = \frac{1}{NT} \int_{t'}^{t'+NT} f dt \quad (6.40)$$

Y volvemos a calcular el balance de energía y potencia. Todos los promedios a N periodos que involucran tan solo funciones sinusoidales (6.26, 6.27, 6.28, 6.29, 6.31, 6.32, 6.33 y 6.34) son iguales a los promedios a un periodo. El promedio de $\dot{z}F_{cons}$ a N periodos es igualmente nulo. Sin embargo el resto de los promedios que involucran el potencial del sustrato ($\dot{z}F_{dis}$ y $z(F_{dis} + F_{cons})$) son diferentes. El primero de ellos es la potencia disipada a lo largo de N periodos. En estos N periodos ha habido un total de n contactos. Por lo tanto:

$$\langle \dot{z}F_{dis} \rangle_{NT} = -\frac{nE_{dis}}{NT} = -\frac{E_{dis}}{\tau} \quad (6.41)$$

Para el cálculo del segundo promedio ($z(F_{dis} + F_{cons})$) asumiremos que F_{cons} no participa en la dinámica de la pulsación disipativa. Esto es por supuesto una aproximación. Esperamos que la interacción conservativa no participe de forma importante en el proceso de pulsación. Así hemos de calcular el promedio a N periodos de zF_{dis} .

Sabemos que la fuerza disipativa es nula salvo en n de los N periodos y por tanto convertimos una integral entre t' y $t' + NT$ en una integral entre t' y $t' + nT$. Así podemos escribir:

$$\langle zF_{dis} \rangle_{NT} = \frac{1}{NT} \int_{t'}^{t'+NT} z(t)F_{dis}(t) dt = \frac{1}{NT} \int_{t'}^{t'+nT} z(t)F_{dis}(t) dt \quad (6.42)$$

Otra hipótesis que haremos para poder realizar este cálculo es suponer que cada uno de los n contactos son iguales. Esto nos permite convertir la integral a n periodos en n integrales a un periodo:

$$\langle zF_{dis} \rangle_{NT} \approx \frac{n}{NT} \int_{t'}^{t'+T} z(t)F_{dis}(t) dt \quad (6.43)$$

La aproximación radica en que no estamos teniendo en cuenta la indentación del sustrato que hace que $z(t)F_{dis}$ sea levemente distinta en cada una de las n oscilaciones para $P_{dis} > P_{dis}^{max}/2$. Ahora este promedio puede escribirse como:

$$\langle zF_{dis} \rangle_{NT} \approx \frac{T}{\tau} \langle zF_{dis} \rangle_T \quad (6.44)$$

Por lo tanto, las ecuaciones 6.38 y 6.39 toman la forma:

$$\cos \phi \approx -2\pi \frac{A_0}{A} \frac{\langle zF_{dis} \rangle_T}{\tau P_0} \quad (6.45)$$

$$\sin \phi = \frac{A}{A_0} + \frac{E_{dis} A_0}{\tau P_0 A} \quad (6.46)$$

con

$$P_0 = \frac{k\omega_0 A_0^2}{2Q} \quad (6.47)$$

Conviene recordar en este punto que E_{dis} es una constante en nuestro experimento. Es P_{dis} lo que varía en virtud de su dependencia con τ .

Calcular promedios en NT en lugar de en T nos ha permitido escribir la potencia disipada y el promedio de zF_{dis} en función de τ . Además el periodo T , que antes era tan solo una constante de normalización para el cálculo de los promedios, se convierte ahora en la incógnita del problema τ . Es por esto que hemos llamado a este cálculo “promedio temporal variable”. Así podemos ahora escribir el valor del periodo de pulsación en función de la amplitud A . Empleando una sencilla relación trigonométrica⁴ llegamos a que:

$$\tau \approx E_{dis} \frac{1 + \sqrt{1 + \left[\left(\frac{A_0}{A} \right)^2 - 1 \right] \left[\left(\frac{2\pi \langle zF_{dis} \rangle_T}{E_{dis}} \right)^2 + 1 \right]}}{P_0 \left[1 - \left(\frac{A}{A_0} \right)^2 \right]} \quad (6.48)$$

En realidad este modo de proceder arroja dos soluciones para τ debido a que en la raíz aparecen los dos signos. Sin embargo, el signo negativo conduce a un resultado negativo y dado que τ es un tiempo, esta segunda solución no tiene sentido físico.

Tan solo resta calcular el valor del promedio a un periodo de zF_{dis} . En nuestro caso particular ocurre que:

$$\langle zF_{dis} \rangle_T = \frac{F_{dis}^0}{T} \int_{t'}^{t'+T} \left(1 - \frac{z(t) + z_0 - a_0}{D_c} \right) z(t) dt \quad (6.49)$$

⁴Se ha empleado la relación $\sin^2\phi + \cos^2\phi = 1$.

Vamos a llamar I a la integral de forma que:

$$\langle zF_{dis} \rangle_T = F_{dis}^0 I \quad (6.50)$$

donde I es una cantidad con unidades de distancia, que solo depende de A , D_c y a_0 . Por lo tanto y empleando que $E_{dis} = F_{dis}^0 D_c/2$ se puede reescribir la ecuación 6.51:

$$\tau \approx E_{dis} \frac{1 + \sqrt{1 + \left[\left(\frac{A_0}{A} \right)^2 - 1 \right] \left[\left(\frac{4\pi I}{D_c} \right)^2 + 1 \right]}}{P_0 \left[1 - \left(\frac{A}{A_0} \right)^2 \right]} \quad (6.51)$$

Esto nos conduce al resultado más importante de este manuscrito. Siempre que la interacción disipativa sea tal que se pueda escribir su promedio con z como en 6.50, la potencia disipada en el régimen de pulsación disipativa no es proporcional a la energía disipada en cada contacto.

$$P_{dis} = \frac{E_{dis}}{\tau} = P_0 \frac{1 - \left(\frac{A}{A_0} \right)^2}{1 + \sqrt{1 + \left[\left(\frac{A_0}{A} \right)^2 - 1 \right] \left[\left(\frac{4\pi I}{D_c} \right)^2 + 1 \right]}} \quad (6.52)$$

Este resultado indica que la potencia disipada en el régimen de pulsación depende de las propiedades elásticas del problema (k , ω_0 , A , A_0 , Q) y, en este caso particular, de D_c , la distancia durante la cual F_{dis} toma valores distintos de cero⁵. Esto va en contra de la intuición. La medida de potencia disipada, en el régimen repulsivo es idénticamente la energía disipada por contacto dividida por el periodo de oscilación. En el régimen atractivo, donde tiene lugar la pulsación disipativa, la dinámica de la oscilación es tal que la potencia disipada resultante no depende ni de la energía disipada por contacto ni de la fuerza disipativa en el contacto F_{dis}^0 .

6.5. Discusión

Acabamos de mostrar cómo la potencia disipada en el régimen de pulsación disipativa, no es una función de la energía disipada por contacto. Para llegar a este resultado hemos hecho ciertas aproximaciones:

⁵En el contexto de la capilaridad, D_c es la longitud que puede estirarse el cuello antes de que éste se rompa.

1. En primer lugar hemos supuesto que, aunque durante la pulsación la amplitud no es constante, el movimiento de la punta se puede describir con una función:

$$z(t) = A \cos(\omega t + \phi) \quad (6.53)$$

Esta aproximación está justificada por dos hechos. Por un lado la reducción de amplitud tras los contactos disipativos ΔA^- es en general muy pequeña comparada con la amplitud de oscilación. Y por otro lado, el formalismo que se ha empleado para resolver el problema se basa en promedios a varios periodos. Esto cambia el sentido físico de la amplitud. Ahora A es el valor medio de la amplitud tomado a N periodos.

2. Siendo el sustrato lo suficientemente duro y la amplitud de oscilación libre suficientemente alta, es aceptable aproximar el valor de z_0 por el de A para $z_0 \leq A_0$.
3. Se ha supuesto que la interacción conservativa no afecta a la dinámica de pulsación, de manera que se la ha eliminado de la ecuación 6.38.
4. Finalmente, hemos hecho la conjetura de que el valor de $\langle z F_{dis} \rangle_T$, para $P_{dis} > P_{dis}^{max}/2$ es siempre el mismo, independientemente del valor de la indentación. Esto nos ha permitido escribir la igualdad 6.44.

Con todo esto debemos acotar la validez de nuestra solución para P_{dis} . No podemos esperar que la expresión 6.52 describa el sistema en el régimen repulsivo ya que se ha extirpado F_{cons} de la ecuación y esto elimina de nuestro modelo toda referencia al fenómeno de la biestabilidad. Al construir las ecuaciones 6.45 y 6.46 en términos de τ en lugar de T hemos limitado la validez de la ecuación 6.52 al régimen de pulsación disipativa. Por tanto, soluciones con $\tau < T$, caso de haberlas, no tienen sentido pues en la construcción de las ecuaciones hemos calculado los promedios para NT con N entero y mayor que cero.

6.5.1. Potencia frente a Amplitud

Para comparar este resultado con el cálculo numérico es necesario obtener el valor explícito de I . En el caso particular de la interacción capilar tenemos que:

$$I \approx \frac{A}{2\pi D_c} \left[(A - a_0) \sin \omega \Delta t - \frac{A}{2} (\omega \Delta t + \sin(2\omega \Delta t)) \right] \quad (6.54)$$

donde Δt es el tiempo durante el cual F_{dis} permanece activada, y:

$$\omega\Delta t \approx \sqrt{\frac{2D_c}{A}} \quad (6.55)$$

$$\sin \omega\Delta t \approx \frac{D_c}{A} \sqrt{\frac{2A}{D_c} - 1} \quad (6.56)$$

$$\sin(2\omega\Delta t) \approx 2 \left(1 - \frac{D_c}{A}\right) \frac{D_c}{A} \sqrt{\frac{2A}{D_c} - 1} \quad (6.57)$$

Se observa, como ya adelantamos, que esta cantidad tiene unidades de distancia y solo depende de A , D_c y a_0 . Para el cálculo de las expresiones (6.55), (6.56) y (6.57) hemos considerado que $A \approx z_0$ y $D_c \ll A$.

En la figura 6.9 hemos representado con símbolos la potencia disipada que arroja el cálculo numérico y con líneas continuas, el resultado de nuestro cálculo analítico 6.52. El acuerdo es excelente.

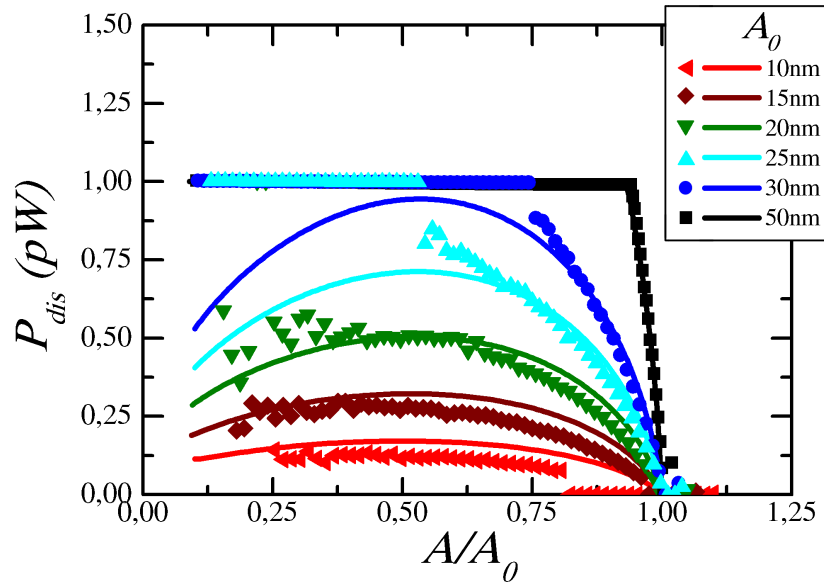


Figura 6.9: Cálculo numérico (símbolos) y analítico (líneas continuas) de la potencia disipada para varias amplitudes libres. Los valores de esta simulación son los indicados en la tabla 5.1.

El buen acuerdo entre el cálculo numérico y el modelo analítico indica que F_{cons} parece no ser relevante en la pérdida de energía en el régimen de pulsación. Por supuesto si que lo es (al igual que F_{dis}) para determinar el cambio de régimen de oscilación. Asimismo en esta figura solo se ha representado la aproximación de la palanca al sustrato y no la curva de alejamiento. Debido a la eliminación de F_{cons} del modelo, éste no reproduce el fenómeno de la histéresis en la potencia con A que se observa en el cálculo numérico (ver figura 5.4).

6.5.2. Potencia frente a Energía

Una predicción importante de nuestro modelo es que la potencia disipada no es función de la energía disipada por contacto, como puede verse en la expresión 6.52. Para comprobarlo hemos hecho el siguiente experimento. Se hace oscilar la palanca lejos del sustrato. Una vez estabilizada la oscilación ($A = A_0$ y $\phi = \pi/2$) se acerca el sustrato a la palanca hasta hacer interactuar la punta con la superficie. Para un cierto valor de la amplitud, se frena el avance del sustrato y se mide el valor de la potencia disipada para un cierto valor de E_{dis} . Y este experimento se repite para distintos valores de la energía disipada por contacto. El valor de E_{dis} se modifica de dos maneras: en primer lugar se fija F_{dis}^0 y se varía D_c (fig. 6.10a) y viceversa, se fija D_c y se hace variar F_{dis}^0 (fig. 6.10b). Este modo de proceder se justifica por el hecho de nuestra predicción para P_{dis} (ecuación 6.52) no depende de F_{dis}^0 y si de D_c .

Con símbolos hemos representado el resultado del cálculo numérico y con líneas continuas, el valor de P_{dis} dado por la ecuación 6.52. La línea gris discontinua representa la solución $P_{dis} = E_{dis}/T$ que por supuesto es el límite superior para el valor que puede tomar la potencia disipada. En este caso particular el valor de la amplitud es de $A = 0,9A_0$.

La primera cuestión notable es que iguales valores de E_{dis} dan lugar a distintos valores de la potencia disipada. Esto indica que o bien la potencia disipada es una aplicación multievaluada de la energía disipada, o bien que no es una función en absoluto de la energía disipada. Ya se había previsto este comportamiento cuando calculamos la potencia disipada para distintos valores de F_{dis}^0 y D_c que sin embargo producían el mismo valor de E_{dis} (ver figuras 5.8 y 5.9). Nuestro modelo, cuyo resultado se presenta en la figura con líneas continuas, indica lo segundo. La potencia disipada en el régimen de pulsación es en realidad función, no de E_{dis} , sino de los valores, por separado de F_{dis}^0 y D_c . Es visible que la expresión analítica no ajusta perfectamente con el resultado numérico. Sin embargo, el comportamiento general de las curvas se reproduce muy fielmente. Mientras que fijado D_c la potencia disipada se mantiene aproximadamente constante (ver figura 6.10b), el fijar F_{dis}^0 hace variar la potencia como algo que parece una raíz y que desde luego varía más rápidamente que al fijar D_c (ver figura 6.10a). Por supuesto el cálculo numérico refrenda este resultado.

Recordemos que el cálculo numérico que se presenta en las figuras 6.10 y 6.11 (en este segundo caso con $A = 0,8A_0$) es el resultado de la integración de la ecuación 6.8 que cuenta con la descripción completa del sustrato y que da lugar a una dinámica compleja de amplitud variable. En nuestro modelo analítico hemos eliminado F_{cons} y se ha diluido el efecto de la amplitud variable mediante el cálculo de promedios. Y sin embargo nuestro modelo captura toda la fenomenología de la pulsación disipativa, tanto la variación de la potencia disipada con la amplitud como con la propia energía disipada.

El valor de F_{cons} por supuesto afecta al valor explícito que toma la potencia disipada pero no cambia la esencia de su comportamiento. En la

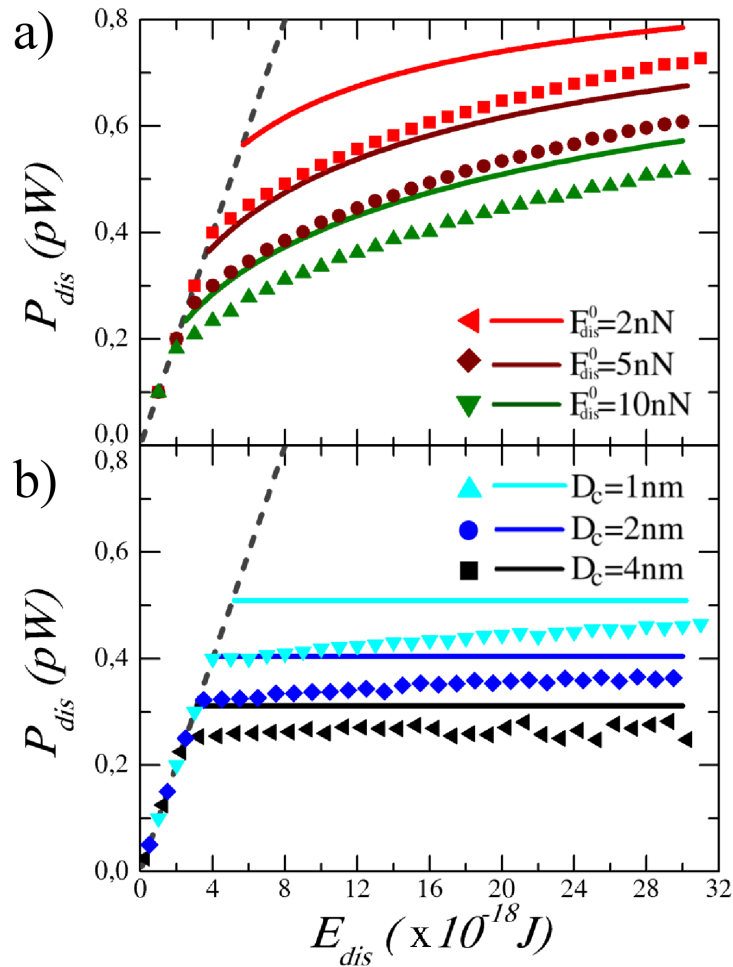


Figura 6.10: Cálculo numérico (símbolos) y analítico (líneas continuas) de la potencia disipada para varias amplitudes libres. La línea discontinua representa la solución $P_{dis} = E_{dis}/T$ ($\tau = T$). La amplitud libre es de $25nm$ y se calcula la potencia disipada para $A = 0,9A_0$.

figura 6.12 se ha representado P_{dis} frente a la energía disipada por contacto para un sustrato cuya constante de Hamaker tiene un valor tres veces menor que en los experimentos anteriores. La bondad del ajuste en este caso es más que notable.

6.6. Generalización

Con objeto de analizar hasta dónde alcanza este resultado, vamos a estudiar las aproximaciones que se han realizado para llegar a él.

Hemos visto en la sección anterior que τ es directamente proporcional a la energía disipada y esto hace que la potencia disipada no dependa de E_{dis} . Esto es cierto siempre, dada la construcción de las ecuaciones 6.45 y 6.46.

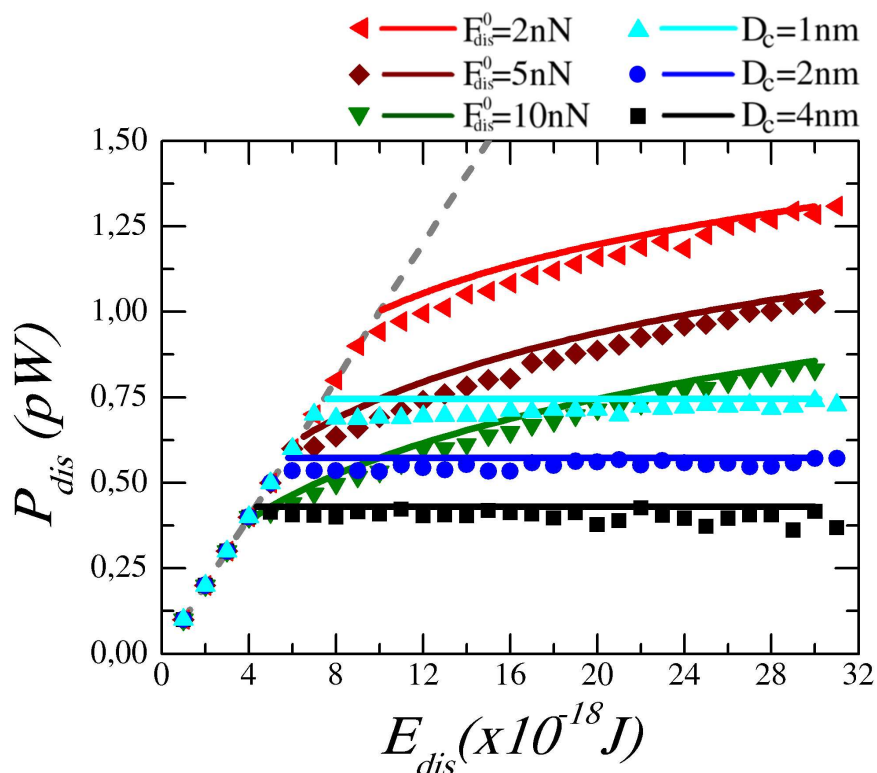


Figura 6.11: Cálculo numérico (símbolos) y analítico (líneas continuas) de la potencia disipada para varias amplitudes libres. La línea discontinua representa la solución $P_{dis} = E_{dis}/T$ ($\tau = T$). La amplitud libre es de $25nm$ y se calcula la potencia disipada para $A = 0,8A_0$.

Sin embargo, el que el valor de P_{dis} no dependa en absoluto de E_{dis} radica en que la energía disipada por contacto es proporcional a la fuerza asociada al potencial disipativo:

$$E_{dis} = \frac{F_{dis}^0 D_c}{2} \quad (6.58)$$

Esto nos permite escribir:

$$\frac{2\pi \langle z F_{dis} \rangle_T}{E_{dis}} = \frac{4\pi I}{D_c} \quad (6.59)$$

Lo cual elimina el valor de E_{dis} del radical en la ecuación (6.52). Veamos qué propiedades de F_{dis} hacen posible cumplir con la igualdad (6.59). El potencial particular que hemos estudiado es una interacción disipativa de contacto (IDC) que puede escribirse de forma general como:

$$F_{IDC}(D) = -\Theta(\dot{z}) F_{dis}^0 f_{dis}(D/\lambda_{dis}) \quad (6.60)$$

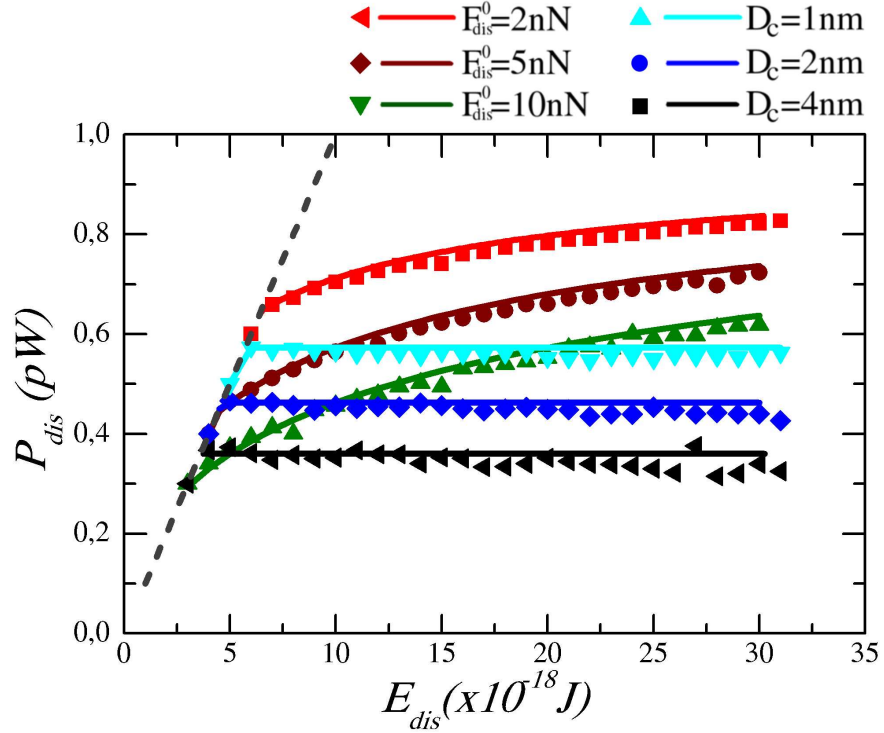


Figura 6.12: Cálculo numérico (símbolos) y analítico (líneas continuas) de la potencia disipada para varias amplitudes libres. La línea discontinua representa la solución $P_{dis} = E_{dis}/T$ ($\tau = T$). La amplitud libre es de 25nm y se calcula la potencia disipada para $A = 0,9A_0$. En esta ocasión se ha utilizado un valor de la constante de Hamaker menor que en los experimentos anteriores: $\mathcal{H} = 2 \times 10^{-20} \text{J}$.

donde $\Theta(z)$ es la función de Heaviside que solo permite la activación de F_{IDC} cuando la punta se aleja del sustrato, f_{dis} es una función adimensional del cociente D/λ_{dis} que contiene la forma funcional de la interacción y por último, λ_{dis} es una distancia o tamaño típico asociado a la interacción (que en nuestros cálculos hemos denotado con D_c). Por supuesto, esta interacción solo se activa una vez ha tenido lugar el contacto entre punta y muestra. Como ya vimos en la sección 5.1.2, la energía asociada a un contacto puede escribirse como:

$$E_{dis} = \int_0^\infty F_{dis}^0 f_{dis}(D/\lambda_{dis}) dD = F_{dis}^0 \lambda_{dis} \int_0^\infty f_{dis}(x) dx = F_{dis}^0 \lambda_{dis} \eta \quad (6.61)$$

La cantidad η es un número sin dimensiones que depende de la forma funcional del potencial F_{IDC} pero que no depende ni de F_{dis}^0 ni de λ_{dis} . Se asume además que el valor de f_{dis} tiende a cero para $x \rightarrow \infty$. Dado que la interacción que utilizamos en este estudio es lineal, esta integral vale $1/2$. Vemos así que dada una interacción disipativa de contacto, ocurre de forma general que:

$$E_{dis} \propto F_{dis}^0 \quad (6.62)$$

De acuerdo con esto, para una IDC la igualdad 6.59 se cumple siempre.

Otra aproximación importante que se realiza en nuestro cálculo analítico consiste en la eliminación de F_{cons} de las ecuaciones. Los resultados muestran que si bien la fuerza conservativa asociada al sustrato determina el valor particular de P_{dis} , en absoluto es determinante en su comportamiento. A la vista de los resultados, τ resulta depender en alguna medida de F_{cons} . Sin embargo esta dependencia es suficientemente leve como para no cambiar el hecho de que P_{dis} no sea función de E_{dis} . Recordemos de nuevo que los resultados numéricos presentados en las figuras 6.10, 6.11 y 6.12 incluyen todos los ingredientes necesarios para describir un sustrato de forma razonable. Y el resultado analítico, tan solo incluye F_{dis} .

Para llegar a 6.52 hemos supuesto también que el sustrato era suficientemente duro, lo que nos ha permitido eliminar la variable z_0 de las ecuaciones identificándola con la amplitud: $z_0 \approx A$ (siempre que $z_0 \leq A_0$). Gracias a esto hemos podido calcular un valor aproximado para el promedio de zF_{dis} a varias oscilaciones.

El cálculo del promedio de zF_{cons} a varias oscilaciones es complicado por muchos motivos. En particular, hemos visto que dependiendo del valor de τ se tienen dos subrégimenes dentro del régimen de pulsación disipativa: uno en el que la punta toca el sustrato y oscila casi libre durante $N - 1$ oscilaciones hasta volver a tocar el sustrato ($P_{dis} < P_{dis}^{max}/2$) y otro régimen, en el que la punta toca el sustrato durante n oscilaciones y no lo toca en una sola de ellas ($P_{dis} < P_{dis}^{max}/2$). Esto significa que el valor de $\langle zF_{cons} \rangle_T$ es radicalmente distinto en uno y otro caso. Por lo tanto, incluso un cálculo aproximado, exigiría hacer la distinción explícita entre z_0 y A ya que dependiendo de su diferencia estará actuando solo la interacción atractiva o, en caso de que $A > z_0$, actuarán tanto la interacción atractiva como la repulsiva. La resolución de este sistema exigiría una nueva ecuación que relacionase A con z_0 con la que de hecho no contamos.

Finalmente, y tal vez más importante, hemos supuesto que el movimiento de la palanca es sinusoidal (6.25). Parece haber una contradicción implícita entre esta aproximación y el hecho de que la pulsación disipativa esté dirigida por una amplitud variable. Y sin embargo no hay tal contradicción. Solo se ha de entender que ahora tanto la amplitud como la fase no son promedios a uno sino a varios periodos.

Por otro lado, con el método de promedio temporal variable, no estamos buscando información precisa acerca de ΔA^+ , ΔA^- o de la pendiente de la amplitud de $z(t)$. Esa información, como hemos visto cuando atacamos el problema resolviendo la ecuación diferencial, es tremendamente sensible y para su solución no podemos hacer aproximaciones como $z_0 \approx A$ o proponer

una trayectoria sinusoidal. Por el contrario, lo que se hace con este método es preguntar al sistema, qué ritmos de pérdidas ($1/\tau$) son compatibles con las pérdidas de nuestro sistema oscilante.

En resumen, hemos visto que el cálculo que hemos hecho para desentrañar la dinámica de la pulsación disipativa y que ha dado lugar a la expresión (6.52) no depende de la forma funcional de F_{dis} . Tan solo es necesario que se ajuste a la forma general de una interacción disipativa de contacto (4.3). Y esto conduce a:

$$P_{dis} = \begin{cases} P_0 \frac{1 - \left(\frac{A}{A_0}\right)^2}{1 + \sqrt{1 + \left[\left(\frac{A_0}{A}\right)^2 - 1\right] \left[\left(\frac{2\pi I}{\lambda_{dis}\eta}\right)^2 + 1\right]}} & \text{en el régimen de pulsación} \\ \frac{F_{dis}^0 \lambda_{dis} \eta}{T} & \text{en el régimen armónico} \end{cases} \quad (6.63)$$

Hemos visto también que las aproximaciones que hemos hecho cambian el valor particular de P_{dis} pero no afectan a su comportamiento. La conclusión general es pues que, en el régimen de pulsación disipativa, la potencia disipada no depende de la energía disipada por contacto. Tan solo de detalles que conciernen a las distancias o tamaños típicos asociados con la interacción disipativa.

Por supuesto no se está aquí discutiendo la definición física de potencia. Es importante remarcar el hecho de que en todos los experimentos realizados, la potencia medida por el método de Cleveland [50] coincide con el valor de potencia calculado con la expresión 5.15. Esto es algo que se ha constatado en cada experimento numérico realizado. Por lo tanto, tampoco se está discutiendo la validez de la fórmula de Cleveland que ha resultado ser no solo acertada sino robusta. Lo que se presenta aquí es el peculiar régimen de funcionamiento de un sistema oscilante expuesto a una IDC que, debido a su propia idiosincrasia, se comporta de manera que la potencia media que disipa, no depende de la energía que disipa por contacto. Este es un resultado general que nace de ecuaciones y consideraciones igualmente generales. Si se observa la expresión 6.63 se concluye además que el resultado es completamente escalable ya que no hay nada exclusivo de la física a escala nanométrica en

él. Por tanto si se aumenta el valor de A o A_0 o λ_{dis} manteniendo el cociente λ_{dis}/A en los valores aquí estudiados (aproximadamente $0,01 < \lambda_{dis}/A < 0,4$), el resultado, el fenómeno y la expresión 6.63 deben seguir siendo válidos.

6.7. Trayectoria

Para finalizar este capítulo vamos a discutir brevemente una propuesta experimental que podría revelar de forma inequívoca la existencia real de este fenómeno. En el capítulo anterior mostramos un experimento (ver figura 5.15) cuyo resultado era un esquema de potencia disipada frente a A para varias amplitudes libres equivalente al observado en nuestras simulaciones [114]. Entendemos que este resultado no es concluyente. Para probar que este esquema está originado por una dinámica de contacto intermitente es necesario revelar este régimen de algún modo más directo.

Cómo podría revelarse este contacto intermitente es el asunto que queremos discutir en esta sección. La solución obvia es estudiar la trayectoria de la palanca. El régimen de pulsación disipativa descansa en el hecho de que asociada a la pérdida de energía se da una pérdida de amplitud en la oscilación de la palanca. El hecho de que la pérdida de energía esté producida por una IDC hace que las pérdidas (igual que los contactos) sean intermitentes. La pérdida de amplitud para los valores empleados en nuestras simulaciones son de unos pocos Angstroms (entre 1 y 2 para las simulaciones presentadas en este manuscrito). Esta cantidad es fácilmente detectable mediante un osciloscopio actual, que puede alcanzar una velocidad de muestreo de hasta 1 Gigahercio. Esto significa que para una amplitud de $25nm$ y una frecuencia de oscilación de $100kHz$, la precisión dz en trayectoria del osciloscopio de unos $15pm$:

$$dz = dtA\omega \cos \omega t \quad (6.64)$$

Por lo tanto, a priori sería posible detectar variaciones de $\Delta A^- = 1\text{\AA}$. Sin embargo no estamos aquí valorando el efecto del ruido proveniente del equipo electrónico ni el del ruido térmico. El primero afecta al límite de detección y el segundo a la propia dinámica de la palanca. Se puede comprobar que las tres magnitudes que nos interesan se encuentran aproximadamente en el mismo orden de magnitud: el ruido térmico ($\approx 0,1\text{\AA}$), la precisión del equipo ($\approx 0,1\text{\AA}$) y la amplitud de pulsación ($\Delta A^- \approx 1\text{\AA}$). Esto podría dificultar la detección de la pulsación.

Sin embargo esto podría resolverse analizando la transformada de Fourier (TF) de la señal $z(t)$. Hemos visto que a grandes rasgos la pulsación disipativa se manifiesta como una envolvente sobre la trayectoria de la palanca. Esta envolvente tiene una periodicidad τ . Supongamos que nos encontramos en una situación tal que τ es siempre el mismo en el tiempo, como sucede por

ejemplo en la figura 6.2. O como ocurre en la figura 6.13a donde la palanca toca el sustrato aproximadamente una de cada cinco oscilaciones. En este caso, la periodicidad de la trayectoria es de $\tau \approx 5T$. En este experimento el valor de la potencia disipada máxima es de $1pW$. Para la configuración de A y A_0 que hemos elegido, la palanca toca el sustrato una de cada cinco veces y por tanto disipa $0,2pW$.

Sabemos que la transformada de Fourier de una función periódica puede escribirse como:

$$z(\omega) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n \delta(\omega - \omega_n) \quad (6.65)$$

con

$$\omega_n = \frac{2\pi n}{\tau} \quad (6.66)$$

y

$$A_n = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} z(t) e^{-i\omega_n t} dt \quad (6.67)$$

Por tanto, de forma muy esquemática, lo se se observará al representar $A(\omega)$ vs. ω es una sucesión de máximos en frecuencias que coincidan con ω_n . La altura de estos máximos viene determinada por A_n . Por ello esperaríamos encontrar un máximo en la frecuencia de oscilación del sistema ω y una secuencia de máximos a las frecuencias de pulsación $2\pi/\tau$.

En la figura 6.13b y c hemos representado la transformada de Fourier de la trayectoria presentada en 6.13a. Observamos un máximo muy marcado a una frecuencia $\nu_0 = 100kHz$ que es la frecuencia de oscilación de la palanca correspondiente a ω_0 . Su altura es de unos $24nm$ como corresponde a la amplitud de oscilación de la palanca. Entorno a este máximo y en frecuencias múltiplos de $1/\tau$ ($\nu_\tau = 20, 40, 60, \dots kHz$) se observan los máximos correspondientes a la frecuencia de pulsación disipativa. El primer pico que aparece es el que dictamina el valor del periodo de pulsación, en este caso, como ya hemos dicho, $\tau = 1/20kHz = 5/\nu_T = 5T$. De este modo vemos que, en ausencia de ruido térmico, la transformada de Fourier de la trayectoria en régimen de pulsación disipativa tiene una marca inequívoca.

En este experimento hemos analizado una trayectoria con una periodicidad razonablemente “limpia”. ¿Qué ocurre cuando τ no tiene un valor constante en el tiempo?. En el siguiente experimento hemos calculado la transformada de Fourier de la trayectoria obtenida del experimento propuesto en 6.2 y cuyo resultado se presenta en la figura 6.4. En este experimento se observaba la trayectoria de la palanca cuando el valor de la disipación era

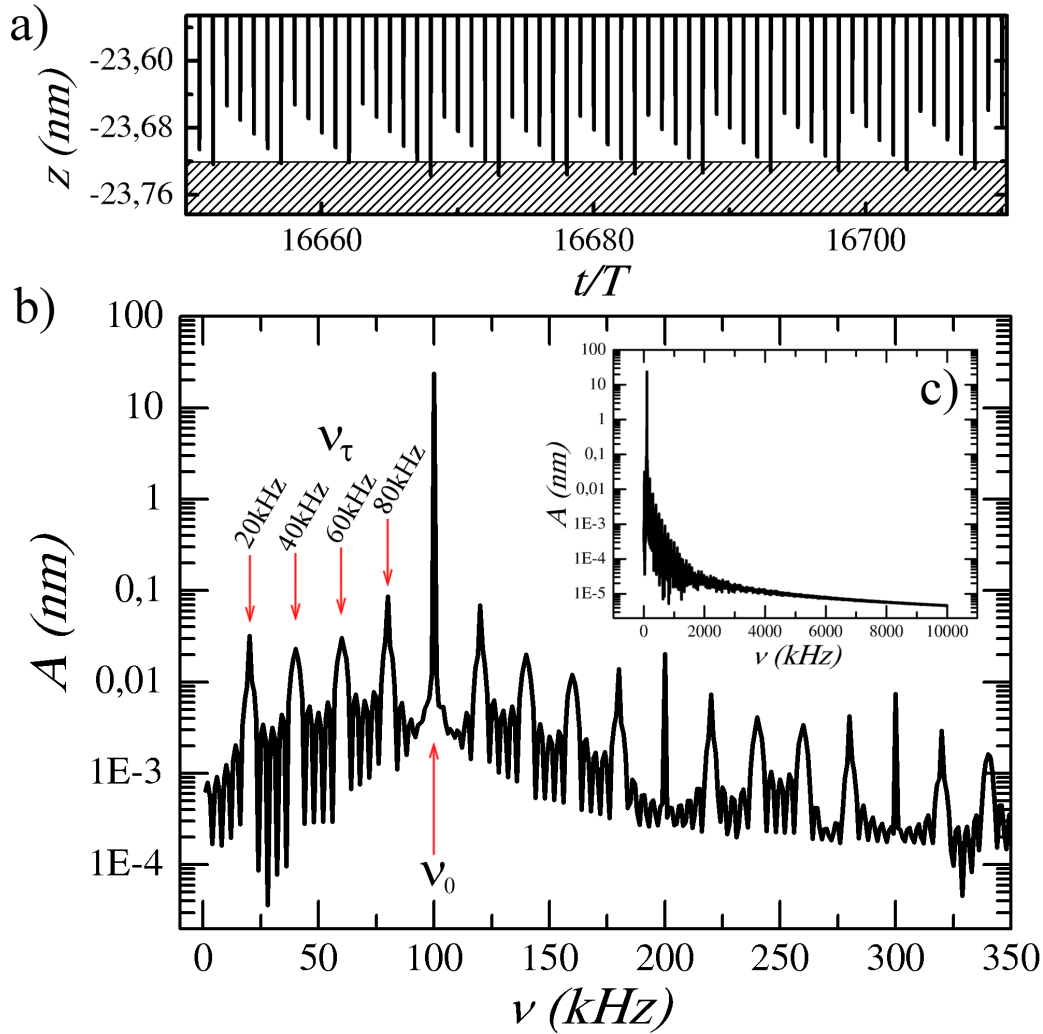


Figura 6.13: a) Mínimos de la oscilación de la palanca para $A_0 = 25nm$. Los detalles de este cálculo se resumen en la tabla 5.1. El valor de A es tal que el sistema disipa un quinto de P_{dis}^{max} que en este caso es $1pW$. b) Detalle de la transformada de Fourier. Se observa un máximo muy pronunciado para la frecuencia de oscilación de la palanca ν_0 y pequeños picos en los múltiplos de la frecuencia de pulsación disipativa ν_τ .

$P_{dis} = 0,28pW$ con $P_{dis}^{max} = 1pW$. La palanca en este caso toca el sustrato de forma intermitente con τ alternando entre tres y cuatro oscilaciones. En la figura 6.14a hemos representado los mínimos de la trayectoria de la palanca y en las figuras 6.14b y c la transformada de Fourier de la trayectoria de la palanca en este experimento.

De nuevo se observa un pico con una altura de unos $23nm$ a la frecuencia de oscilación de la palanca ν_0 . De igual manera que antes, se observan picos a frecuencias asociadas a la frecuencia de pulsación disipativa, de 28 , 45 , 54 y $72kHz$. El primero de ellos determina el valor de τ en $3,6T$ que se corresponde

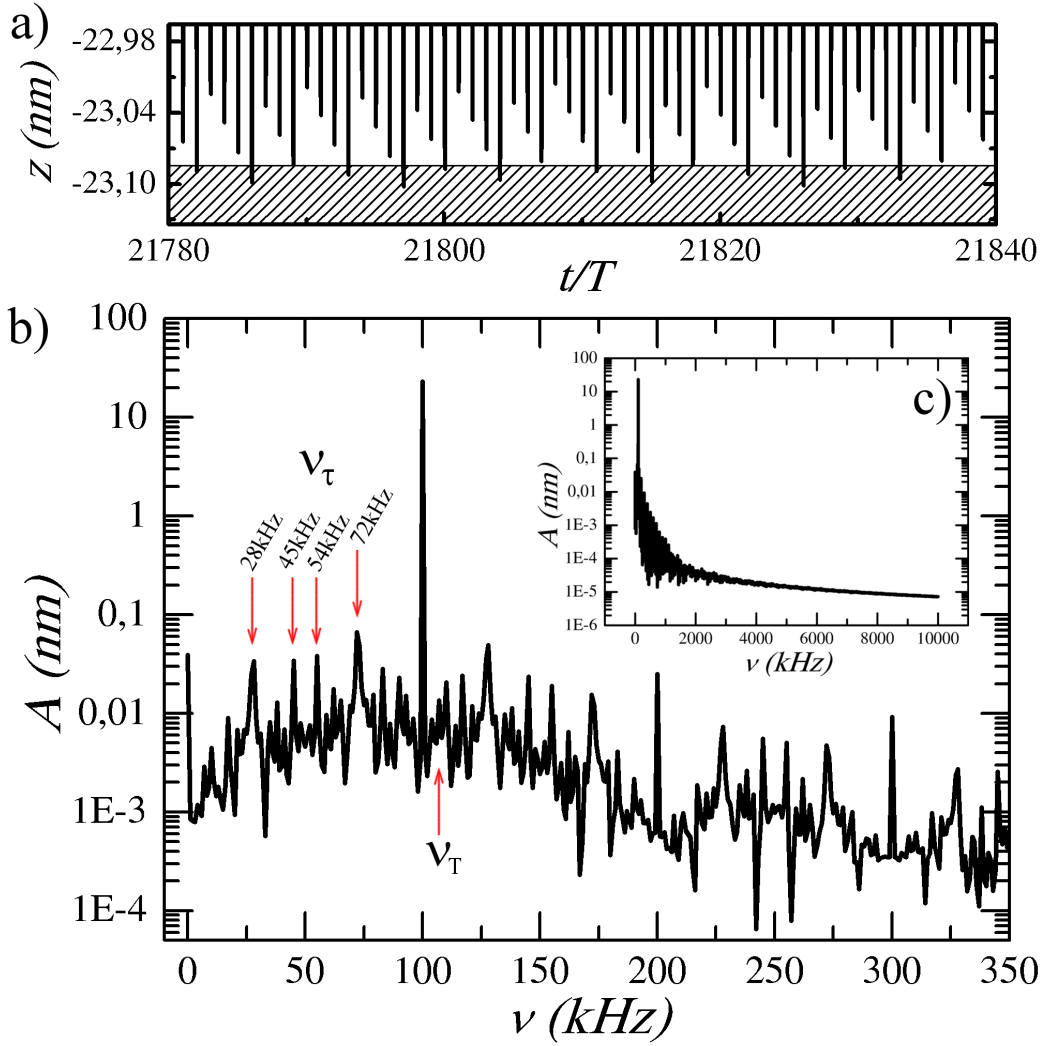


Figura 6.14: a) Mínimos de la oscilación de la palanca para $A_0 = 25\text{nm}$. Los detalles de este cálculo se resumen en la tabla 5.1. El valor de A es tal que el sistema disipa un 28% de P_{dis}^{max} que en este caso es 1pW . b) Detalle de la transformada de Fourier. Se observa un máximo muy pronunciado para la frecuencia de oscilación de la palanca ν_0 y pequeños picos debidos al periodo de pulsación disipativa ν_τ .

con lo observado en la figura 6.14a y por supuesto con el valor de la potencia disipada:

$$P_{dis} = \frac{F_{dis}^0 D_c}{2} \nu_\tau = \frac{10\text{nN} \times 2\text{nm}}{2} 28\text{kHz} = 0,28\text{pW} \quad (6.68)$$

En resumen, la medición de este primer máximo en la curva $A(\nu)$ del que se extrae el valor de τ , junto con una medida experimental de P_{dis} (conocido P_{dis}^{max}), sí representaría una evidencia experimental de la existencia del régimen de pulsación disipativa y su importancia en el ritmo de pérdidas en AFM.

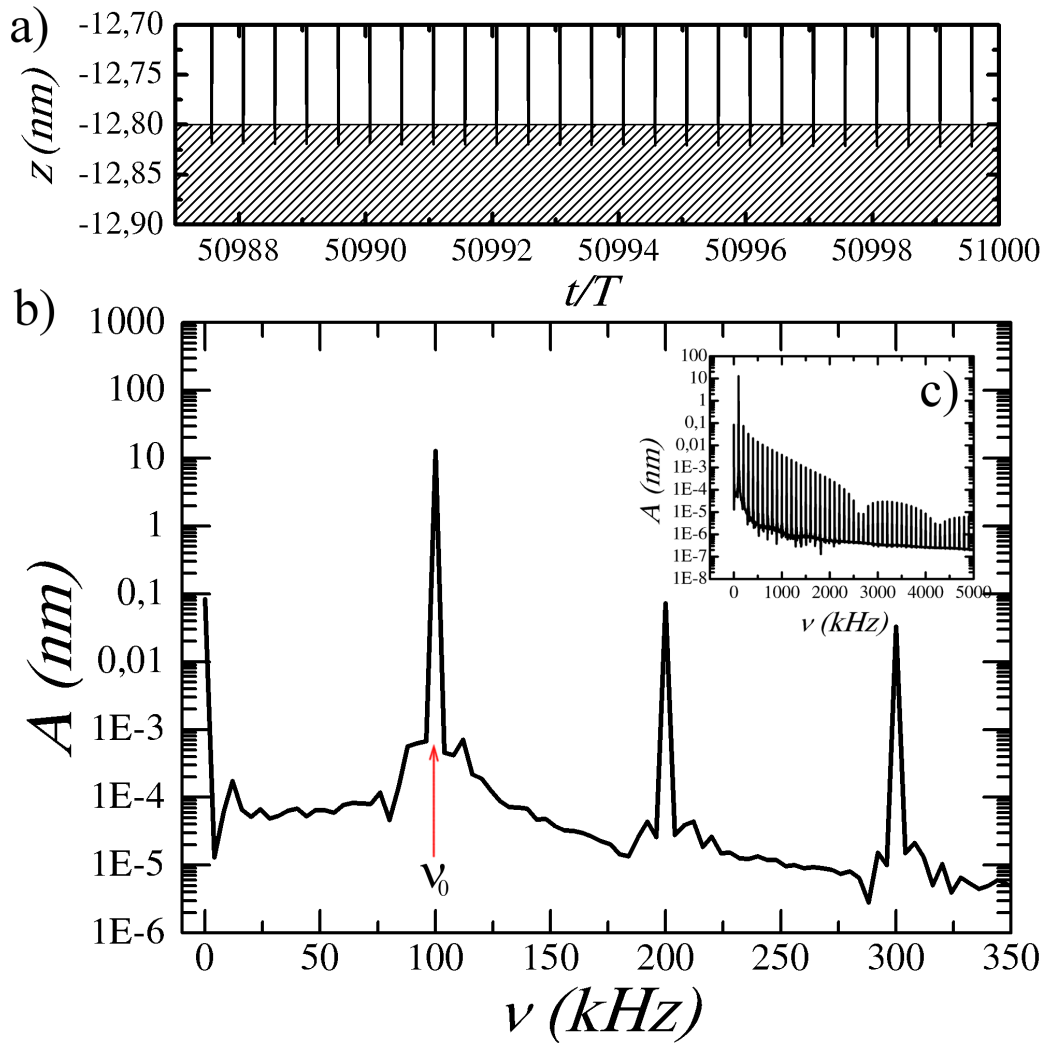


Figura 6.15: a) Mínimos de la oscilación de la palanca para $A_0 = 25nm$. Los detalles de este cálculo se resumen en la tabla 5.1. El valor de A es de unos $13nm$ de forma que el sistema está en el régimen repulsivo y por ello disipa una cantidad de potencia igual a $1pW$. b) Detalle de la transformada de Fourier. Se observa un máximo muy pronunciado para la frecuencia de oscilación de la palanca ν_0 que indica que esta es la única periodicidad del sistema.

Por supuesto, fuera del régimen de pulsación, la punta activa la interacción disipativa en cada oscilación dando lugar a una trayectoria altamente sinusoidal como se puede apreciar en la figura 6.15. En la figura 6.15a se observa que la amplitud es constante y esto da lugar a que en la transformada de Fourier de esta trayectoria solo se observen los máximos debidos a la frecuencia de trabajo (y de sus múltiplos), que como ya hemos dicho es de $100kHz$.

Recordamos que en estos cálculos no estamos teniendo en cuenta ni el ruido térmico asociado a la palanca ni las limitaciones electrónicas del equipo

de medida. Se esperaría que ambos efectos camuflasen los máximos debidos a la pulsación de la palanca.

6.8. Conclusiones

- El análisis de la trayectoria de la palanca expuesta a una interacción disipativa de contacto revela una dinámica de contacto intermitente a la que hemos llamado régimen pulsación disipativa. La amplitud de la oscilación presenta una envolvente cuya estructura determina el valor de la potencia disipada promedio.
- Las propiedades de esta estructura se han sintetizado en el periodo de pulsación τ que fija el valor del cociente entre potencia y energía de forma inequívoca.
- La periodicidad dada por τ no siempre se establece en un número pequeño de oscilaciones. En general es necesario computar una gran cantidad de ellas para calcular el valor promedio de la potencia disipada.
- La pulsación disipativa presenta además una cierta cualidad de autorregulación. Esto significa que el valor de τ no se establece en un contacto disipativo aislado sino que son necesarios un cierto número de ellos para que el sistema alcance un régimen estacionario, estabilizando así el ritmo de consumo de energía.
- El cálculo numérico muestra que la potencia media disipada no es una función de la energía disipada por contacto sino de los detalles particulares de la interacción.
- A través del empleo del concepto de promedio temporal variable, se ha encontrado un sistema de ecuaciones que permite calcular el periodo de la pulsación disipativa.
- Tras simplificaciones que, a la vista de los resultados, han resultado ser muy leves, se ha llegado a la conclusión de que en el régimen de pulsación disipativa, la potencia media disipada por la interacción punta-sustrato, no depende en absoluto de la energía disipada por contacto. Depende fuertemente de las propiedades del oscilador (k , Q), de la amplitud y la amplitud libre de oscilación y levemente de la longitud típica λ_{dis} de la interacción disipativa de contacto.
- El resultado es completamente escalable. La cantidad que determina la escala del problema es la longitud propia de la interacción λ_{dis} . De esta manera, si se piensa en una interacción en la que λ_{dis} tenga dimensiones macroscópicas y se escalan A y A_0 en consecuencia, el fenómeno de pulsación debe reproducirse igualmente.

- Los experimentos realizados hasta ahora muestran resultados positivos aunque no concluyentes para validar el fenómeno de la pulsación disipativa. En ausencia de ruido térmico, la transformada de Fourier de la trayectoria en régimen de pulsación es una marca inequívoca del fenómeno de contacto intermitente.

Capítulo 7

Conclusiones

7.1. Capilaridad

Se ha desarrollado un modelo para calcular las fuerzas capilares que tienen lugar cuando un menisco de agua condensa entre un plano y una esfera. El modelo indica que la fuerza capilar, en equilibrio termodinámico, es lineal con la distancia punta-muestra. El cálculo energético previo al cálculo de fuerzas predice de forma natural la existencia de histéresis con respecto al movimiento relativo de la punta con respecto al sustrato.

El modelo indica además que la longitud D_c que un menisco puede ser estirado antes de romperse aumenta con la humedad. Por otro lado, tanto F_{cap}^0 como D_c dependen en buena aproximación de la suma de los cosenos de los ángulos de contacto y lo hacen (en contra de nuestra intuición previa) de forma muy simétrica. Se concluye así que una medida de la fuerza capilar, es una medida de la hidrofobicidad del sustrato. A pesar de esto, la adquisición de curvas fuerza-distancia mediante el uso del AFM no nos permite llevar a cabo esta medida.

Con objeto de explicar la variabilidad en la medida experimental de F_{cap}^0 con la humedad, se ha generalizado el modelo de fuerza capilar para puntas cónicas con un ápice esferoidal. De esta forma se puede calcular el valor de la fuerza capilar F_{cap} para geometrías que van desde puntas afiladas a puntas romas pasando por esferas.

Se ha mostrado como la geometría es determinante en el comportamiento de la fuerza de adhesión capilar con la humedad: las puntas afiladas dan lugar a fuerzas crecientes y las puntas achatadas, a fuerzas decrecientes. Añadiendo a la geometría el efecto de la corrugación nanométrica en la punta, se amplía aún más el abanico de posibles comportamientos de $F_{cap}^0(H)$. Esto puede explicar la variedad de comportamientos que se dan experimentalmente cuando se mide la fuerza de adhesión en función de la humedad relativa.

Para profundizar en la comprensión de la dependencia de $F_{cap}^0(H)$ con la geometría se ha desarrollado un modelo basado en el análisis de la presión

de Laplace que, aunque de forma gruesa, explica satisfactoriamente dicho comportamiento.

Finalmente se ha mostrado cómo las fuerzas capilares invierten su signo cuando la punta, al indentar el sustrato, atraviesa el menisco. Se observa también que esta fuerza es casi constante y muy pequeña comparada con el valor de la fuerza cuando las distancias son positivas.

7.2. Potencia Disipada

La potencia disipada medida frente a la amplitud da lugar a dos señales bien diferenciadas. La primera de ellas está estrechamente relacionada con la cantidad de energía perdida por contacto a través del periodo de oscilación de la palanca. La segunda, por el contrario, no es una medida de las pérdidas por contacto (E_{dis}) sino más bien una mezcla de los detalles de la interacción que genera las pérdidas (F_{dis}^0 y D_c) y las propiedades del oscilador (A , A_0 , k , Q).

Resultados preliminares muestran que los dos regímenes de disipación están ligados al fenómeno de biestabilidad. En el régimen repulsivo, P_{dis} es máxima y constante pues solo depende de la energía disipada por contacto. En el régimen atractivo, la potencia disipada se hace función no solo de las propiedades de F_{dis} sino también de las características estáticas y dinámicas de la oscilación.

Finalmente hemos mostrado cómo el hecho de que la capilaridad esté dirigida por una interacción disipativa nos permite emplear la medida de disipación en el régimen repulsivo como una medida de la hidrofobicidad del sustrato. La potencia disipada muestra ser en muy buena aproximación una función de la suma de los cosenos de los ángulos de contacto al cuadrado.

El análisis de la trayectoria de la palanca expuesta a una interacción disipativa de contacto revela una dinámica de contacto intermitente a la que hemos llamado régimen pulsación disipativa. La amplitud de la oscilación presenta una envolvente cuya estructura determina el valor de la potencia disipada promedio. Las propiedades de esta estructura se han sintetizado en el periodo de pulsación τ que fija el valor del cociente entre potencia y energía de forma inequívoca. Esta periodicidad dada por τ no siempre se establece en un número pequeño de oscilaciones. En general es necesario computar una gran cantidad de ellas para calcular el valor promedio de la potencia disipada. La pulsación disipativa presenta además una cierta cualidad de autorregulación. Esto significa que el valor de τ no se establece en un contacto disipativo aislado sino que son necesarios un cierto número de ellos para que el sistema alcance un régimen estacionario, estabilizando así el ritmo de consumo de energía.

El cálculo numérico muestra que la potencia media disipada no es una función de la energía disipada por contacto sino de los detalles particulares

de la interacción. A través del empleo del concepto de promedio temporal variable, se ha encontrado un sistema de ecuaciones que permite calcular el periodo de la pulsación disipativa. Tras simplificaciones que, a la vista de los resultados, han resultado ser muy leves, se ha llegado a la conclusión de que en el régimen de pulsación disipativa, la potencia media disipada por la interacción punta-sustrato, no depende en absoluto de la energía disipada por contacto. Depende fuertemente de las propiedades del oscilador (k, Q), de la amplitud y la amplitud libre de oscilación y levemente de la longitud típica λ_{dis} de la interacción disipativa de contacto.

El resultado es completamente escalable. La cantidad que determina la escala del problema es la longitud propia de la interacción λ_{dis} . De esta manera, si se piensa en una interacción en la que λ_{dis} tenga dimensiones macroscópicas y se escalan A y A_0 en consecuencia, el fenómeno de pulsación debe reproducirse igualmente.

Por último, técnicamente, la comprobación experimental de la existencia del régimen de pulsación disipativa es muy compleja. Por un lado sería necesario diseñar interacciones disipativas de contacto ajustables. Y por otro lado, el tamaño de la amplitud de pulsación (ΔA^-) se encuentra en el límite de detección de los equipos convencionales. Experimentos realizados hasta ahora muestran resultados positivos aunque no concluyentes.

Apéndice A

Cálculos Geométricos

Las cifras no mienten, pero los mentirosos también usan cifras.

Henry David Thoreau

En este apéndice calcularemos el volumen y las superficies asociadas a nuestro problema de capilaridad para una punta esferoidal. Suponemos que el menisco que condensa entre el ápice de la punta y el sustrato toma forma de anillo pendular. Se conoce así al sólido de revolución encerrado entre un toro y dos esferas como las representadas en la figura A.1. Como se observa en la figura, esta estructura tiene cuatro radios de curvatura. En nuestro modelo, R_1 es lo que generalmente denominamos radio de curvatura del menisco R , R_2 representa el radio de la punta R_t , R_3 juega el papel de anchura del menisco W y R_4 en nuestro caso es el radio de curvatura del sustrato, que consideraremos infinito.

Calcularemos de forma detallada el volumen y las superficies que conforman este menisco cuando condensa entre un sustrato plano y una punta esferoidal de semiejes a (en x e y) y b (en el eje z) unida a un cono truncado con un ángulo de ataque σ . El cálculo para un esferoide nos permite, variando a y b calcular la geometría de meniscos sostenidos por puntas casi cónicas (para $a \ll b$), achatadas o casi romas (para $a \gg b$) o por supuesto, esféricas ($a = b = R_t$). Fijaremos el valor de la distancia punta-muestra D , los ángulos de contacto θ_1 y θ_2 y el ángulo de ataque del cono σ .

En este modelo, el menisco puede condensar en dos regiones diferentes: o bien con su punto más alto en contacto con el esferoide (menisco de la derecha en la figura A.2) o sobre el tronco de cono (menisco de la izquierda en A.2).

Conviene indicar que dado que el cálculo se realiza numéricamente, no serán necesarias expresiones cerradas para todas las cantidades que aquí se enumeran. Esto nos conduciría a ecuaciones trascendentes que dificultarían el cálculo. Se darán, por el contrario, relaciones progresivas de tal manera que obtenida una cantidad, se puede calcular la siguiente.

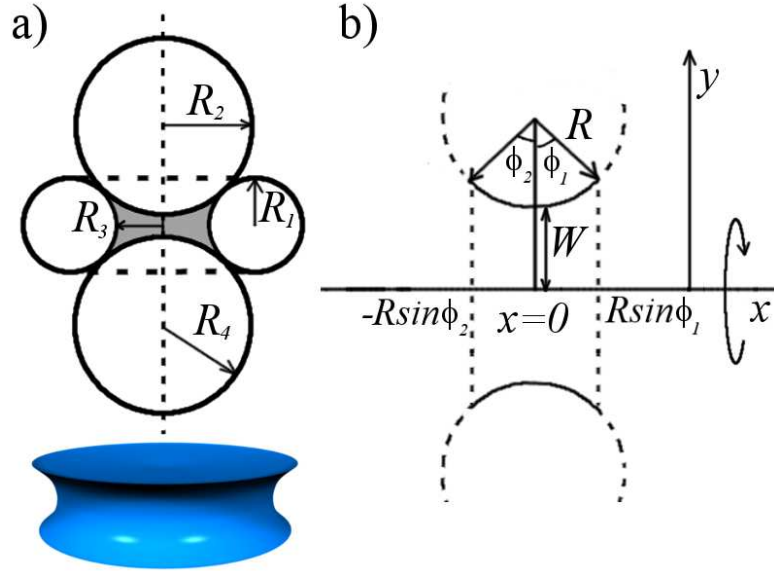


Figura A.1: a) Un anillo pendular es la forma geométrica contenida entre el espacio interior de un toro limitado a su vez por dos esferas. b) Esquema para el cálculo del volumen y la superficie radial del anillo pendular con $R_2 = R_4 = \infty$.

A.1. Esferoide

Dividiremos el problema en dos partes. En la primera, desarrollaremos relaciones geométricas entre las variables de nuestro problema. Esto puede hacerse en dos dimensiones (x y z) dado que nuestra punta tiene simetría cilíndrica. En la segunda parte calcularemos el volumen y las superficies de nuestro menisco.

En esta primera parte tomaremos como variable independiente la coordenada x_e sobre la curva de la elipse (ver figura A.2). Dada x_e se puede calcular z_e como:

$$z_e = b\sqrt{1 - x_e^2/a^2} \quad (\text{A.1})$$

Para cada par (x_e, z_e) se puede calcular la pendiente de la elipse:

$$\tan \mu = \frac{b^2 x_e}{a^2 z_e} \quad (\text{A.2})$$

El ángulo μ es útil por varios motivos. En primer lugar nos permite traducir los ángulos de contacto θ_1 y θ_2 en los ángulos ϕ_1 y ϕ_2 mucho más cómodos para el cálculo:

$$\phi_1 = \pi/2 - \theta_1 - \mu \quad (\text{A.3})$$

$$\phi_2 = \pi/2 - \theta_2 \quad (\text{A.4})$$

En segundo lugar, μ nos ayudará a determinar dónde acaba el esferoide y dónde comienza el cono truncado. Hemos fusionado ambas figuras geométricas de manera que su unión sea suave. Así, en el punto de conexión:

$$\mu = \pi/2 - \sigma \quad (\text{A.5})$$

Por lo tanto, registrar el valor de μ es crítico en el cálculo. Ahora se puede definir, dado x_e y conocida la distancia D del ápice de la punta a la muestra, el radio R , la anchura W y la longitud L_s :

$$R = \frac{b + D - z_e}{1 + \sin \phi_1} \quad (\text{A.6})$$

$$W = x_e + R(\cos \phi_1 - 1) \quad (\text{A.7})$$

$$L_s = R + W \quad (\text{A.8})$$

Nuestro menisco tiene como perfil axial un arco de circunferencia de radio R (ver figura A.1b). De forma que es un sólido de revolución cuyo volumen podemos calcular inicialmente como el contenido entre dos planos y definido por la curva:

$$y(x) = W + R - \sqrt{R^2 - x^2} \quad (\text{A.9})$$

Obsérvese que estas coordenadas x, y no tienen relación con los puntos sobre el perfil del esferoide x_e, z_e . Se emplean tan solo este cálculo particular. El volumen contenido por esta curva puede escribirse como:

$$V_\infty = \pi \int_{-R \sin \phi_1}^{R \sin \phi_2} \left(W + R - \sqrt{R^2 - x^2} \right)^2 dx \quad (\text{A.10})$$

El subíndice ∞ indica que este volumen se corresponde al del menisco contenido entre dos superficies planas. El resultado de esta integral es:

$$\begin{aligned} V_\infty = \pi R^3 \left\{ (\sin \phi_1 + \sin \phi_2) \left(1 + \frac{(W + R)^2}{R^2} \right) - \right. & (\text{A.11}) \\ & - \frac{1}{3} (\sin^3 \phi_1 + \sin^3 \phi_2) - \\ & \left. - \left(1 + \frac{W}{R} \right) (\sin \phi_1 \cos \phi_1 + \sin \phi_2 \cos \phi_2 + \phi_1 + \phi_2) \right\} \end{aligned}$$

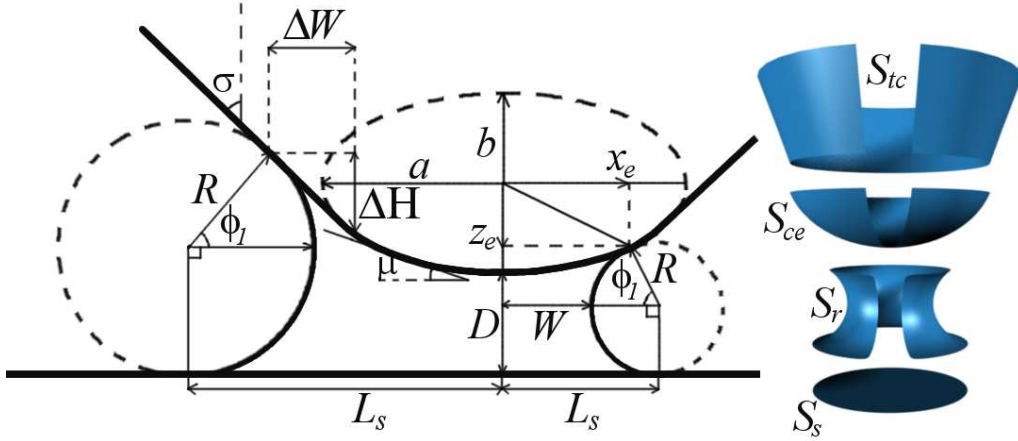


Figura A.2

Para obtener el volumen real de nuestro menisco habremos de restarle a V_∞ el volumen del casquete esférico cubierto por el menisco V_{ce} :

$$V_{ce} = \frac{\pi [D - R(\sin \phi_1 + \sin \phi_2)] [3R_t^2 - (D - R(\sin \phi_1 + \sin \phi_2))^2]}{3} \quad (\text{A.12})$$

Por tanto, el volumen del menisco es:

$$V = V_\infty - V_{ce} \quad (\text{A.13})$$

Para el cálculo de la superficie radial del anillo pendular se procede de igual manera. El valor de S_r viene dado por:

$$S_r = 2\pi \int_{-R \sin \phi_1}^{R \sin \phi_2} y(x) \sqrt{1 + \left(\frac{dy(x)}{dx}\right)^2} dx \quad (\text{A.14})$$

donde, al igual que antes, $y(x)$ se extrae de la ecuación A.26. Así, la superficie radial toma la forma:

$$S_r = 2\pi R [L_s (\phi_1 + \phi_2) - R (\sin \phi_1 + \sin \phi_2)] \quad (\text{A.15})$$

La superficie del casquete esférico es algo más complicada y necesita de dos expresiones dependiendo de si el esferoide es alargado ($b > a$):

$$S_{ce} = \pi a \left[b \sqrt{1 - c_+^2 b^2} - z_e \sqrt{1 - z_e^2 c_+^2} + \frac{\sinh^{-1}(c_+ b)}{c_+} - \frac{\sinh^{-1}(c_+ z_e)}{c_+} \right] \quad (\text{A.16})$$

o achatado ($b < a$):

$$S_{ce} = \pi a \left[b\sqrt{1 + c_-^2 b^2} - z_e \sqrt{1 + z_e^2 c_-^2} + \frac{\sinh^{-1}(c_- b)}{c_-} - \frac{\sinh^{-1}(c_- z_e)}{c_-} \right] \quad (\text{A.17})$$

con $c_+ = \sqrt{a^2 - b^2}/b^2$ y $c_- = \sqrt{b^2 - a^2}/b^2$. Y finalmente la superficie del sustrato cubierta por el menisco:

$$S_s = \pi L_s^2 \quad (\text{A.18})$$

Dadas estas expresiones se procede de la siguiente manera. Dado un x_e se calculan los R , W y μ correspondientes, y con estos el resto de variables. Hecho esto se puede calcular el valor de los volúmenes y superficies del menisco. Y así se va aumentando x_e hasta que éste alcanza un valor tal que $\mu(x_e, z_e) = \pi/2 - \sigma$. Entonces, la parte alta del menisco entra en contacto con el tronco de cono y las expresiones para el cálculo deben modificarse.

A.2. Tronco de Cono

Del mismo modo que antes, en primer lugar resolveremos las relaciones entre las distintas variables del cálculo. En este caso tomaremos R como variable independiente y a partir de ella obtendremos todas las cantidades necesarias para nuestro cálculo, a saber:

$$\phi_1 = \sigma - \theta_1 \quad (\text{A.19})$$

$$\phi_2 = \pi/2 - \theta_2 \quad (\text{A.20})$$

$$\Delta H = R(\sin \phi_1 + \sin \phi_2) - D - b + z_{ef} \quad (\text{A.21})$$

$$\Delta W = \Delta H \tan \sigma \quad (\text{A.22})$$

$$W = \Delta W + x_{ef} - R(1 - \cos \phi_1) \quad (\text{A.23})$$

$$L_s = R(\cos \phi_1 - \cos \phi_2) + \Delta W + x_{ef} \quad (\text{A.24})$$

En primer lugar, x_{ef} y z_{ef} son los valores de x_e y z_e con $\mu = \pi/2 - \sigma$, es decir, los últimos valores calculados en el ciclo anterior. Aunque en cualquier caso se puede dar una expresión cerrada para estas coordenadas:

$$x_{ef} = \frac{a^2 \tan(\pi/2 - \sigma)}{\sqrt{a^2 \tan^2(\pi/2 - \sigma) + b^2}} \quad (\text{A.25})$$

Y por supuesto, conocido x_{ef} , el valor de z_{ef} se obtiene de la ecuación A.1.

La altura ΔH es la distancia vertical entre el punto de contacto cono-menisco y el punto de unión cono-esferoide. Y la anchura ΔW es esa misma distancia en horizontal.

Conocidas estas relaciones se puede ahora calcular el volumen del menisco del mismo modo que antes, puesto que de nuevo, la curva del perfil se describe con la misma ecuación:

$$y(x) = W + R - \sqrt{R^2 - x^2} \quad (\text{A.26})$$

Y se hace la misma integral cambiando los límites de integración como queda indicado en A.19 y A.20. Ahora el volumen V_∞ se escribe como en A.11 cambiando los valores de ϕ_1 y ϕ_2 . A este volumen se le ha de restar el volumen del casquete esferoidal que en este caso permanece constante frente a cambios de R :

$$V_{ce} = \pi a^2 \left[\frac{2b}{3} - z_{ef} + \frac{z_{ef}^3}{3b^2} \right] \quad (\text{A.27})$$

Asimismo se le ha de sustraer el volumen del tronco de cono embebido en el menisco:

$$V_{tc} = \frac{\pi \Delta H}{3} [x_{ef}^2 + (\Delta W + x_{ef})^2 + x_{ef} (\Delta W + x_{ef})] \quad (\text{A.28})$$

que por supuesto crece a medida que crecen ΔH y ΔW . De esta manera $V = V - V_{ce} - V_{tc}$.

El valor de las superficies se calcula del mismo modo que en la sección anterior. S_r se calcula con la misma expresión que en A.15 con los límites de integración dados por A.19 y A.20. Y finalmente, el valor de la superficie del tronco de cono S_{tc} , del esferoide S_{ce} y del sustrato cubierto por el menisco S_s .

$$S_{tc} = \pi (2x_{ef} + \Delta W) \sqrt{\Delta H^2 + \Delta W^2} \quad (\text{A.29})$$

$$(\text{A.30})$$

$$S_s = \pi L_s^2 \quad (\text{A.31})$$

Apéndice B

Disipación en Modos Estáticos

Si no estás totalmente confuso es que no has sido totalmente informado.

Anónimo

En la introducción de este manuscrito vimos que una posible medida a realizar con el AFM era la adquisición de una curva fuerza-distancia. En este experimento se obtiene un dato particularmente interesante, como es la fuerza de adhesión F_{adh} . Además, en estas curvas se observa generalmente un ciclo de histéresis: el salto al contacto entre punta y muestra se produce a una distancia z'_0 y éstas se separan a otra cierta distancia z''_0 donde $z'_0 < z''_0$ (ver figura B.1). El área contenida entre estas dos distancias, S_{fz} , ha sido siempre considerada como un reflejo de la pérdida de energía cuyo origen reside en la interacción entre punta y muestra. El objetivo de este apéndice es aclarar el sentido de esta cantidad y su relación con la energía disipada debido a pérdidas intrínsecas relativas a la muestra que ya ha sido discutido brevemente [115]. El área S_{fz} puede escribirse como:

$$S_{fz} = \frac{(2F_{adh} - k\Delta z_0) \Delta z_0}{2} \quad (\text{B.1})$$

donde $\Delta z_0 = z''_0 - z'_0$ y k es la constante de fuerza del fleje. Punta y muestra se separan cuando la fuerza de adhesión se iguala con la deflexión del fleje veces su constante de fuerza. De esta forma, el valor de z''_0 puede extraerse de la igualdad:

$$z''_0 = \frac{F_{adh}}{k} \quad (\text{B.2})$$

Para calcular la distancia a la que el fleje salta al contacto z'_0 emplearemos el modelo desarrollado por Hao, Baró y Sáenz en 1990 [52]. Este modelo trata a la punta del fleje del microscopio como una masa unida a un muelle cuya energía puede escribirse como:

$$U_t = \frac{1}{2}k\Delta z_t^2 \quad (\text{B.3})$$

donde Δz_t representa los desplazamientos de la punta relativos a su posición de equilibrio (ver figura B.1). La muestra, por otro lado, se comporta en primera aproximación también como un muelle de manera que su energía puede escribirse como:

$$U_m = \frac{1}{2}k_m\Delta z_m^2 \quad (\text{B.4})$$

donde, igual que antes, k_m es la constante de fuerza del sustrato y z_m el desplazamiento relativo a su posición de equilibrio.

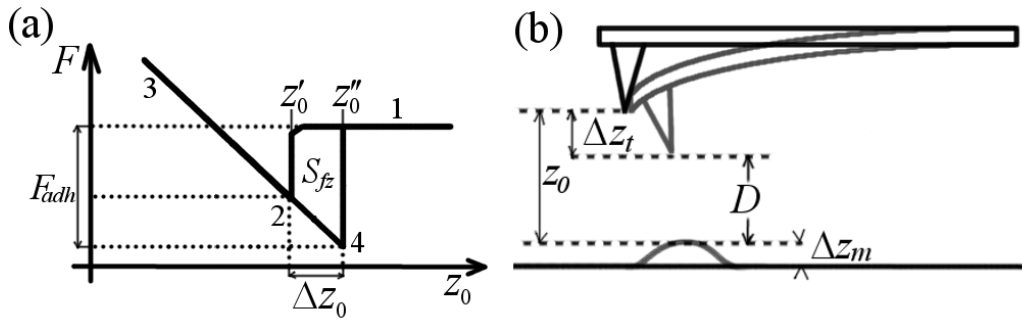


Figura B.1

Por último, entre punta y muestra existe una interacción que habitualmente se modeliza como una fuerza de van der Waals:

$$F_{vdw} = -\frac{\mathcal{H}R_t}{6D^2} \quad (\text{B.5})$$

donde R_t es el radio de la punta, D la distancia punta-muestra y \mathcal{H} la constante de Hamaker. La distancia punta muestra puede definirse como la distancia entre la punta del fleje en reposo z_0 menos los desplazamientos de equilibrio de punta y muestra:

$$D = d_0 - \Delta z_t - \Delta z_m \quad (\text{B.6})$$

En este contexto, la fuerza de adhesión puede escribirse como:

$$F_{adh} = \frac{\mathcal{H}R_t}{6a_0^2} \quad (\text{B.7})$$

donde a_0 es una distancia interatómica. Por tanto solo queda calcular el valor de z'_0 . Según el modelo de Sáenz esta distancia puede escribirse como:

$$z'_0 = 3\alpha \left[\frac{\mathcal{H}R_t}{24\alpha^2 k} \right]^{1/3} \quad (\text{B.8})$$

donde $\alpha = 1 + k/k_s$. Si uno supone un sustrato con un alto módulo de Young, entonces $k \ll k_s$ y $\alpha \approx 1$. Entonces:

$$z'_0 = 3 \left[\frac{\mathcal{H}R_t}{24k} \right]^{1/3} \quad (\text{B.9})$$

Este resultado parece tener sentido a priori: z'_0 será más pequeña cuanto mayor sea la constante del muelle y mayor cuanto más intensa sea la fuerza de van der Waals o el radio de la punta. Con un poco de álgebra se puede llegar a que para que z'_0 sea menor que z''_0 se debe cumplir que:

$$\mathcal{H}^2 R_t^2 > 486k^2 a_0^6 \quad (\text{B.10})$$

Esto es cierto generalmente, salvo que la punta del microscopio sea muy pequeña o su constante de fuerza muy alta. En ese caso la histéresis desaparecerá haciendo $\Delta z_0 = 0$. En cualquier otro caso Δz_0 tiene un valor finito y positivo incluso en ausencia de una interacción disipativa explícita en el sustrato. Ahora se puede escribir la energía asociada al ciclo de histéresis como:

$$S_{fz} = \frac{1}{2k} \left[F_{adh}^2 - (kz'_0)^2 \right] \quad (\text{B.11})$$

que más explícitamente toma la forma:

$$S_{fz} = \frac{1}{2k} \left[\left(\frac{\mathcal{H}R_t}{6a_0^2} \right)^2 - \frac{9}{4} \left(\frac{\mathcal{H}R_t k^2}{3} \right)^{2/3} \right] \quad (\text{B.12})$$

Este resultado muestra que el área formada por la curva de histéresis de fuerza-distancia, no es en absoluto una medida de la energía disipada por interacciones no conservativas relativas al sustrato. En este modelo particular ni siquiera se ha definido una interacción disipativa.

Supongamos que nuestro sustrato cuenta con una interacción similar a la que definimos en el capítulo 3:

$$F_{cap} = F_{cap}^0 \left(1 - \frac{D}{D_{max}} \right) \quad (\text{B.13})$$

En este caso, F_{cap} alteraría el cálculo de z_0'' de forma que:

$$z_0'' = \frac{1}{k} \left(\frac{\mathcal{H}R_t}{6a_0^2} + F_{cap}^0 \right) \quad (\text{B.14})$$

Por el contrario, esta nueva interacción no afecta al cálculo de z_0' ya que no se activa hasta que punta y muestra están en contacto. Por lo tanto el área contenida por el ciclo de histéresis puede ahora escribirse como:

$$S_{fz} = \frac{1}{2k} \left[\left(\frac{\mathcal{H}R_t}{6a_0^2} + F_{cap}^0 \right)^2 - \frac{9}{4} \left(\frac{\mathcal{H}R_t k^2}{3} \right)^{2/3} \right] \quad (\text{B.15})$$

Sabemos que una interacción como la descrita en B.13 disipa por ciclo una cantidad de energía $E_{dis} = F_{cap}^0 D_{max}/2$. La ecuación B.15 ni siquiera tiene registro de la cantidad D_{max} .

La conclusión es que la cantidad S_{fz} no tiene relación alguna con las pérdidas asociadas a las interacciones disipativas del sustrato.

Bibliografía

- [1] *Physical Chemistry of Surfaces*, A.W. Adamson, Wiley, chap. 2, (1976)
- [2] *In Miscellaneous Works*, T. Young, G. Peacock, ed., J. Murray, London, Vol. I, p. 418, (1855)
- [3] *Mechanique Celeste*, P.S. de Laplace, Supplement to Book 10, (1806)
- [4] *An Essay on the Cohesion of Fluids*, T. Young, Phil. Trans. R. Soc. Lond. 95: 65-87. doi:10.1098 rstl.1805.0005, (1805)
- [5] *Experimental Studies on the Applicability of the Kelvin Equation to Highly Curved Concave Menisci*, L.R. Fisher and J.N. Israelachvili, Proc. Roy. Soc. London Ser. A **318**, 507, (1970).
- [6] *An electron microscope study of evaporating small particles: the Kelvin equation for liquid lead and the mean surface energy of solid silver*, J.R. Sambles, L.M. Skinner and N.D. Lisgarten, Proc. Roy. Soc. London Ser. A **318**, 507, (1970).
- [7] *An electron microscope study of evaporating gold particles: the Kelvin equation for liquid gold and the lowering of the melting point of solid gold particles*, J.R. Sambles, Proc. Roy. Soc. London Ser. A **324**, 339, (1971).
- [8] *The capillarity of nanometric water menisci confined inside closed-geometry viral cages*, C. Carrasco, M. Douas, R. Miranda, M. Castellanos, P.A. Serena, J.L. Carrascosa, M.G. Mateu, M.I. Marqués and P.J. de Pablo, PNAS **106**, 5475, (2009)
- [9] *Effect of Volatiles on Attenuation ($Q-1$) and Velocity in Sedimentary Rocks*, V.A. Clark, B.R. Tittmann and T.W. Spencer, J. Geophys. Res., **85**, 5190-5198, (1980).
- [10] *Evidence for Capillarity contributions to Gecko adhesion from single spatula Nanomechanical measurements*, G. Huber, H. Mantz, R. Spolenak, K. Mecke, K. Jacobs, S.N. Gorb and E. Arzt, PNAS, **102**, 16293-16296, (2005).

- [11] *Fundamentals of Friction: Macroscopic and Microscopic Processes*, Ed. I.L. Singer and H.M. Pollock, NATO ASI Series, (1989).
- [12] *Tip Sample Forces in Scanning Probe Microscopy in air and vacuum*, D.A. Grigg, P.E. Russell and J.E. Griffith, J. of Vac. Sci. and Tech. A-Vacuum Surf. and Films, **10**, 680-683, (1992)
- [13] *Reduction of Capillary Forces improves AFM Image of Soft Materials*, I.V. Tuzov, D.V. Klinov and V.V. Demin, 13th International Congress on Electron Microscopy, **3A**, **3B** 939-940 (1994).
- [14] *Evaluation of methods for measuring Amino Acid Hydrophobicities and Interactions*, K.M. Biswas, D.R. DeVido and J.G. Dorsey, J. of Chromatography A, **1000**, 637-655, (2003).
- [15] *Raster-Elektronenmikroskopie der Epidermis-Oberflächen von Spermatophyten*, W. Bartholott and N. Ehler, Trop. subtrop. Pflanzenwelt 19, Akad. Wiss. Lit. Mainz. F. Steiner Verlag, Stuttgart, 105, (1977).
- [16] *Properties of adsorbed water layers and the effect of adsorbed layers on interparticle forces by liquid bridging*, E.J.W. Wensink, A.C. Hoffmann, M.E.F. Apol, H.J.C. Berendsen, Langmuir **16**, 7392, (2000).
- [17] *Über Glatte und Ebenheit als physikalisches und physiologisches Problem*, Schmalz G. Z. VDI., **73** 144-161 (1929)
- [18] *Phonograph or speaking machine*, Edison T.A., patente (1878)
- [19] Captain Albert E. Theberge Technical Papers 1989 ASPRS/ACSM Annual Convention Surveying and Cartography **5** 334-346, (1989)
- [20] *Tunneling through a Controllable GAP*, G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel., Appl. Phys. Lett. **40**, 178-180 (1982).
- [21] *Scanning Tunneling Microscopy*, G. Binnig and H. Rohrer, Helvetica Physica Acta **55**, 726-735, (1982).
- [22] *Atomic Force Microscope*, G. Binnig, C. Quate, C.H. Gerber, Phys. Rev. Lett., **56**, 930-3, (1986).
- [23] *The measurement of van der Waals dispersion forces in the range 1.5 to 130 nm*, J.N. Israelachvili, and D. Tabor, Proc. R. Soc. Lond. A, **331**, 19-38, (1972).
- [24] *Scanning Probe Microscopy: Characterization, Nanofabrication and device application of Functional Materials*, Edited by P.M. Vilarinho, Y. Rossenwaks and A. Kingon, NATO Science Series, **182**, (2002).

- [25] *Atomic force microscopy contact, tapping, and jumping modes for imaging biological samples in liquids*, F. Moreno-Herrero, J. Colchero, J. Gómez-Herrero and A.M. Baro, *Physical Review E*, **69**, 031915, (2004).
- [26] *Simultaneous Topography and Recognition Imaging Using Force Microscopy*, C.M. Stroh, A. Ebner, M. Geretschlager, G. Freudenthaler, F. Kienberger, A.S.M. Kamruzzahan, S.J. Smith-Gill, H.J. Gruber and P. Hinterdorfer, *Biophys. J.*, **87**, 1981-1990, (2004).
- [27] *Phase Contrast in Simultaneous Topography and Recognition Imaging*, M.C. Fuss, E. Sahagun, M. Kober, F. Briones, M. Luna and J.J. Saenz, *Ultramicroscopy*, **109**, 1189-1192, (2009).
- [28] *Phase Imaging and Stiffness in Tapping-Mode Atomic Force Microscopy*, S.N. Magonov, V. Elings and M.H. Whangbo, *Surf. Sci. Lett.*, **375**, L385-L391, (1997)
- [29] *Charge Storage in a Nitride-Oxide-Silicon medium by Scanning Capacitance Microscopy*, R.C. Barrett and C.F. Quate, *J. Appl. Phys.* **70**, 2725-2733, (1991).
- [30] *Nanoscale capacitance microscopy of thin dielectric films*, G. Gomila, J. Toset, L. Fumagalli, *Journal of App. Phys.*, **104**, 024315, (2008)
- [31] *Functional Group Imaging by Chemical Force Microscopy*, C. Daniel Frisbie, L.F. Rozsnyai, A. Noy, M.S. Wrighton and C.M. Lieber, *Science*, **265**, 2071-2074, (1994).
- [32] *Probing the Surface Forces of Monolayer Films with an Atomic-Force Microscope*, N.A. Burnham, D.D. Dominguez, R.L. Mowery and R.J. Colton, *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 16, (1990).
- [33] *Observation of Magnetic Forces by the Atomic Force Microscope*, J.J. Saenz, N. García, P. Grutter, E. Meyer, H. Heinzelmann, R. Wiesendanger, L. Rosenthaler, H.R. Hidber, and H.J. Guntherodt, *J. Appl. Phys.*, **62**, 4293 (1987).
- [34] *Variable-field Magnetic Force Microscopy*, M. Jaafar, J. Gómez-Herrero, A. Gil, P. Ares, M. Vazquez and A. Asenjo, *Ultramicroscopy*, **109**, 693-699, (2009)
- [35] *Ultra-Sensitive Imaging and Interfacial Analysis of Patterned Hydrophilic SAM Surfaces using Energy Dissipation Chemical Force Microscopy*, P.D. Ashby and C.M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6814, (2005)
- [36] *Imaging Adhesion Forces and Elasticity of Lysozime Adsorbed on Mica with the Atomic-Force Microscope*, M. Radmacher, M. Fritz, J.P.

- Cleveland, D.A. Walters and P.K. Hansma, *Langmuir*, **10**, 3809-3814, (1994).
- [37] *Contact Electrification using Force Microscopy*, B.D. Terris, J.E. Stern, D. Rugar, and H.J. Mamin, *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 2669-2672, (1989).
- [38] *High-Resolution Atomic Force Microscopy Potentiometry*, J.M.R. Weaver and D.W. Abraham, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**, 1559-1561, (1991).
- [39] *Thermal maps of gold micro-stripes obtained using scanning force microscopy*, P.J. de Pablo, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, P.A. Serena and A.M. Baró, *Nanotechnology*, **12**, 113-117, (2001)
- [40] *Mechanical measurements of a single Protein Molecule and Human Chromosomes by Atomic Force Microscopy*, A. Ikai, K. Mitsui, H. Tokuoka and X.M. Xu, *Materials Science and Engineering, C* **4**, 233-240, (1997)
- [41] *Quasi-simultaneous imaging/pulling analysis of single polypeptide molecules by atomic force microscopy*, A. Valbuena, J. Oroz, A.M. Vera, A. Gimeno, J. Gómez-Herrero and M. Carrión-Vazquez, *Rev. Sci. Instrum.*, **78**, 113707, (2007)
- [42] *Reversible Unfolding of Individual Titin Immunoglobulin Domains by AFM*, M. Rief, M. Gautel, F. Oesterhelt, J.M. Fernandez and H.E. Gaub, *Science*, **276**, 1109-1112, (1997)
- [43] *Atomic and Molecular Manipulation with the Scanning Tunneling Microscope*, J.A. Stroscio and D.M. Eigler, *Science*, **254**, 1319-1326, (1991)
- [44] *Modification of Hydrogen-Passivated by a Scanning Tunneling Microscope operating in Air*, J.A. Dagata, J. Schneir, H.H. Harary, C.J. Evans, M.T. Postek and J. Bennet, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 2001-2003, (1990)
- [45] *Silicon Nanowire Circuits fabricated by AFM Oxidation Nanolithography*, R.V. Martinez, J. Martinez and R. García, *Nanotechnology*, **21**, 245301, (2010)
- [46] Easton-Bell Sports Company (<http://www.eastonbellsports.com/>)
- [47] *Identification of Nanoscale Dissipation Processes by Dynamic Atomic Force Microscopy*, R. García *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 016103, (2006)
- [48] *Relationship between phase shift and energy dissipation in tapping-mode scanning force microscopy*, J. Tamayo y R. García, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 20, (1998)

- [49] *Energy Dissipation in Tapping-Mode Atomic Force Microscopy*, J.P. Cleveland, B. Anczykowski, A.E. Schmid and V.B. Elings, Appl. Phys. Lett., **72**, 2613, (1998)
- [50] *How to measure energy dissipation in dynamic mode atomic force microscopy*, B. Anczykowski, B. Gotsmann, H. Fuchs, J.P. Cleveland and V.B. Elings, Applied Surface Science, **140**, 376-382. (1999)
- [51] *Jumping Mode Scanning Force Microscopy*, P.J. de Pablo, J. Colchero, J. Gómez-Herrero and A.M. Baró, Appl. Phys. Lett., **73**, 22, (1998)
- [52] *Electrostatic and Contact Forces in Force Microscopy*, H.W. Hao, A.M. Baró and J.J. Sáenz, J. Vac. Sci. Technol. B, **9**, 1323, (1991)
- [53] *Atomic Force Microscope-Force Mapping and Profiling on a sub 100Å scale*, Y. Martin, C.C. Williams and H.K. Wickramasinghe, J. Appl. Phys., **61**, 4723-4729 (1987)
- [54] *How does a tip tap?*, N.A. Burnham *et al.*, Nanotechnology, **8**, 67, (1997)
- [55] *Analytical Descriptions of the Tapping-Mode Atomic Force Microscopy Response*, L. Wang, Appl. Phys. Lett., **73**, 25, (1998)
- [56] *Numerical Simulations of a Scanning Force Microscope with a Large-Amplitude Vibrating Cantilever*, J. Chen, R.K. Workman, D. Sarid and R. Höper, Nanotechnology, **5**, 199, (1994)
- [57] *Attractive and Repulsive tip-sample Interaction regimes in Tapping-Mode Atomic Force Microscopy*, R. García and A. San Paulo, Phys. Rev. B, **60**, 7, (1999)
- [58] *Dynamic Atomic Force Microscopy Methods*, R. García and R. Pérez, Surf. Sci. Reports, **47**, 197-301, (2002)
- [59] *The Measurement of Hysteretic Forces by Dynamic AFM*, B. Gotsmann and H. Fuchs, Appl. Phys. A, **72**, 55-58, (2001)
- [60] *Conservative and Dissipative Tip-Sample Interaction Forces Probed with Dynamic AFM*, B. Gotsmann, C. Seidel, C. Anczykowski and H. Fuchs, Phys. Rev. B, **60**, 15, (1999)
- [61] *Harmonic response of near-contact scanning force microscopy*, G. Y. Chen and R. J. Warmack, A. Huang and T. Thundat, J. Appl. Phys., **78**, 3, (1995)
- [62] *High Resolution Chemical Mapping Using Tapping Mode AFM with Phase Contrast*, D.A. Chernoff, Proceedings Microscopy and Microanalysis, G.W. Bailey *et al.*, eds., Jones & Begell Publishing, New York, USA, 1995, pp. 888-889

- [63] *Frequency-Modulation Detection using High-Q Cantilevers for Enhanced Force Microscope Sensitivity*, T.R. Albrecht, P. Grütter, D. Home and D. Rugar, *J. Appl. Phys.*, **69**, 668, (1991)
- [64] *The Principle of Corresponding States*, E. A. Guggenheim, *J. Chem. Phys.*, **13**, 253, (1945).
- [65] *Effect of contact deformations on Adhesion of Particles*, B.V. Derjaguin, V.M. Muller y Y.P. Toporov, *J. Colloid Interface Sci.*, **53**, 314,(1975)
- [66] *Dinámica de la Microscopía de Fuerzas con Modulación de Amplitud: Descripción teórica e implicación experimental*, A. San Paulo, Tesis Doctoral (2002)
- [67] *Bistable Behavior of a Vibrating Tip near a Solid-Surface*, P.Gleyzes, P.K. Kuo and A.C.Boccaro, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2989, (1991)
- [68] *Física Teórica: Mecánica*, Landau y Lifshitz, Ed. Reverté, (1970)
- [69] *Amplitude curves and operating regimes in Dynamic Atomic Force Microscopy*, A. San Paulo and R. García, *Ultramicroscopy*, **82**, 79-83, (1999)
- [70] *Dynamics of a Vibrating Tip near or in intermittent contact with a Surface*, R. Garca and A. San Paulo, *Phys. Rev. B*, **61**, 20, (1999)
- [71] *Intermolecular and Surface Forces*, J.N. Israelachvili, Academic Press, chap. 15, (1992)
- [72] *Wetting - Statics and Dynamics*, P.G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.*, **57**, 827, (1985)
- [73] *Physics and Chemistry of Interfaces*, H.J. Butt, K. Graf and M. Kappl, Wiley-VCH, cap. 2, (2003)
- [74] *Formation, Manipulation, and Elasticity Measurement of a Nanometric Column of Water Molecules*, H. Choe, M.-H. Hong, Y. Seo, K. Lee, G. Kim, Y. Cho, J. Ihm, and W. Jhe1, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 187801 (2005)
- [75] *Towards an accurate description of the capillary force in nanoparticle-surface interactions*, O. H. Pakarinen, A. S. Foster, M. Paajanen, T. Kalinainen, J. Katainen, I. Makkonen, J. Lahtinen and R. M. Nieminen, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **13**, 1175-1186 (2005)
- [76] *Influence of humidity on adhesion: An atomic force microscope study*, M. Farshchi-Tabrizi, M. Kappl and H. J. Butt., *Journal of Adhesion Science and Technology* **22**, 181-203 (2008)

- [77] *Energy dissipation due to capillary interactions: Hydrophobicity maps in force microscopy*, E. Sahagún, P. García-Mochales, Sacha G.M. and J.J. Sáenz, *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 176106 (2007)
- [78] *Structured and viscous water in subnanometer gaps*, T.D. Li, J. Gao, R. Szoszkiewicz, U. Landman and E. Riedo, *Phys. Rev. B*, **75**, 115415, (2007)
- [79] *Capillary Condensation in Atomic Scale Friction: How Water Acts like a Glue*, K.B. Jinesh and J.W.M. Frenken, *Phys. Review Lett.*, **96**, 166103, (2006)
- [80] *Kinetics of Capillary Condensation in Nanoscopic Sliding Friction*, E. Riedo, F. Levy and H. Brune, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 185505, (2002)
- [81] *Nucleation time of Nanoscale Water Bridges*, R. Szoszkiewicz and E. Riedo, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 135502, (2005)
- [82] *Moisture-induced ageing in granular media and the kinetics of capillary condensation*, L. Bocquet, E. Charlaix, S. Ciliberto and J. Crassous, *Nature*, **396**, 735, (1998)
- [83] *Three-dimensional manipulation of gold nanoparticles with electro-enhanced capillary forces*, J. Toset, G. Gomila, G. Appl. Phys. Lett., **96**, 043117, (2010)
- [84] *Nanolithography based on the formation and manipulation of nanometer-size organic liquid menisci*, R.V. Martinez and R. García, *Nanoletters*, **5**, 1161-1164, (2005)
- [85] *On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid*, Thompson, W.T., *Philosophical Magazine*, **42**, 448-452, (1871)
- [86] *Role of Relative Humidity in AFM Imaging*, T. Thundat, X.-Y. Zheng, G.Y. Chen and R.J. Warmack, *Surf. Sci. Lett.*, **294**, L939, (1993)
- [87] *Normal Capillary Forces*, H.-J. Butt, and M. Kappl, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **146**, 48, (2009)
- [88] *Theory of menisci and its applications*, C. Gao, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1801, (1997)
- [89] *Microscopic origin of the humidity dependence of the adhesion force in atomic force microscopy*, J. Jang, M. Yang, G. Schatz, *J. Chem. Phys.* **126**, 174705, (2007)
- [90] *Capillary force in atomic force microscopy*, J. Jang, G. Schatz, M.A. Ratner, *J. Chem. Phys.*, **120**, 1157, (2004)

- [91] *Molecular Structure of Water at Interfaces: Wetting at the Nanometer Scale*, A. Verdaguer, G.M. Sacha, H. Bluhm, and M. Salmeron, *Chem. Rev.*, **106**, 1478-1510, (2006)
- [92] *Structure and Bonding of Water on Pt(111)*, H. Ogasawara, B. Brena, D. Nordlund, M. Nyberg, A. Pelmenschikov, L.G.M. Pettersson, and A. Nilsson, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 27, (2002)
- [93] *Water on a Metal Surface*, D. Menzel, *Science*, **295**, 58, (2002)
- [94] *Adhesion of solids and the effect of surface films*, J. S. McFarlane and D. Tabor, *Proc. R. Soc. Lond. A.*, **202**, 224-243, (1950)
- [95] *On the Adhesion between Fine Particles and Nanocontacts: An Atomic Force Microscope Study*, M. Farshchi-Tabrizi, M. Kappl, Y. Cheng, J. Gutmann, and H.J. Butt, *Langmuir*, **22**, 2171-2184, (2006)
- [96] *Investigation of Humidity-Dependent Capillary Force*, X. Xiao and L. Qian, *Langmuir*, **16**, 8153-8158, (2000)
- [97] *Molar Volume and Adsorption Isotherm Dependence of Capillary Forces in Nanoasperity Contacts*, D. B. Asay and S. H. Kim, *Langmuir*, **23**, 12174-12178, (2007)
- [98] *Adhesion Forces Measured by Atomic Force Microscopy in Humid Air*, D.L. Sedin and K.L. Rowlen, *Anal. Chem.*, **72**, 2183-2189, (2000)
- [99] *Wetting and Capillary Phenomena of Water on Mica*, L. Xu, A. Lio, J. Hu, D. F. Ogletree and M. Salmeron, *J. Phys. Chem.*, **102**, 540-548, (1998)
- [100] *Possibility of different time scales in the capillary rise around a fiber*, D. Seveno, J. De Coninck, *Langmuir*, **20**, 737, (2004).
- [101] *How Sandcastles Fall*, T.C. Halsey and A. J. Levine, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 14, (1998)
- [102] *Effects of adsorbed water layer structure on adhesion force of silicon oxide nanoasperity contact in humid ambient*, D.B. Asay and S.H. Kim, *J. Chem. Phys.*, **124**, 174712, (2006)
- [103] *Formation of ordered ice nanotubes inside carbon nanotubes*, K. Koga, G. T. Gao, H. Tanaka and X. C. Zeng, *Nature*, **412**, 802, (2001)
- [104] *Fluidity of water confined to subnanometre films*, U. Raviv, P. Laurat and J. Klein, *Nature*, **413**, 51, (2001)
- [105] *Simple liquids confined to molecularly thin layers. I. Confinement-induced liquid-to-solid phase transitions*, J. Klein and E. Kumacheva, *J. Chem. Phys.*, **108**, 16, (1998)

- [106] *Motions and relaxations of confined liquids*, S. Graneck, *Science*, **253**, 1374, (1991)
- [107] *Nanogeometry matters: Unexpected Decrease of the Capillary Adhesion Forces with Increasing Relative Humidity*, M. Köber, E. Sahagún, P. García-Mochales, F. Briones, M. Luna and J.J. Sáenz, *Small*, **6**, 2725-2730, (2010)
- [108] *Non contact friction force microscopy based on quartz tuning fork sensors*, M. Labardi and M. Allegrini, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 174104, (2006)
- [109] *Physical dissipation mechanisms in non-contact atomic force microscopy*, T. Trevethan and L. Kantorovich, *Nanotechnology*, **15**, S44-S48, (2003)
- [110] *Atomic scale friction and wear of mica*, J. Hu, X. Xiao, D. F. Ogletree and M. Salmeron, *Surf. Science*, **327**, 358-370, (1995)
- [111] *Nanoscale compositional mapping with gentle forces*, R. García, R. Margele and R. Pérez, *Nature Materials*, **6**, 405, (2007)
- [112] *Mathematical Methods for Physicists*, G.B. Arfken and H.J. Weber, International Edition, Academic Press, (1995)
- [113] *Atomistic Mechanisms and Dynamics of Adhesion, Nanoindentation and Fracture*, U. Landman, W.D. Luedtke, N.A. Burnham and R.J. Colton, *Science*, **248**, 454-461, (1990).
- [114] *Adhesion hysteresis in dynamic atomic force microscopy*, M. Köber, E. Sahagún, M. Fuss, F. Briones, M. Luna y J.J. Sáenz, *Phys. Stat. Sol. (RRL)*, **2**, 138-140, (2008)
- [115] *Force-Distance curves by Atomic Force Microscopy*, B. Capella and G. Dietler, *Surf. Sci. Rep.*, **34**, 1-104, (1999)

Agradecimientos

Hemos venido al mundo para ayudar a los demás. Para qué han venido los demás, no tengo ni idea.

W.H. Auden

Es difícil saber a cuanta gente se debe agradecer algo como una tesis. Es mas, cabe preguntarse si hay que agradecer algo por haber sufrido el calvario que supone hacer una tesis. Tal vez lo que habría que hacer es una lista de responsables civiles e iniciar la apertura de un sumario.

En cualquier caso y bromas aparte son muchos los que directa o indirectamente han puesto algo de ellos en este trabajo. Y en este particular me propongo no escatimar espacio. De manera que si alguien cree no estar justamente citado puede con todo derecho presentar una queja. Y yo en consecuencia me avergonzaré hondamente.

En este grupo somos muy devotos de Ockham y por tanto nos gusta abordar los problemas partiendo de la premisa de la simplicidad. Acostumbramos a pensar que siempre hay un modo mas sencillo de hacer las cosas. A veces tenemos éxito y damos con resultados sorprendentes. Otras veces los problemas se rebelan y resisten nuestros embates. Pero en general es refrescante abordar los problemas desde esta perspectiva. Por eso me gustaría agradecer al profesor Juan José Sáenz el haberme enseñado no solo la manera de hacer ciencia. También la de hacerla honestamente. Me gustaría haber aprendido tanto como creo. En caso de no ser así, no habrá sido por falta de esfuerzo y dedicación por su parte.

Y al doctor García-Mochales que ha tenido la santa paciencia de discutir acerca de mi tesis mientras aguantaba mis inclementes cigarros caniculares. Un alto porcentaje de este trabajo de investigación es suyo. Y por enseñarme el significado de la palabra rigor, muchas gracias.

A la doctora Mónica Luna, a Mariana Köber y a Martina Fuss, que han soportado las consecuencias de mis irregulares impulsos cerebrales y que nos han ayudado generosamente aportando a esta tesis su enorme habilidad para llevar a cabo laboriosos experimentos. En particular, dos resultados experimentales que se muestran en esta tesis y cuyo efecto anímico ha sido esencial.

Describir a Luis, a Silvia y a Irene como compañeros de trabajo no sería justo. Luis fue junto con Mole mi maestro. Conozco a pocas personas tan valiosas para la ciencia. Su generosidad es descomunal. A mi me enseñó lo estupendo que es hacer cosas tan solo por diversión y desarrolló conmigo su capacidad para la procrastinación. Creo que todos deberíamos aprender de él cómo se han de hacer las cosas. Yo particularmente estoy en ello. Y en lo personal es un orgullo poder decir que soy su amigo. Y que de mayor quiero

ser como él.

Silvia, mas que ningún otro, ha soportado mis cambios de humor que no han sido pocos durante estos años. Supongo que esta paciencia jobiana (de Job, no de Júpiter) no la habría tenido con cualquiera. Así que me temo que detrás de esto hay cierto aprecio personal. En todo caso me he propuesto devolverle este favor en forma de visitas pagadas a un buen terapeuta. Sirva esto también para pedirle sinceras disculpas y darle las gracias por aceptarlas.

Y a Irene, que ha sumado cordura a nuestro despacho, que no es fácil, y que no ha tenido tiempo de sufrirme y eso la convierte en una mujer afortunada.

Y a Jose Luis Roldán que es un compañero de trabajo como no he conocido otro. Y porque no conoce la maldad ni ha pasado por donde hay. Y porque todavía no se cuando habla en serio. Y que hace que algo tan aburrido como preparar un congreso se convierta en una verbena. Y todo esto a pesar de no saber tocar la guitarra y de no haber montado en bicicleta en su vida. Si algo bueno ha salido de esta tesis ha sido el conocerle.

Y a Manuel Donaire, que es probablemente el tipo mas listo que conozco y que algún día me ayudará a conquistar el mundo.

Y al doctor Manuel Ignacio Marqués Ponce, que es tan grande como su nombre. Y que generosamente comparte su saber con nosotros. Y que ha sufrido mucho por su Madrid. Y que ha tomado el castillo de Humperdick en numerosas ocasiones.

Y Carletes que nos acompañó parte del viaje y que como tampoco está en sus cavales, nos aceptó tal como somos.

Y al doctor Alejandro Valbuena, con el que he tomado café y he fumado muchos cigarros y que algún día irá en su furgoneta a Estocolmo a recoger el Nobel con el smoking colgado de una percha en la ventanilla.

Pocos agradecimientos se pueden cuantificar tan facilmente como el que le dedico a Eduardo Anglada. Nos ha asistido como amigo primero y mas tarde como técnico de informática en infinidad de ocasiones. A mi particularmente me ha hecho ganar tiempo de computación de una forma que no hubiera sido posible sin él. Y es que desborda tanta sabiduría como simpatía. No soy digno de que entre en mi despacho, pero una palabra suya bastó para compilar mi código. Gracias.

Quiero agradecer este trabajo a toda mi familia y cuando digo toda quiero decir TODA; a Manolo, a Virginia (que está como una cabra alemana), a Paco, a Mari Luz, a Cris, a Bea, a Marta, a Magdalena, a los pinteños, al resto de tios/as y primos/as (reales y ficticios). Es llamativo cómo el desarrollo de la ciencia se sustenta generalmente en gente que no sabe que la está sustentando. En particular por esta parte me gustaría recordar la labor de dos personas.

Teresa, mi madre, es la culpable de que yo terminase mis estudios de física. Estoy seguro de que ella lo recuerda (no conviene subestimar su memoria)

y su filosofía de la vida me hace querer ser algún día como ella pues no conozco mejor ejemplo. Su único fallo es que animandome a continuar en este negocio le hizo flaco favor a la ciencia. Sin embargo yo no puedo más que estarle agradecido.

La otra persona es mi hermana melliza Carolina y como mi madre, ha sido para mí un ejemplo de muchas cosas. Pero lo que más envidia genera en mí es su enorme capacidad para saber valorar cada cosa en lo que vale a parte de su capacidad de sacrificio y madurez. Por eso y por tener siempre una sonrisa en la boca, gracias.

Y luego está Belén, que es la bondad hecha persona y que hace unas lentejas que como el fuego o la penicilina, son un bien para la humanidad. Y Anita, que esperemos que sea al menos la mitad de buena que sus padres si no el doble.

Y Antonio el Barbas que siendo de Colmenar ha sido capaz de redefinir toda la estructura del lenguaje científico. Y cuenta en su haber con el mérito de conseguir que yo haga deporte. Y que ha dado lugar a un mini-Antonio que es como su padre un tío genial.

Y a toda la banda de cetrinos (C-III) y algún cecuatrino (C-IV) que sufrió conmigo el dolor infinito de hacer la tesis y otros que ya habían subido ese Gólgota; Fabian, el Body, Amadeo, Roberto, Antonio, Guillermo (también compañero de medicación), Oscar...

Y muy especialmente a Pablo, que es un profesional de este negocio como he visto pocos y además un tipo divertidísimo y al que todavía debo muchos litros de gasolina. Y a Miguel (el señor marqués) que nos ha dado muchas lecciones de señorío. Y a la primera dama, Sara Barja que intenta aún perpetuar el buenrollismo becario.

Y a Jose Gabriel Rodrigo y a Nicolás Agrait con los que tuve el enorme placer de divertirme mientras compartíamos docencia.

Y a los pseudo-murcianos Elisa, Jose y Elena con los que hice una gira tan exitosa como efímera por varios congresos de España.

A los microelectronicos Carlos y Nuria que han sabido llevar esto de conocerme con mucho sentido del humor.

Y al Mala (técnico de seguridad nuclear) y Rober (mi empleado más eficaz) y Carol (la informática) y Laura (la ETT que nos va a sacar a todos de pobres) y Paco Vila (el oportunista) y Dani (el guapo) y Carmina (la química) y al Negro (el maestro Ladilla) y Miriam y Christian y Pablo y Sara y Roy y Pocholo y Trapi y Nieves y Jordi y a Meritxel y Juan (tan despistado como yo) y Javi Estrella. Todos ellos me han sacado adelante con mucho esfuerzo y por eso espero haber aprendido algo de ellos. Con las cervezas y pinchos que nos hemos tomado juntos se podría haber hecho de Marte un planeta habitable.

Y a mi tío Mati, que me presentó a Les Luthiers y a Siniestro Total y solo eso ya vale un agradecimiento.

Y a Macarena que vale un Potosí.

Y a los cafeteros Nicolás, Javi, Jose, Ignacio y Antonio. El trastorno bipolar de éste último sale a veces de cañas con el mío.

And the Cargese Boys (Julien, Corinna, Stefan and Laurent) which was a short lasting comician group (a single tour through Corsica) in an unforgettable July of 2006. Our paper entitled “Dynamics of stupidity in mature scientist when mixed with summer and beaches” is still in progress.

A todos, muchas gracias