



HAL
open science

Phases modulées et dynamique de Cahn-Hilliard

Simon Villain-Guillot

► **To cite this version:**

Simon Villain-Guillot. Phases modulées et dynamique de Cahn-Hilliard. Physique [physics]. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2010. tel-00553541

HAL Id: tel-00553541

<https://theses.hal.science/tel-00553541>

Submitted on 7 Jan 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Phases modulées et dynamique de Cahn-Hilliard

Thèse d'Habilitation à Diriger des Recherches
de l'Université Bordeaux I

Simon Villain-Guillot, Maître de Conférence
CPMOH - Université Bordeaux I

Mardi 17 novembre 2010

Membres du Jury

Dr. Philippe BAROIS, Directeur de recherche
Centre de Recherche Paul Pascal, Bordeaux

Dr. Alain BARRAT, Directeur de Recherche au CNRS
Centre de Physique Théorique, Marseille

Pr. Hamid KELLAY
Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne, Université Bordeaux I

Dr. Xavier LEONCINI, Maître de Conférence HDR
Centre de Physique Théorique, Université de Provence

Dr. Chaouqui MISBAH, Directeur de Recherche au CNRS
DYFCOM, Université Joseph Fourier, Grenoble

Table des matières

Introduction	iv
1 Les phases modulées	1
1.1 Introduction aux systèmes présentant une phase modulée	1
1.2 Présentation du modèle et de son diagramme de phases	2
1.3 Détermination du profil de l'interface	9
1.4 Calcul de la tension de surface	12
1.5 Comparaison avec les simulations numériques	13
2 Dynamique de la décomposition spinodale	17
2.1 Présentation générale	17
2.1.1 Modèle A	17
2.1.2 Modèle B ou équation de Cahn-Hilliard	21
2.1.3 Dynamiques stochastiques	23
2.2 Etude numérique de la dynamique de Cahn Hilliard	24
2.2.1 Simulations numériques 1D	25
2.2.2 Simulations numériques 2D	30
2.3 Etats stationnaires de la dynamique de Cahn-Hilliard	31
2.3.1 Réseaux périodiques et symétriques d'interfaces (ou de solitons)	31
2.3.2 Ansatz pour la dynamique de Décomposition Spinodale	32
2.3.3 Saturations de la dynamique de décomposition spinodale	34
2.4 Calcul analytique de la dynamique de saturation de la décomposition spinodale	35
2.5 Sur les hypothèses utilisées	38
2.5.1 De l'influence du bruit sur la décomposition spinodale	38
2.5.2 De la validité de la famille de fonctions d'essai	39
3 Mûrissement d'Ostwald	41
3.1 Evolution aux temps longs	41
3.1.1 Calcul direct de l'énergie	41
3.1.2 Instabilité "antiferro" de Langer	42
3.1.3 Critère de stabilité de Politi et Misbah	43
3.2 Description d'un modèle de coalescence	44

3.2.1	Etats intermédiaires de la dynamique de coalescence	44
3.2.2	Universalité des états stationnaires de la dynamique de Cahn-Hilliard	46
3.3	Une fonction d'essai pour le processus de coalescence 1D	46
3.3.1	Réseaux non-symétriques d'interfaces	46
3.3.2	Fonction d'essai pour l'interpolation continue entre deux états stationnaires	47
3.4	Profil de l'énergie dans l'espace des phases	50
3.5	Approximation adiabatique pour l'évolution avec k constant	50
3.6	Comparaison avec des simulations numériques	52
3.7	Mode le plus instable	53
3.8	Approche analytique de la dynamique de coalescence	55
3.9	Sur les hypothèses utilisées	56
4	Mûrissement d'Ostwald dans le cas des phases spatialement modulées	57
4.1	Présentation du modèle de Oono	57
4.2	Dérivation du modèle de Oono	58
4.3	Analyse linéaire de stabilité	58
4.4	Calcul de l'énergie libre	59
4.5	Utilisation d'un Ansatz pour le modèle de Oono	60
	Conclusion	61

Introduction

*Je pense à toute les équations du monde qui n'ont pas de solution,
puissent les tiennes être plus dociles.*

Pour un système composé d'un mélange de 2 espèces ayant une interaction mutuelle à courte portée répulsive, comme des alliages binaires ou des mélanges de polymères, on observe généralement 2 états (ou "régimes") en fonction de la température. A haute température, le système est généralement dans un état homogène, c'est-à-dire désordonné, pour lequel les considérations entropiques prévalent sur les considérations énergétiques. A basse température, le système présente souvent deux phases, c'est-à-dire deux régions de l'espace distinctes (ces 2 régions n'étant pas forcément simplement connexes), caractérisées par des compositions différentes. La composition ou densité relative des deux espèces A et B, moyennée sur un volume mésoscopique, permet de définir un paramètre d'ordre $\phi = \frac{n_A - n_B}{n_A + n_B}$, qui sera uniforme dans l'état monophasé et aura deux valeurs typiques dans l'état diphasé. Pour ce dernier état, les régions caractérisées par différentes valeurs du paramètre d'ordre seront séparées par des interfaces (de dimension D-1) ¹. Même si ces deux phases ont la même composition chimique, il est possible de caractériser une transition de phase similaire en utilisant comme paramètre d'ordre une grandeur physique mesurable : par exemple le volume molaire dans un fluide subissant une transition liquide-vapeur (ou haute-basse densité), ou la magnétisation dans une transition nulle/non nulle ou faible/forte, l'orientation du spin ou du moment dipolaire.

Le paramètre de contrôle de la transition est un paramètre extérieur que l'on peut faire varier : température ou champ magnétique par exemple. Dans le cas d'un système hors équilibre, il caractérise généralement l'apport énergétique (tambour tournant d'Oyoma, gradient de température dans une cellule de Rayleigh-Bénard, accélération dans une couche granulaire vibrée etc).

Lorsque l'on réalise une trempe en température à partir d'un état stationnaire homogène, la transition de phase peut être initiée de deux manières différentes. Si la trempe amène le système dans une configuration métastable, la transition de phase se fera par un processus dit de nucléation.

Il est aussi possible que le nouvel état stable soit relié (dans l'espace des états) sans barrière à

¹Nous pourrions faire une différence entre une *interface*, région de transition séparant deux composés différents (par exemple dans un alliage ou un mélange de polymères) et une *interphase*, région de transition séparant deux régions d'un même composé ou d'un même mélange, distinguables uniquement par deux valeurs distinctes d'une même observable physique caractéristique (par exemple une interphase entre un liquide et sa vapeur, i.e. entre une région haute densité et basse densité). Cette grandeur physique peut alors être utilisée comme paramètre d'ordre.

l'état initial, qui, dans ce cas, devient un état instable : le processus dynamique débute alors par une instabilité linéaire : la trempe amène le système initialement homogène dans un état hors équilibre et les fluctuations spatiales de la valeur du paramètre d'ordre, d'origine thermique, autour de l'état initial homogène sont amplifiées. Le système monophasé ou bien de paramètre d'ordre nul va se transformer et transiter, vers par exemple, un état diphasé plus stable dans le cas d'une transition de premier ordre, ou dans un état caractérisé par une valeur non nulle d'un paramètre d'ordre dans le cas d'une transition de second ordre.

Lors d'une transition dite de 1er ordre, il se forme initialement de nombreux domaines monophasés (lamelles, îlots ou bulles, en fonction de la dimension). Les interphases [séparant deux phases d'un même fluides], parois [magnétisme] ou interfaces [alliages binaires, démixtion dans un fluide hétérogène ou un mélange de polymères] qui les délimitent, représentent un surcoût énergétique. De ce fait, elles interagissent entre elles via une force effective qui va tendre à les faire coalescer, ou lentement fusionner, de sorte à minimiser leur nombre ($D=1$), la longueur totale ($D=2$) ou la surface totale de l'interface ($D=3$). Il en résulte :

-soit leur réunion progressive en une seule interface, pour minimiser la taille totale (et donc l'énergie interfaciale qui leur est associée). Dans ce cas, l'état final résultant de la trempe est composé de seulement deux domaines monophasés, nettement séparés par une seule interface (elle même connexe par arc). La séparation de phases, ou ségrégation, est alors totale ; on peut parler de macro-ségrégation.

-soit la formation d'un motif périodique simple ou complexe (dont la régularité dépendra de l'importance des défauts et des fluctuations) ; on parlera alors de phase spatialement modulée ou de micro-ségrégation de phase [1]. C'est ce processus de transition de phase du 1er ordre qui a lieu dans les alliages binaires [2], les mélanges de fluides[3], de polymères [4], la transition liquide vapeur dans un fluide [5] les matériaux ferromagnétiques [6] ou les films minces de copolymères [7].

L'objet de ce mémoire est de rendre compte de travaux portant sur les phases spatialement modulées ou phases lamellaires, leur thermodynamique (diagramme de phases, profil des interfaces) et la dynamique des transitions de phase qui les font apparaître. En particulier, à la suite des expériences rapportées dans [7], je me suis intéressé aux non-linéarités de cette dynamique de transition de phase particulière en me basant sur les modèles de Swift-Hohenberg, Cahn-Hilliard et Oono, d'après les noms de leurs auteurs.

Chapitre 1

Les phases modulées

1.1 Introduction aux systèmes présentant une phase modulée

Les phases modulées sont caractéristiques du comportement d'une grande variété de systèmes physiques et chimiques de natures microscopiques très diverses : les co-polymères di-blocs, les films ferro-électriques, les supraconducteurs de Type I, les mono-films de Langmuir ou les grenats par exemple. Ces systèmes ont la propriété d'avoir des phases ordonnées formant un motif lamellaire, hexagonal ou cubique, présentant le même aspect visuel de zébrure. Ces structures divisent l'espace en deux demi-espaces caractérisés chacun par une valeur différente du paramètre d'ordre. Cette partition de l'espace peut même être dans certains cas bi-continue à $D=3$.

Ces états de phases modulés résultent d'une compétition entre deux types de force[1] : une force à courte portée qui tend à homogénéiser le système (en faisant payer un coût aux interfaces) et une force à longue portée, non locale (champ démagnétisant dans les ferrofluides, liaison chimique dans les copolymères di-blocs), qui a l'effet opposé : restreindre la taille des domaines homogènes et donc favoriser la coexistence de domaines associés à des valeurs alternées d'un paramètre d'ordre (ou grandeur physico-chimique caractérisant le domaine). Contrairement à la transition liquide-gaz, à la démixtion d'un mélange de polymère ou d'un alliage métallique, ni la phase isotrope (ou désordonnée), ni la configuration caractérisée par deux domaines homogènes séparés par une unique interface ne sont alors l'état thermodynamiquement le plus favorable. Cette compétition est responsable de l'apparition d'une modulation spatiale du paramètre d'ordre avec un ou des vecteurs d'onde de module non nulle q dont la valeur est l'optimum équilibrant l'effet de ces deux forces : la minimisation simultanée de ces deux contraintes conduit alors le système à s'auto-organiser en domaines de même taille $2\pi/q$. Le résultat est un motif périodique où alternent les domaines associés aux deux valeurs du paramètre d'ordre. Cette modulation du paramètre d'ordre (quantifiant localement la magnétisation, la polarisation ou la concentration) définit la cellule élémentaire de ces "super-cristaux" dont la longueur caractéristique, qui va d'une dizaine de nanomètres à la surface d'un semi-conducteur à quelques centimètres dans les ferro-fluides, peut être contrôlée par la température ou par un champ externe.

1.2 Présentation du modèle et de son diagramme de phases

Dans cette partie, nous allons nous intéresser, dans une approche de type *champ moyen*, à la description de la région intermédiaire entre une phase homogène et une phase modulée ou lamellaire. La transition de phase homogène-modulée est tantôt du premier ordre, tantôt du deuxième ordre, selon la région où se trouve le système dans l'espace des phases. Le diagramme de phases générique, commun aux systèmes présentant une phase modulée, présente en effet la particularité de posséder un point tri-critique où la transition de phase homogène-modulée change d'ordre (voir Figure 1.1 ci dessous).

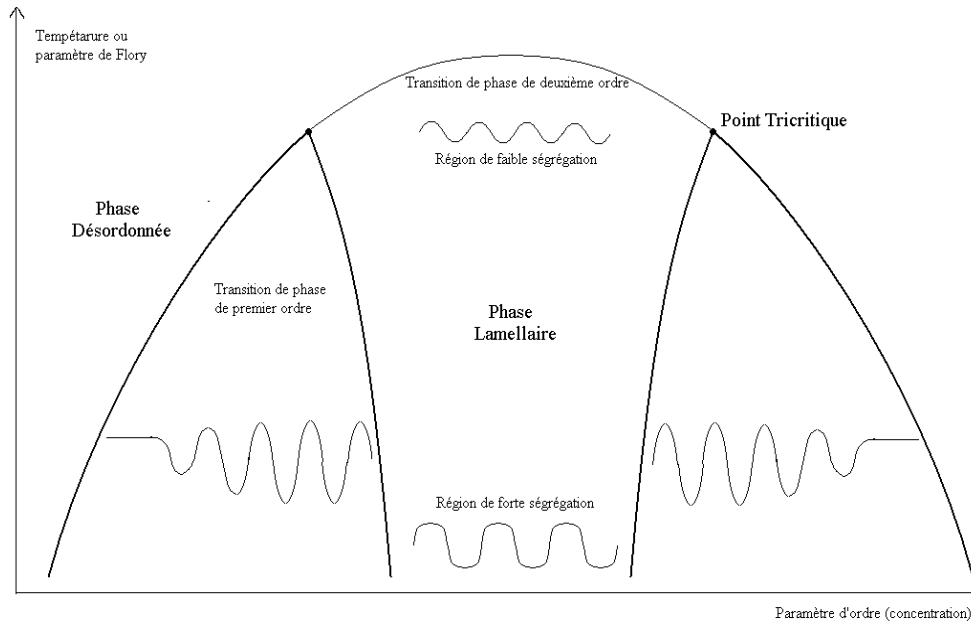


FIG. 1.1 – Diagramme de phase schématisé d'un système présentant une phase modulée. La ligne mince est une ligne de transition du second ordre : elle délimite les régions d'existence de la phase modulée et des phases désordonnées. Les lignes épaisses sont des lignes de transitions du premier ordre. Elles délimitent les régions de coexistence entre phases différentes.

Dans cette figure, nous avons tracé le diagramme de phases, en fonction du paramètre d'ordre (qui est par exemple la densité ou la concentration). Au voisinage du point tri-critique, ce diagramme de phases peut être obtenu en utilisant une énergie libre phénoménologique simple de type Ginzburg-Landau, dont la densité s'écrit :

$$F_m = \frac{\varepsilon}{2}\phi^2 + \frac{1}{4}\phi^4 + 2(\nabla^2\phi)^2 - 2(\nabla\phi)^2. \quad (1.1)$$

$\phi(\vec{r})$ est le paramètre d'ordre scalaire qui caractérise l'état du système physique, moyenné dans un petit volume de contrôle autour de \vec{r} . Si le système est un alliage ou copolymère diblocs, c'est-à-dire deux hétéropolymères A et B, ayant une interaction mutuelle répulsive mais qui sont chimiquement liés l'un à l'autre. Le paramètre d'ordre représente alors la concentration relative

d'un des composants : $\phi = 1$ si le volume de contrôle ne contient que l'espèce A et $\phi = -1$ s'il ne contient que l'espèce B. La valeur $\phi = 0$ correspond au cas désordonné où le volume de contrôle contient autant de A que de B.

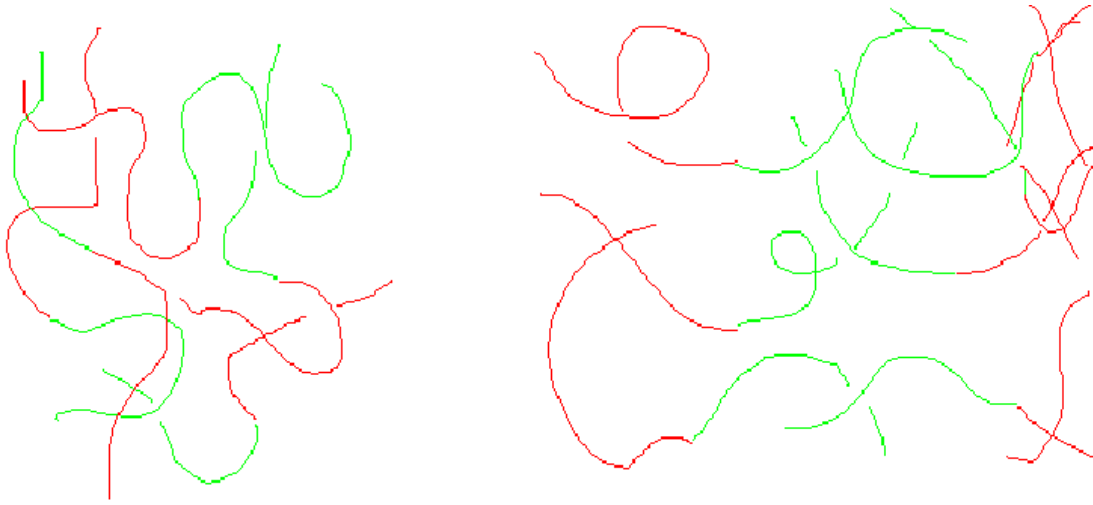


FIG. 1.2 – Présentation schématique de la transition de phase dans un copolymère diblocs. A gauche, la phase désordonnée ou de haute température : la répartition des deux espèces A et B est homogène. A droite, la phase lamellaire ou de basse température : la structuration spatiale sous forme de lamelles ou de bandes permet de diminuer les contacts entre hétéropolymères.

L'équation (1.1) est le développement à l'ordre le plus bas en ϕ et $\nabla\phi$ qui prend en compte le terme d'entropie de mélange (caractérisée par exemple par la température réduite $\frac{T-T_c}{T_c}$, ou plus généralement par le paramètre de contrôle ε), et le terme de répulsion entre éléments hétérogènes. S'ajoute en plus un terme en gradient, de signe opposé à celui du modèle de Ginzburg Landau habituel et qui favorise ainsi les modulations. Ce terme empêche donc la constitution de domaine homogène de trop grande taille : il modélise l'interaction répulsive à longue portée. Pour contrebalancer son action, le terme $(\nabla^2\phi)^2$ empêche, lui, les modulations de courte longueur d'onde qui ont un coût en énergie interfaciale ("coupure" hautes fréquences). Ce dernier terme tend donc à homogénéiser localement le système. Ce modèle d'énergie libre, que nous allons utiliser dans tout ce chapitre et qui prend en compte les deux types de forces en compétition, est relié à l'équation de Swift-Hohenberg (utilisé pour l'étude de l'instabilité de convection de Raleigh Bénard ou dans les milieux granulaires vibrés) et permet de décrire de manière satisfaisante les propriétés des systèmes présentant une phase modulée.

A une dimension, nous allons comparer l'énergie libre d'une phase isotrope ($\phi = \text{cste}$, par exemple $\phi = 0$), où la partie entropique de l'énergie libre domine, et l'énergie d'une phase modulée ou lamellaire. Dans cette dernière phase, le profil spatial du paramètre d'ordre correspond à une microségrégation ou alternance régulière de la valeur de ϕ , afin de minimiser la répulsion entre hétéropolymères ou entre différents éléments d'un alliage (en D=2 le motif permettant de minimiser l'interaction répulsive peut aussi être une distribution régulière -carré ou hexagone- de domaines

(îles) homogènes et en $D=3$ une distribution régulière de rouleaux, gouttes et bulles [1, 8]). Nous allons nous intéresser plus particulièrement à la région voisine du point critique ; ce qui permet, comme l'a montré Brazovskii [9, 10], de ne considérer qu'un seul mode sinusoïdal, correspondant à la modulation dominante et de négliger les modulations d'ordres supérieures : c'est la limite de faible ségrégation (nous essayerons par la suite, dans une approche multi-modes, de dépasser cette limite). En suivant une approche de champ moyen utilisée par Blum, Emery et Griffith [11], nous allons travailler avec deux paramètres d'ordre : la valeur moyenne ϕ_o (par exemple la densité moyenne) et ϕ_q l'amplitude de la modulation, de sorte que

$$\phi = \phi_o + 2\phi_q \cos(qx). \quad (1.2)$$

La dépendance en q de l'énergie libre est alors en $q^4 - q^2$. La minimisation de ce terme permet de trouver que la modulation dominante est associée à un vecteur d'onde de norme $|\vec{q}| = q^* = 1/\sqrt{2}$. C'est le vecteur d'onde qui caractérise le motif du super-cristal. Brazovskii a fait remarquer que si à une dimension, \vec{q} est fixé au signe près, en dimensions supérieures, seule la norme est fixée. La direction de \vec{q} restant libre, il existe des domaines caractérisés par des vecteurs d'onde de directions différentes et de parois de domaines les délimitant. Ou plutôt, comme l'ont montré Garel et Doniach, des paires de défauts sont nucléées spontanément à $D=2$ (transition de Kosterlitz Thouless), ce qui déstabilise un ordre purement 1D interdit par Peirls (sauf numériquement comme nous le verrons plus loin). On a localement un ordre lamellaire avec un vecteur d'onde bien défini mais, à longue distance, on a un labyrinthe de période constante sans direction privilégiée et donc sans ordre à longue portée.

La deuxième remarque de Brazovskii porte sur l'effet des fluctuations. À $D=2$, le paramètre d'ordre peut fluctuer non plus dans un petit disque d'aire $(dq)^2$ autour d'un point, mais dans tout un anneau de rayon q et d'aire $q dq$ (et à $D=3$, non plus une petite sphère de volume $(dq)^3$ mais toute la surface d'une sphère de rayon q et de surface $q^2 dq$). Cela a pour effet de changer l'ordre de la transition de phase qui devient faiblement premier ordre.

Avec le paramètre d'ordre (1.2), l'énergie libre s'écrit alors pour ce mode $q^* = 1/\sqrt{2}$:

$$F_m = \frac{\varepsilon}{2}\phi_o^2 + \frac{1}{4}\phi_o^4 + \phi_q^2[\varepsilon - 1 + 3\phi_o^2] + \frac{3}{2}\phi_q^4. \quad (1.3)$$

Elle est symétrique par rapport à la transformation $\phi_o \rightarrow -\phi_o$. Nous travaillerons désormais uniquement dans le domaine $\phi_o \geq 0$. Si l'on applique le principe variationnel par rapport à ϕ_q , nous obtenons que l'amplitude des modulations qui minimise F_m est :

$$\phi_q^2 = \frac{1 - \varepsilon}{3} - \phi_o^2 \quad (1.4)$$

Ainsi, une condition nécessaire pour l'existence d'une phase modulée est :

$$\frac{1 - \varepsilon}{3} - \phi_o^2 \geq 0. \quad (1.5)$$

En conséquence, l'égalité

$$\phi_o^2 = \frac{1 - \varepsilon}{3}. \quad (1.6)$$

définit une ligne de transition de phase de deuxième ordre séparant la phase désordonnée de celle ordonnée. Nous voyons donc qu'il y a une augmentation de la température critique de transition de phase $\varepsilon_c = 1$, alors que le point critique usuel de la transition liquide-gaz dans le modèle de Ginzburg-Landau est à $\varepsilon_c = 0$. De plus, la relation (1.4), permet de s'affranchir de l'un des deux paramètres d'ordre ; l'énergie libre s'écrivant maintenant uniquement en fonction de ϕ_o :

$$F_m = -\frac{(\varepsilon - 1)^2}{6} + \left(1 - \frac{\varepsilon}{2}\right)\phi_o^2 - \frac{5}{4}\phi_o^4. \quad (1.7)$$

La stabilité de cette phase est lié à la dérivée seconde de F_m :

$$\delta^2 F_m / \delta \phi_o^2 = 2 - \varepsilon - 15\phi_o^2. \quad (1.8)$$

Au voisinage de $\varepsilon_c = 1$, à l'intérieur du domaine défini par l'inégalité (1.5), cette énergie libre est une fonction convexe de ϕ_o ($\delta^2 F_m / \delta \phi_o^2 > 0$). Cela reste vrai tant que $\phi_o^2 < \frac{1}{15}(2 - \varepsilon)$. Un point tri-critique apparaît à la température $\varepsilon_{tcp} = \frac{3}{4}$, pour laquelle $\delta^2 F_m / \delta \phi_o^2 = 0$ [12], c'est-à-dire lorsque $\phi_o^2 = \frac{1-\varepsilon}{3}$. Cette valeur correspond à l'intersection des droites $\phi_o^2 = \frac{2-\varepsilon}{15}$ et $\phi_o^2 = \frac{1-\varepsilon}{3}$. En dessous de cette température, la fonction énergie libre devient concave au voisinage de $\phi_o^2 = \frac{1-\varepsilon}{3}$; le système devient donc instable et il y aura coexistence de deux phases : la transition devient de premier ordre. De l'équation (1.4), nous pouvons en déduire que la valeur du paramètre d'ordre ou la densité au point tri-critique est $m^2 = \phi_o^2(\varepsilon_{tcp}) = \frac{1}{12}$.

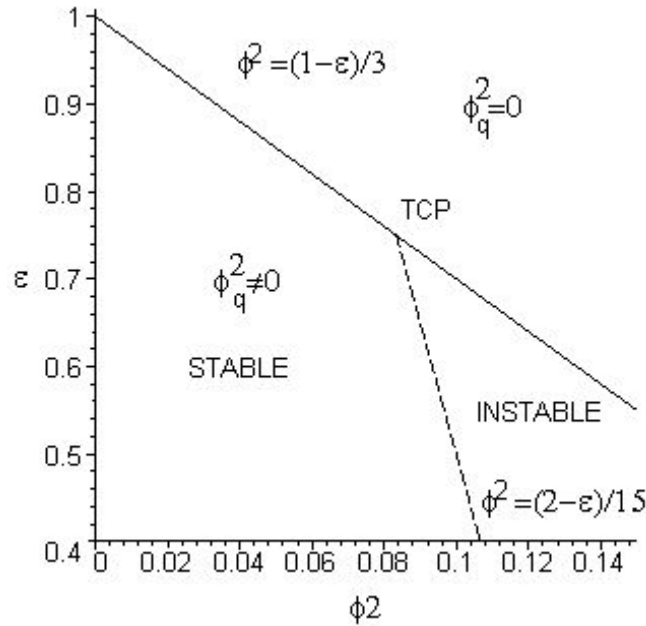


FIG. 1.3 – Diagramme de phases calculé à partir de l'énergie libre F_m dans le plan température réduite-carré du paramètre d'ordre (ε, ϕ_0^2) . Nous avons indiqué le point tricritique (TCP), intersection entre les droites pleine $\phi_0^2 = \frac{1-\varepsilon}{3}$ (existence de la phase modulée) et pointillée $\phi_0^2 = \frac{2-\varepsilon}{15}$ (limite convexité-concavité de l'énergie libre F_m).

Toujours en ne gardant que le mode q^* , si nous définissons ϵ de sorte que $\epsilon = \epsilon_{tcp} - \epsilon$, alors dans le voisinage du point tri-critique, l'énergie libre s'écrit :

$$F_m = \frac{\epsilon}{2}\phi_o^2 + \frac{1}{4}\phi_o^4 - \frac{3}{2}(m^2 + \frac{\epsilon}{3} - \phi_o^2)^2. \quad (1.9)$$

Cette forme peut être développée au voisinage du point tri-critique en définissant X et Y , tel que $\phi_i(\epsilon) = m + X(\epsilon)$ pour la phase isotrope (ou désordonnée) et $\phi_m(\epsilon) = m + Y(\epsilon)$ pour la phase modulée. Dans la région de coexistence des deux phases, les lignes de transitions ou limites de la zone de coexistence sont obtenues par la construction de Maxwell ou de manière équivalente par la méthode de la tangente commune : égalité des potentiels chimiques (ou égalité des pentes)

$$\mu_i = \frac{\delta F_i}{\delta \phi_i} = \mu_m = \frac{\delta F_m}{\delta \phi_m} \quad (1.10)$$

et simultanément, condition de tangente commune ou d'égalité des fonctions thermodynamiques

$$F_m - \mu\phi_m = F_i - \mu\phi_i \quad (1.11)$$

Nous pouvons exprimer F_s et F_i respectivement en terme de X et Y .

$$F_m = \frac{\epsilon}{2}m^2 + \frac{1}{4}m^4 - \frac{\epsilon^2}{6} + (\frac{5}{6} + \epsilon)mY + \epsilon\frac{Y^2}{2} - 5mY^3 - \frac{5}{4}Y^4,$$

$$F_i = \frac{\epsilon}{2}m^2 + \frac{1}{4}m^4 + (\frac{5}{6} - \epsilon)mX + (1 - \epsilon)\frac{X^2}{2} + mX^3 + \frac{1}{4}X^4.$$

La relation (1.10) permet d'écrire X comme un développement en Y à l'ordre trois en ϵ :

$$X_i = 2m\epsilon + m\epsilon^2 + \epsilon Y - 15mY^2 - \frac{2}{3}m\epsilon^3 - 5mY^3, \quad (1.12)$$

et la relation (1.11) permet de trouver l'expression de Y sous la forme d'un développement à l'ordre trois en ϵ :

$$Y_m = -m[\frac{2}{5}\epsilon + \frac{1}{25}\epsilon^2 + \frac{13}{250}]. \quad (1.13)$$

Il en résulte le même type d'expression pour X :

$$X_i = m[\epsilon + \frac{2}{5}\epsilon^2 - \frac{14}{25}\epsilon^3], \quad (1.14)$$

Nous pouvons ré-exprimer ces résultats sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \bar{\phi} = \frac{1}{2}(\phi_i + \phi_m) &= m + \frac{1}{2}(X + Y) = m[1 + \frac{4}{5}\epsilon + \frac{11}{50}\epsilon^2 - \frac{127}{250}\epsilon^3] \\ \Delta\phi = \frac{1}{2}(\phi_i - \phi_m) &= \frac{1}{2}(X - Y) = m[\frac{6}{5}\epsilon + \frac{9}{50}\epsilon^2 - \frac{153}{250}\epsilon^3] \end{aligned} \quad (1.15)$$

$$\phi_q^2 = \frac{1 - \epsilon}{3} - \phi_m^2 = \frac{2}{5}\epsilon - \frac{\epsilon^2}{50} - \frac{3}{50}\epsilon^3. \quad (1.16)$$

Ce travail peut être prolonger numériquement pour tracer l'ensemble du diagramme de phases, en fonction du paramètre d'ordre (Fig. 1.4) et du potentiel chimique (Fig. 1.4 bis).

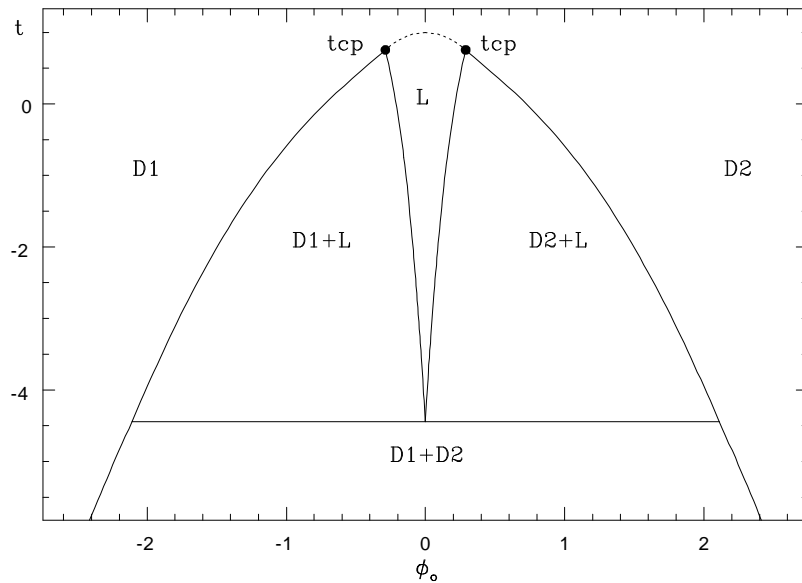


FIG. 1.4 – Diagramme de phases calculé à partir de l'énergie libre F_m dans le plan température réduite-paramètre d'ordre (ϵ, ϕ) . Ce diagramme est symétrique par rapport à la transformation $\phi \rightarrow -\phi$. Nous avons indiqué le point tricritique point (TCP). En dessous de cette température, il existe une région de coexistence entre une phase lamellaire (L) et une phase homogène ou désordonnée ($D_{1,2}$). A plus basse température, la phase lamellaire disparaît ; nous retrouvons la transition du premier ordre classique liquide/vapeur (D_1+D_2).

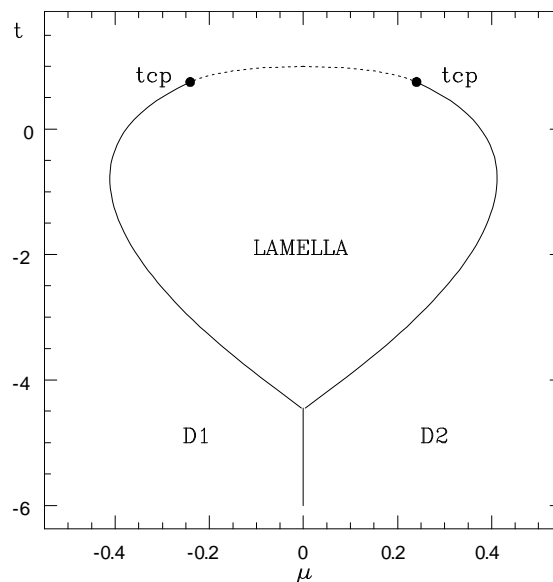


FIG 1.4. bis Diagramme de phases dans le plan potentiel chimique - température. Une ligne de transition du deuxième ordre (en pointillée) et une ligne de transition du premier ordre (en continue) se rencontrent au point tricritique. Elles séparent la phase lamellaire de la phase isotropique ou désordonnée.

Remarquons qu'au point tri-critique (voir Fig 1.4.ter), il y a égalité des pentes des deux lignes de transitions de phase données par les Eq.(1.6) et Eq.(1.14), conformément à la prédiction de la théorie de champ moyen [11].

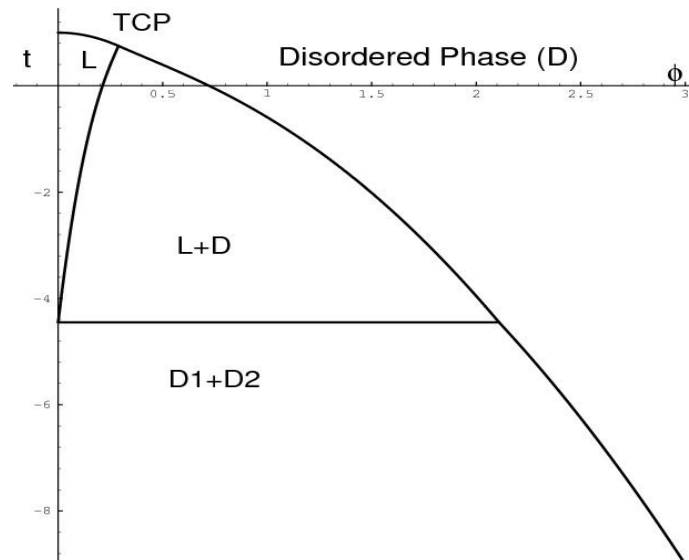


FIG 1.4.ter - Nous avons ici tracé la moitié du diagramme de phase dans le plan température réduite-paramètre d'ordre (ϵ, ϕ) . Nous avons indiqué le point tricritique point (TCP). En dessous de cette température, il existe une région de coexistence entre une phase lamellaire (L) et une phase homogène ou désordonnée (D). A plus basse température, la phase lamellaire disparaît ; nous retrouvons la transition du premier ordre classique liquide/vapeur (D_1+D_2). Remarquons l'égalité des pentes au point tricritique.

1.3 Détermination du profil de l'interface

Nous allons maintenant regarder plus en détails le profil de l'interface entre la phase isotrope et la phase lamellaire. Dans un modèle simple d'interface liquide/gaz, sans phase modulée, la taille de l'interface (sa largeur) est du même ordre que la taille caractéristique d'une fluctuation du paramètre d'ordre à l'intérieur d'un domaine, c'est-à-dire la taille d'un sous-domaine "défaut" qui apparaît spontanément de manière éphémère au coeur d'une région monophasée. Dans le cas particulier d'une phase modulée, il apparaît, en plus de cette longueur intrinsèque de corrélation, une seconde longueur susceptible d'interférer avec cette première longueur naturelle : la longueur d'onde du super cristal. Comme la longueur de corrélation diverge à l'approche d'un point critique alors que la longueur d'onde de la modulation reste constante et finie, nous pouvons supposer qu'au voisinage de ce point, ces deux longueurs d'onde n'interféreront pas. En conséquence, afin de calculer analytiquement, au voisinage du point tri-critique, le profil qui décrit continûment le paramètre d'ordre à l'interface entre la phase désordonnée et la phase lamellaire, nous proposons la fonction d'essai suivante :

$$\phi = \bar{\phi} + \Psi = \bar{\phi} + \Delta\phi.f(x) + \phi_q g(x) \cos(q^*x). \quad (1.17)$$

Loin de l'interface, dans la région isotrope, nous devons avoir comme condition de raccordement $f(x) = 1$ et $g(x) = 0$, tandis que dans la phase modulée, la contrainte sera $f(x) = -1$ et $g(x) = 2$. Ce sont les conditions aux bords pour l'équation différentielle régissant le profil spatial de l'interface que nous allons maintenant établir. Les deux fonctions lentement variables $f(x)$ et $g(x)$ ont maintenant les rôles de paramètre d'ordre. Du fait de la différence de comportement de $\Delta\phi$ et ϕ_q avec ϵ au voisinage du point tri-critique, nous pouvons découpler le comportement de ces deux fonctions : d'après les équations (1.15) et (1.16) $\Delta\phi \sim \epsilon$ et $\phi_q \sim \epsilon^{\frac{1}{2}}$. Lorsque nous développons le potentiel chimique jusqu'à l'ordre trois en $\Delta\phi$, nous obtenons :

$$\mu - \varepsilon \bar{\phi} - \bar{\phi}^3 = \alpha\Delta\phi + 3\bar{\phi}\Delta\phi^2 + \Delta\phi^3,$$

où α est défini comme suit :

$$\alpha = \frac{\partial^2 F_i}{\partial \phi^2} = \varepsilon + 3\bar{\phi}^2 = 1 - \frac{3}{5}\epsilon + \frac{27}{100}\epsilon^2 - \frac{\epsilon^3}{6},$$

Lorsque, de plus, nous insérons la fonction d'essai (1.17) dans $G_s = F_s - \mu\phi$, nous avons alors :

$$\begin{aligned} F_s - \mu\phi &= G(\bar{\phi}) + \frac{\alpha}{2}[\Delta\phi f(x) + \phi_q g(x) \cos(q^*x)]^2 + \bar{\phi}[\Delta\phi f(x) + \phi_q g(x) \cos(q^*x)]^3 \\ &+ \frac{1}{4}[\Delta\phi f(x) + \phi_q g(x) \cos(q^*x)]^4 - (\alpha\Delta\phi + 3\bar{\phi} + \Delta\phi^2\Delta\phi^2)(\Delta\phi f(x) + \phi_q g(x) \cos(q^*x)) \\ &+ 2\{f''\Delta\phi + \phi_q[(g'' - q^2g) \cos(qx) - 2qg' \sin(qx)]^2 - 2[f'\Delta\phi + \phi_q(g'/\cos(qx) - qg \sin(qx))]\}^2. \end{aligned}$$

Proche du point tri-critique, les deux longueurs intrinsèques du problème ont un comportement d'échelle différent. Le profil est caractérisé par une largeur d'interface, ξ , qui doit diverger à $\varepsilon = \varepsilon_{tcp}$. Dans le même temps, la longueur d'onde de la modulation, $1/q^*$, demeure quant à elle

inchangée, comme nous l'avons vérifié avec des simulations numériques (voir Fig. 5). Nous pouvons donc prendre la moyenne de $F_m - \mu\phi$ sur une période. Nous obtenons alors :

$$\begin{aligned} \langle F_s - \mu\phi \rangle = & G(\bar{\phi}) + 2\Delta\phi^2\{(f'')^2 - (f')^2\} + \phi_q^2\{(g'' - \frac{1}{2}g)^2 + \frac{1}{2}g^2 + \frac{\alpha}{2}\Delta\phi^2 f^2 + \frac{\alpha}{4}\phi_q^2 g^2 + \\ & \bar{\phi}\Delta\phi^3 f^3 + \frac{3}{2}\phi_q^2\Delta\phi \bar{\phi} f g^2 + \frac{1}{4}\Delta\phi^4 f^4 + \frac{3}{4}\phi_q^2 g^2 f^2 \Delta\phi^2 + \frac{3}{32}\phi_q^4 g^4 - [\alpha\Delta\phi + 3\bar{\phi}\Delta\phi^2]\Delta\phi f. \end{aligned}$$

Comme nous devons minimiser cette fonctionnelle, le principe variationnel par rapport à $f(x)$ conduit à la relation suivante :

$$-[\alpha + 3\bar{\phi}\Delta\phi] + \alpha f + 3\bar{\phi}\Delta\phi f^2 + \frac{3}{2}\frac{\phi_q^2}{\Delta\phi} \bar{\phi} g^2 + \frac{3}{2}\phi_q^2 f g^2 = 0. \quad (1.18)$$

En utilisant les expressions Eq.(1.15) pour $\bar{\phi}$, $\Delta\phi$ et ϕ_q , nous obtenons au premier ordre :

$$f(x) = 1 - \frac{1}{2}g^2 + \epsilon\frac{9}{10}g^2\left(\frac{g^2}{4} - 1\right). \quad (1.19)$$

Cette relation nous permet de trouver, lorsque l'on applique le principe variationnel par rapport à $g(x)$, l'équation différentielle suivante :

$$4g'' = \frac{\alpha - 1}{2}g + 3fg\Delta\phi \bar{\phi} + \frac{3}{2}\Delta\phi^2 f^2 g + \frac{3}{8}\phi_q^2 g^3,$$

que nous pouvons réécrire à l'ordre le plus bas en ϵ sous la forme :

$$\frac{20}{3}g'' = \epsilon^2(g - g^3 + \frac{3}{16}g^5). \quad (1.20)$$

En tenant compte des conditions aux bords, nous pouvons finalement trouver la solution analytique de cette équation différentielle :

$$g(x) = 2 \frac{\exp\left(\sqrt{\frac{3}{5}}\epsilon\frac{(x_o-x)}{2}\right)}{\sqrt{1 + \exp\left(\sqrt{\frac{3}{5}}\epsilon(x_o - x)\right)}}. \quad (1.21)$$

où x_0 est la position arbitraire de l'interface. En utilisant la relation (1.19), nous trouvons $f(U) = \tanh(U) - \frac{9}{10}\epsilon \cosh^{-2}(U)$, où $U = \sqrt{\frac{3}{5}}\epsilon\frac{(x-x_o)}{2}$. Les deux fonctions $f(x)$ et $g(x)$ sont tracées sur les figures Fig. 1.5 et 1.5bis. La largeur de l'interface vérifie une loi d'échelle $\xi \sim 1/\epsilon$. Nous retrouvons l'exposant $\nu = 1$ attendu, en accord avec les lois d'échelles associées avec un point tri-critique [13].

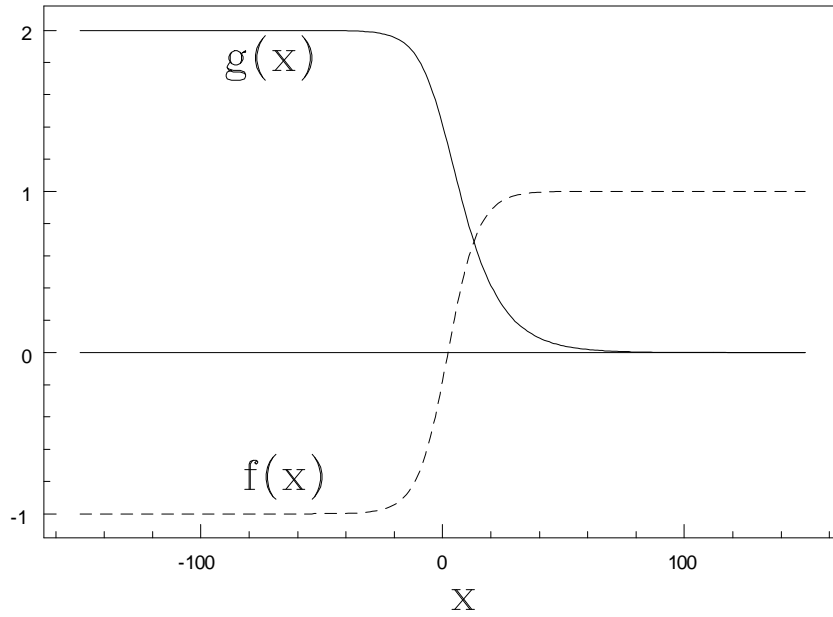


FIG. 1.5 – Profils des deux solutions $f(x)$ et $g(x)$ pour $\epsilon = \epsilon_{tcp} - \epsilon = 0.35$. Le graphe va de la phase lamellaire, où $g(x) = 2$, à la région désordonnée où $g(x) = 0$.

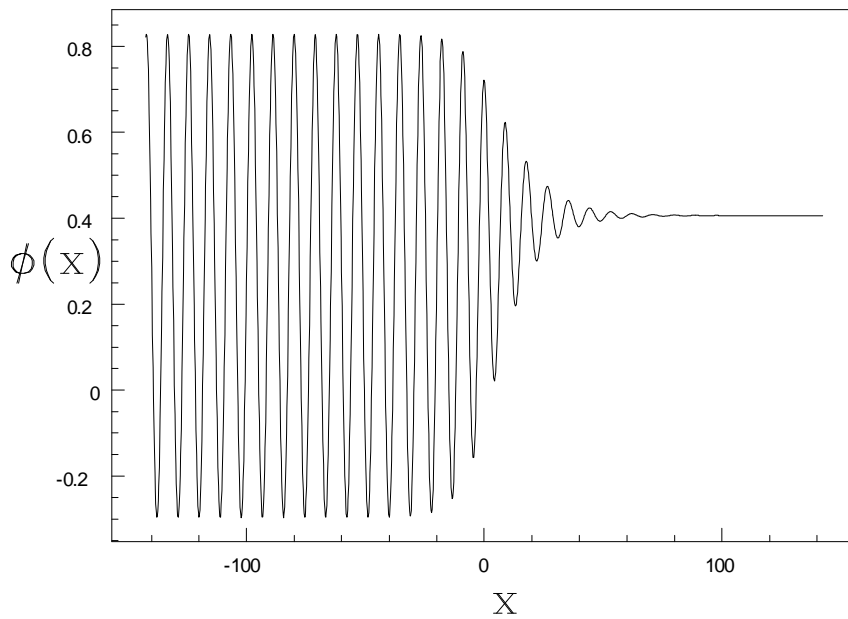


FIG 1.5 bis - Profil analytique de l'interface pour $\epsilon=0.35$ utilisant les fonctions de FIG 1.5. La valeur moyenne de la concentration dans la phase lamellaire est $\phi_0=0.25$ et elle est de $\phi_0=0.5$ dans la phase désordonnée.

1.4 Calcul de la tension de surface

Nous allons maintenant calculer Γ , la tension de surface associée à l'interface que nous venons d'obtenir. Celle-ci est définie comme l'excès d'énergie libre due à la présence de l'interface. Elle peut donc s'écrire comme :

$$\Gamma = \int \gamma(x) dx = \int [G - \frac{G_i + G_s}{2}] ds = \int [F - \frac{F_i + F_s}{2} - \mu \Delta \Phi f(x)] dx. \quad (1.22)$$

Nous trouvons que tous les termes jusqu'à l'ordre deux en ϵ du développement de $\gamma(x)$ sont nuls. Nous devons donc garder tous les termes jusqu'à l'ordre 3 en ϵ , et nous trouvons ainsi :

$$\begin{aligned} \gamma = & 2\Phi_q^2(g')^2 + \frac{\alpha - 1}{4}\Phi_q^2(g^2 - 2) + 3\Phi_q^2\Delta\Phi\bar{\phi}\left(\frac{fg^2}{2} + 1\right) + \frac{3}{2}\Phi_q^2(\Delta\Phi)^2\left(\frac{f^2g^2}{2} - 1\right) \\ & + \frac{3}{4}\Phi_q^4\left(\frac{g^4}{8} - 1\right) - (\Delta\Phi)^2(\alpha + 3\bar{\phi}\Delta\phi)f - (\Delta\Phi)^2\frac{\alpha}{2}(f^2 - 1) + (\Delta\Phi)^3\bar{\phi}f^3 \end{aligned}$$

Cette relation peut s'exprimer en fonction du profil $f(x)$ uniquement :

$$\begin{aligned} \gamma = & (1 - f^2)\left(\frac{3}{50} - (\Delta\Phi)^2\frac{\alpha}{2} + 3\Phi_q^2\Delta\Phi\bar{\phi} - \frac{3}{2}\Phi_q^2(\Delta\Phi)^2 - \frac{3}{8}\Phi_q^4\right) + \text{termes impairs} \\ & \gamma = \epsilon^3\left[\frac{27}{250}\cosh^{-2}(U) + \text{termes impairs}\right] + O(\epsilon^4) \end{aligned}$$

avec $U = \sqrt{\frac{3}{5}}\epsilon\frac{(x-x_o)}{2}$. En conséquence, nous trouvons, après intégration sur x , l'énergie d'interface $\Gamma = \frac{18}{25}\sqrt{\frac{3}{5}}\epsilon^2$. Nous retrouvons bien le résultat attendu pour un exposant tri-critique $\mu = 2$, en accord avec la relation d'hyper-scaling entre les exposants critiques $\mu = (d - 1)\nu$, où la dimension critique supérieure pour un point tri-critique est $d = 3$ [13]. C'est la dimension à partir de laquelle la théorie de champ moyen est exacte. Nous avons trouvé (équation (1.21)) que $\nu = 1$.

Remarquons que, afin d'avoir l'expression complète de $f(x)$ au premier ordre en $\epsilon = \epsilon_{tcp} - \epsilon$, nous sommes aussi obligés de calculer le profil $g(x)$ jusqu'au premier ordre en ϵ . En effet, si $g(x) = g_o(x) + \epsilon g_1(x)$, alors d'après la relation (1.19), $f(x)$ peut s'écrire comme :

$$f(x) = 1 - \frac{1}{2}g^2 + \frac{9}{10}\epsilon g^2\left(\frac{g^2}{4} - 1\right) = 1 - \frac{1}{2}g_o^2 - \epsilon g_o(x)g_1(x) + \frac{9}{10}\epsilon g_o^2\left(\frac{g_o^2}{4} - 1\right) = f_o(x) + \epsilon f_1(x). \quad (1.23)$$

Cependant, seuls les termes dominants d'ordre zéro de $g(x)$ et $f(x)$ sont nécessaires pour calculer la tension de surface.

1.5 Comparaison avec les simulations numériques

Les simulations numériques de cette interface 1D donnent des résultats en bon accord avec ce calcul analytique. Nous avons discrétisé le paramètre d'ordre ϕ sur un réseau 1D pour minimiser l'énergie libre (1.1) en utilisant la méthode du gradient conjugué. Le pas du réseau a été choisi suffisamment petit par rapport à l'échelle de longueur qui est donnée par $1/q^*$.

Nous avons cherché l'énergie libre dans le cas d'une phase isotrope et d'une phase lamellaire, de façon à déterminer numériquement le potentiel chimique nécessaire à la coexistence des deux phases. Nous avons ensuite calculé numériquement l'énergie libre associée à une interface, sur un réseau beaucoup plus long que la largeur de l'interface telle qu'elle était prédite théoriquement, de façon à pouvoir négliger les effets de bords. Nous avons utilisé les conditions au bords de Dirichlet (bords réfléchissants, annulation de la dérivée première). Nous trouvons que pour $\epsilon = \epsilon_{tcp} - \epsilon$ petit, le vecteur d'onde optimum qui permet d'avoir la plus petite énergie libre est bien $q^* = 1/\sqrt{2}$, avec une très bonne précision. Enfin, nous calculons la tension de surface en utilisant la formule (1.22). Remarquons que, pour le calcul de cette tension de surface, si nous prenons les mêmes conditions aux bords pour les systèmes monophasés et pour le système diphasé avec une interface, toutes les contributions des bords s'éliminent. Nous avons reproduit les résultats obtenus pour le profil des interfaces pour $\epsilon = 0.35$ et $\epsilon = 0.03$ dans les figures Fig. 1.6 et 1.6 bis.

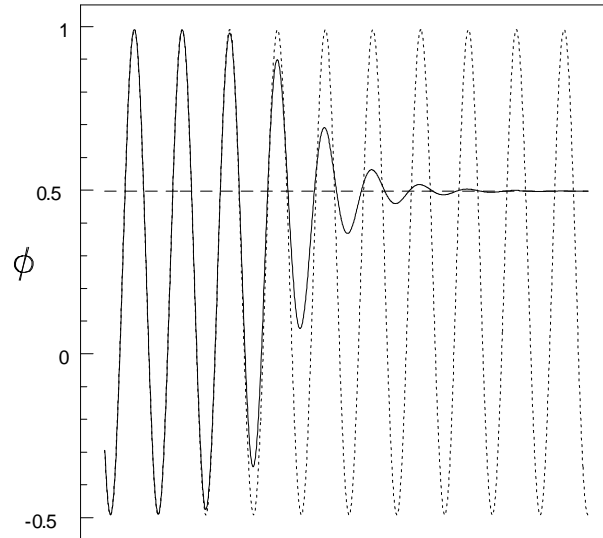
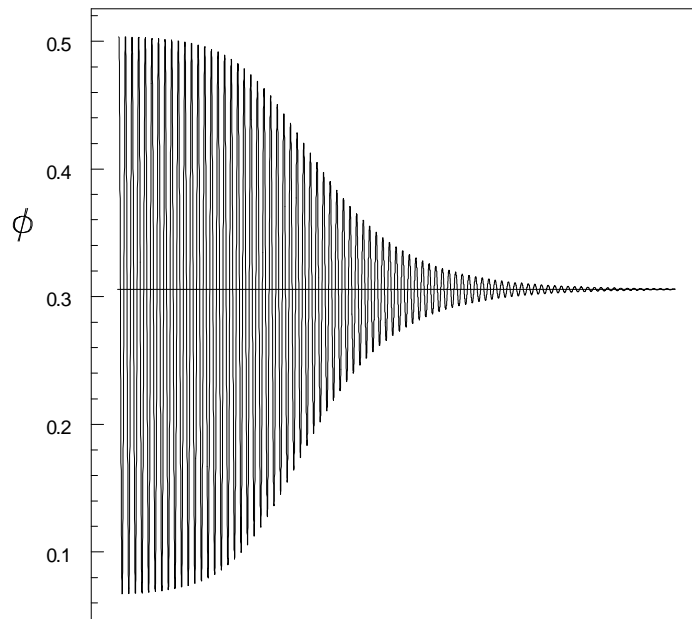


FIG. 1.6 – Profil de l’interface $\phi(x)$ extrait d’une simulation numérique pour $\epsilon = \epsilon_{tcp} - \epsilon = 0.35$ et $\mu = 0.322$. Pour vérifier que le mode dominant dans la région lamellaire n’est pas perturbé dans la région interfaciale, nous avons superposé en pointillé le profil d’une phase lamellaire pure. La ligne horizontale juste en dessous de $\phi = 0.5$ est la densité de la phase désordonnée pure.



X

FIG 1.6 bis - Profil de l’interface $\phi(x)$ extrait d’une simulation numérique pour $\epsilon = \epsilon_{tcp} - \epsilon = 0.03$ et $\mu = 0.249$. La ligne horizontale est la densité de la phase désordonnée pure (phase isotrope). La largeur de l’interface est beaucoup plus grande que $2\pi/q^*$.

Et nous avons aussi tracé la tension de surface par rapport à $\epsilon = \epsilon_{tcp} - \epsilon$ dans les figures 1.7 et 1.7bis

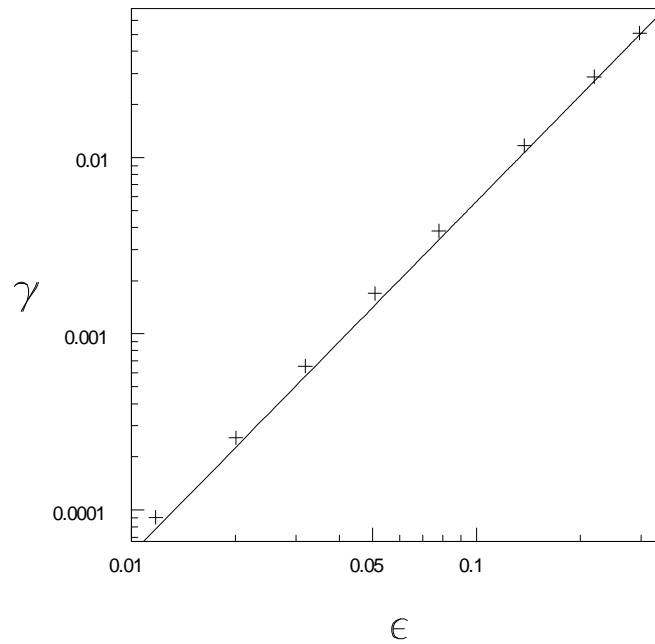


FIG. 1.7 – Tension de surface en fonction de $\epsilon = \epsilon_{tcp} - \epsilon$ tracée en échelle Log-Log. La ligne droite est la tension de surface analytique $\ln(\Gamma) = F(\ln(T_{tcp} - T))$. Les points représentent la tension de surface extraite des simulations numériques utilisant la méthode du gradient conjugué. La dépendance linéaire observée est en accord avec la loi d'échelle attendue au voisinage d'un point tricritique.

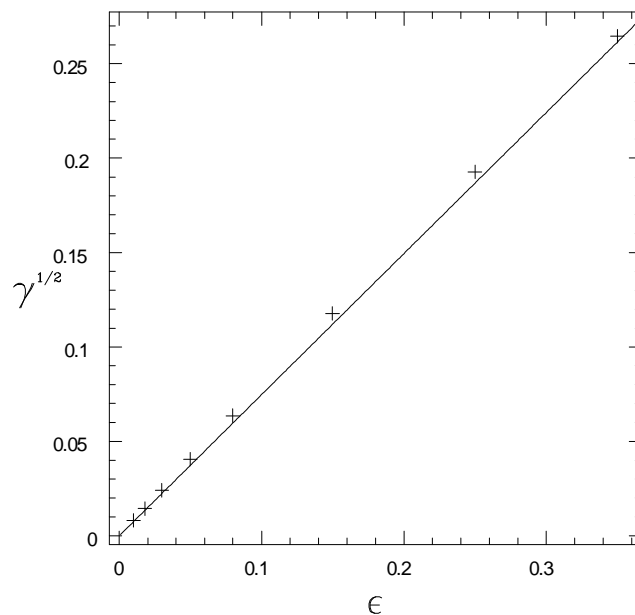


FIG 1.7 bis - Même résultats que dans la figure 1.7 mais tracés différemment. La racine carrée de la tension de surface $\sqrt{\Gamma}$ est tracée en fonction de $\epsilon = \epsilon_{tcp} - \epsilon$. La linéarité de ce graphe est une confirmation de la loi d'échelle au voisinage d'un point tricritique en $\Gamma \sim \epsilon^2$.

Il est possible d'observer numériquement cette interphase grâce au phénomène d'accrochage de Pomeau, qui élargit sa zone d'existence [14]. En fait, cette interphase existe non pas pour une valeur unique du potentiel chimique mais pour un petit intervalle, ce qui permet notamment de trouver numériquement une interphase stable. En l'absence de ce phénomène, il serait impossible d'être numériquement exactement à la valeur précise du potentiel chimique déterminant la coexistence : par conséquent, il y aurait donc toujours une dérive de la paroi vers la région de plus haut potentiel chimique et l'élimination de la phase associée.

Dans cette approche "à la Landau", pour ε négatif plus petit que $(1 - \sqrt{\frac{3}{2}})^{-1}$, la phase modulée, bien que stable, a une énergie libre plus grande que la phase homogène [15]. Donc des fluctuations ou des défauts dans le réseau lamellaire amèneront toujours à une ségrégation totale. Mais il a été montré que si il y avait des interactions à longue portée, la phase lamellaire persistait même à très basse température [16]. Il faut donc aller nécessairement au delà de l'approche dite "mode simple" vue dans ce chapitre (une seul mode sinusoïdal $q = q^*$) en utilisant plusieurs harmonique [17] ou en utilisant des solutions exacte de l'équation non linéaire [15]. Cependant, on observe toujours la disparition de la phase modulée en dessous d'une certaine température, car une modélisation à la Landau ne permet de tenir compte que d'interactions de courte portée car elle est basée sur un développement en gradient du paramètre d'ordre qui ne peut reproduire que des interactions à courte portée [15, 18], et qui favoriseront toujours une ségrégation globale loin du point critique, où cette approximation cesse donc d'être valable.

Nous verrons par la suite une autre approche, basée sur l'étude de la dynamique et qui permet de dépasser cette restriction. Mais avant de regarder ces questions, nous allons au préalable introduire le problème des transitions de phase d'un point de vue dynamique.

Chapitre 2

Dynamique de la décomposition spinodale

2.1 Présentation générale

2.1.1 Modèle A

Présentation

Il existe différents modèles pour décrire la dynamique d'une transition de phase, selon que le paramètre d'ordre soit un scalaire ou un vecteur, ou selon qu'il soit conservé ou non (pour une revue, voir [6, 12]).

Puisqu'à l'équilibre, le paramètre d'ordre correspond à la minimisation d'une énergie libre, alors hors équilibre, la dynamique doit faire intervenir l'écart à cet extremum et doit tendre à le minimiser, comme pour un système mécanique simple. De fait, la dynamique la plus simple à laquelle on puisse penser à partir d'un modèle basé sur l'énergie libre de Ginzburg-Landau est la dynamique de Ginzburg-Landau simple pour un paramètre d'ordre scalaire qui s'écrit

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\delta F_{GL}}{\delta \Phi} = \nabla^2 \Phi - \frac{\varepsilon}{2} \Phi - 2\Phi^3 \quad (2.1)$$

On la note TDGL (pour Time Dependent Ginzburg Landau) ou modèle A dans la classification de Hohenberg et Halperin [6].

Cette équation est invariante par les transformations suivantes $\Phi \rightarrow -\Phi$ et $x_i \rightarrow -x_i + a_i$. Elle correspond au modèle minimal : F est la densité locale d'énergie libre de Ginzburg-Landau (ou fonctionnelle de Lyapounov dans le langage des systèmes dynamiques) :

$$F_{GL} = \frac{1}{2} \left((\nabla \Phi)^2 + \frac{\varepsilon}{2} \Phi^2 + \Phi^4 \right)$$

Le terme $(\nabla \Phi)^2$ empêche les discontinuités du paramètre d'ordre et fait payer aux variations de celui-ci un surcoût énergétique d'autant plus grand que celles-ci seront brusques. Si l'on regarde

l'évolution temporelle de la quantité locale $F(t)$:

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\delta F}{\delta \Phi} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{\delta F}{\delta \Phi} \cdot \left(-\frac{\delta F}{\delta \Phi}\right) = -\left(\frac{\delta F}{\delta \Phi}\right)^2 < 0$$

On constate que cette dynamique fera varier $\Phi(\mathbf{r})$ si il ne correspond pas à un minimum du potentiel thermodynamique et que cette dynamique se terminera lorsqu'elle aura permis d'atteindre une configuration du paramètre d'ordre minimisant l'énergie libre F_{GL} . Si l'on considère les états homogènes (paramètre d'ordre indépendant des coordonnées spatiales) solutions stationnaires de cette équation, ce sont les extrema du potentiel de Landau $V(\Phi) = \frac{\varepsilon}{2}\Phi^2 + \Phi^4$. Pour un paramètre de contrôle $\varepsilon > 0$, il n'y a qu'un seul extremum, $\Phi = 0$, donc une seule solution homogène ; cette solution étant un minimum du potentiel de Landau (qui est une fonction convexe pour $\varepsilon > 0$), elle est stable. Pour $\varepsilon = 0$, cette solution stationnaire $\Phi = 0$ devient dégénérée et pour $\varepsilon < 0$, le potentiel de Landau devient une fonction concave au voisinage de la solution $\Phi = 0$, qui correspond donc maintenant à un maximum : elle sera linéairement instable. Deux autres solutions, symétriques l'une de l'autre, sont apparues lors de cette bifurcation "fourche" , à savoir $\Phi = \pm \frac{\sqrt{-\varepsilon}}{2}$ qui sont maintenant les solutions stables et qui correspondent à un minimum du potentiel $V_{\min} = -\varepsilon^2/32$.

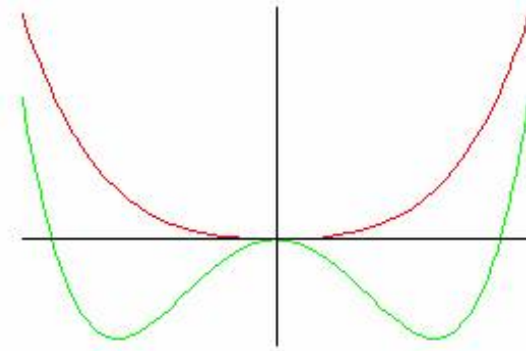


FIG. 2.1 – Potentiel de Landau en fonction de Φ , l'amplitude du paramètre d'ordre. Nous avons tracé la forme de ce potentiel au dessus et en dessous de la transition "fourche" à $\varepsilon=0$. Pour $\varepsilon > 0$, la courbe est convexe et il n'y a qu'un seul extremum, $\Phi = 0$. Pour $\varepsilon < 0$, le potentiel de Landau devient une fonction concave au voisinage de la solution $\Phi = 0$, qui est alors un maximum ; deux autres solutions, symétriques l'une de l'autre, sont apparues.

Analyse de stabilité linéaire

Le principe de l'analyse de la stabilité linéaire consiste à calculer le taux de croissance ou de décroissance d'une fluctuation. Pour étudier des modes sinusoïdaux, on linéarise l'équation (2.1) autour de $\Phi = 0$ (i.e. on néglige le terme non linéaire en Φ^3) on obtient

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\varepsilon}{2}\Phi + \nabla^2 \Phi$$

Pour cette équation linéaire, nous pouvons considérer le problème dans l'espace de Fourier (décomposition de Φ en série de Fourier dans le cas d'un problème de taille finie ou transformée de Fourier dans le cas infini) :

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{q}} \phi_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} + \sigma t} \quad (2.2)$$

où $\phi_{\mathbf{q}}$ est l'amplitude du mode de Fourier à $t = 0$. C'est par exemple l'amplitude des fluctuations thermiques proportionnelles à T . Cette décomposition permet d'obtenir la dépendance en q du facteur d'amplification $\sigma(q)$ (ou taux de croissance ou partie imaginaire du mode $k = q - i\sigma$) :

$$\sigma(\mathbf{q}) = -(q^2 + \frac{\varepsilon}{2}) \quad (2.3)$$

Il en ressort donc immédiatement que, $\sigma(\mathbf{q})$ étant négatif pour $\varepsilon > 0$, nous retrouvons que la solution $\Phi = 0$ est stable vis-à-vis des petites fluctuations de paramètre d'ordre. Pour ε négatif, cette analyse montre par contre qu'il existe une bande de modes de Fourier linéairement instable, puisque $\sigma(\mathbf{q}) > 0$ pour $0 < q < \sqrt{(-\varepsilon/2)}$.

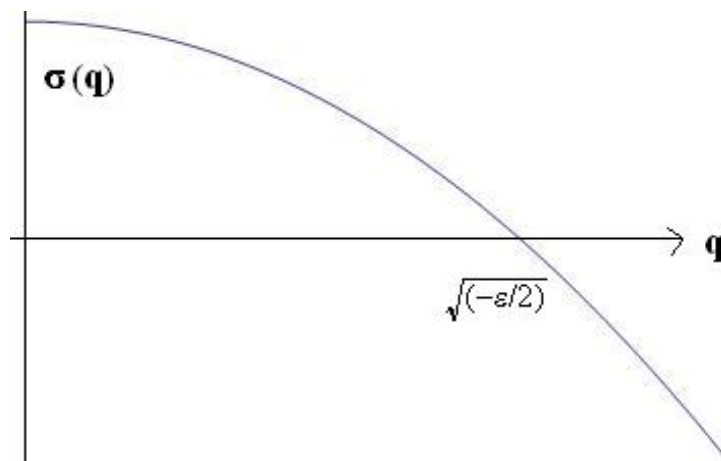


FIG. 2.2 – Facteur d'amplification $\sigma(q)$ d'après l'analyse de stabilité linéaire de l'équation de Ginzburg-Landau dépendante du temps (TDGL). Il est positif (croissance des instabilités) pour les modes $q < \sqrt{\frac{-\varepsilon}{2}}$ et négatif au delà.

Brisure de symétrie et loi de conservation

Nous voyons de plus que cette analyse linéaire prédit que le mode le plus instable est $q = 0$: il s'agit donc d'une instabilité pour les grandes longueurs d'onde, qui donnera naissance à la formation de grands domaines homogènes et impliquant de ce fait une brisure de symétrie instantanée à l'intérieur de ces domaines.

Or s'il existe une loi de conservation, par exemple conservation de la masse, une telle instantanéité de la brisure de symétrie est interdite. Il faut en effet que la matière ou les différentes espèces diffusent en un temps fini mais non nul. Hillert [2], Cahn et Hilliard [19] ont proposé un modèle pour décrire la séparation de phases d'un mélange binaire. Cette équation, notée par la suite C-H pour Cahn-Hilliard, correspond au modèle B dans la classification de Hohenberg et Halperin [6]. L'équation de Cahn-Hilliard est l'équation minimale décrivant une transition de phase avec un paramètre d'ordre scalaire (représentant par exemple la densité, ou la composition chimique d'un mélange), dans le cas d'une dynamique conservative. Elle est particulièrement adaptée pour les transitions de phase du premier ordre, puisque, cette conservation interdisant la brisure de symétrie globale, on aura nécessairement apparition de plusieurs domaines et d'interfaces les séparant. En pratique, on retrouve cette dynamique pour l'étude des phénomènes aussi divers que la transition de Landau dans les cristaux liquide[20], dans milieux granulaires pour étudier la ségrégation de mélanges dans un tambour tournant[21], ou pour la formation de rides du fait d'oscillations hydrodynamiques [22, 23].

2.1.2 Modèle B ou équation de Cahn-Hilliard

Dérivation du modèle

L'équation de Cahn-Hilliard est une équation de diffusion modifiée ; c'est une équation pour la dynamique d'un paramètre d'ordre réel continu Φ , qui s'écrit, sous la forme adimensionnée la plus générale :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t}(\mathbf{r}, t) = \nabla^2 \left(\frac{\varepsilon}{2} \Phi + 2\Phi^3 - \nabla^2 \Phi \right) = \nabla^2 \left(\frac{\delta F}{\delta \Phi} \right) \quad (2.4)$$

\mathbf{r} et t représentent le vecteur position et le temps, les quantités vectorielles étant en caractères gras.

$\Phi(\mathbf{r}, t)$ est un paramètre d'ordre macroscopique représentant la valeur moyennée dans un petit volume autour de \mathbf{r} du paramètre d'ordre microscopique. Ce paramètre représentait, dans le travail original de Cahn et Hilliard, la concentration en l'un des composants d'un mélange alliage métallique. Mais qui peut être par exemple les fluctuations de densité d'un fluide autour de sa valeur moyenne $\Phi = 0$, ou bien la composition ou la concentration en l'un des composants chimiques dans un mélange binaire (alliage en métallurgie, ou bien la hauteur moyenne d'une couche de copolymères. ε est le paramètre adimensionné de contrôle du système ; généralement, il s'agit de la température réduite $\varepsilon = \frac{T-T_c}{T_c}$ où T_c est la température critique de transition de phase.

Comme pour le modèle A, cette équation est invariante par les transformations suivantes $\Phi \rightarrow -\Phi$ et $x_i \rightarrow -x_i + a_i$ et si l'on regarde l'évolution temporelle de la quantité locale $F(t)$, on a toujours :

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\delta F}{\delta \Phi} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{\delta F}{\delta \Phi} \cdot \nabla^2 \left(\frac{\delta F}{\delta \Phi} \right) = - \left(\nabla \frac{\delta F}{\delta \Phi} \right)^2 < 0$$

Si l'on veut construire une dynamique soit conservative, c'est-à-dire pour que $\int \Phi(x, t) dx = cste$, il faut partir soit d'un bilan détaillé [24], soit d'une équation de conservation pour Φ .

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}$$

où \mathbf{j} est un courant de matière associé à Φ . Ce courant est relié au gradient du potentiel chimique μ (loi de Hartley-Fick : $\mathbf{j} = -\nabla \mu$). Or le potentiel chimique μ étant lui même relié à la dérivée fonctionnelle de l'énergie libre $\mu = \frac{\delta F}{\delta \Phi}$. Cette démarche phénoménologique permet de retrouver simplement l'équation C-H (eq 2.4) sans le terme de bruit.

Inversement, si l'on regarde l'évolution temporelle de la quantité $\int \Phi(x, t) dx = \langle \Phi \rangle$, le modèle de Cahn-Hilliard donne alors

$$\frac{d \langle \Phi \rangle}{dt} = \int \frac{\partial \Phi}{\partial t}(x, t) dx = \int \nabla^2 \left(\frac{\delta F}{\delta \Phi}(x, t) \right) dx = \left[- \left(\nabla \frac{\delta F}{\delta \Phi} \right) \right]$$

Donc hormis les termes de bords, cette quantité est bien invariante.

Stabilité linéaire

Les états stationnaires de l'équation (C-H) sans bruit de paramètre d'ordre homogène sont les mêmes extrema du potentiel de Landau $V(\Phi) = \frac{\varepsilon}{2}\Phi^2 + \Phi^4$: de nouveau, $\Phi = 0$, est la seule solution homogène et stable pour $\varepsilon > 0$, et pour $\varepsilon < 0$, il existe toujours les 3 solutions : $\Phi = 0$, maintenant linéairement instable, et deux autres solution, symétriques l'une de l'autre, apparues lors de cette bifurcation "fourche" , à savoir $\Phi = \pm\sqrt{\frac{-\varepsilon}{2}}$ qui sont maintenant les solutions stables.

Lorsque l'on change brusquement le paramètre ε de sorte qu'il change de signe (trempe), le système subit une transition de premier ordre associé à cette bifurcation. La dynamique qui en découle est une décomposition spinodale. L'origine de celle-ci peut être comprise simplement dans l'approche linéaire qui a été faite par Cahn et Hilliard de la stabilité de la solution homogène $\Phi = 0$.

En effet, toujours en linéarisant l'équation (2.4) autour de $\Phi = 0$ (i.e. on néglige le terme non linéaire en Φ^3) on obtient

$$\frac{\partial\Phi}{\partial t}(\mathbf{r}, t) = \nabla^2 \frac{\varepsilon}{2}\Phi - \nabla^4\Phi \quad (2.5)$$

Cahn et Hilliard ont regardé le problème dans l'espace de Fourier

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{q}} \phi_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} + \sigma t} \quad (2.6)$$

où $\phi_{\mathbf{q}}$ est le mode de Fourier $t = 0$, pour obtenir pour la dépendance en q du facteur d'amplification $\sigma(q)$ (ou partie imaginaire du mode $k = q - i\sigma$) :

$$\sigma(\mathbf{q}) = -(q^2 + \frac{\varepsilon}{2})q^2 \quad (2.7)$$

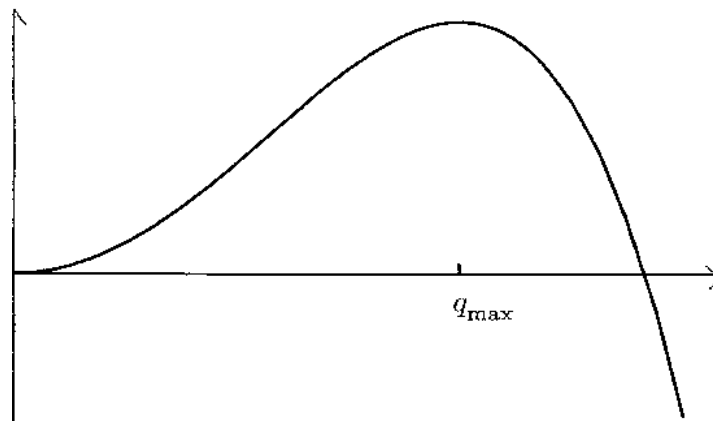


FIG. 2.3 – Facteur d'amplification $\sigma(q)$ d'après l'analyse de stabilité linéaire de l'équation de Cahn et Hilliard

Il en ressort (voir Fig 2.3)encore que, $\sigma(\mathbf{q})$ étant négatif pour $\varepsilon > 0$, la solution $\Phi = 0$ est stable vis-à-vis des petites fluctuations de paramètre d'ordre. Pour ε négatif, cette analyse montre qu'il existe une bande de modes de Fourier linéairement instable, puisque $\sigma(\mathbf{q}) > 0$ pour $0 < q < \sqrt{(-\varepsilon/2)}$. De plus, l'analyse linéaire de C-H prédit maintenant que le mode le plus instable est $q_{C-H} = \sqrt{-\varepsilon}/2$ (pour lequel $\sigma_{\max} = \frac{\varepsilon^2}{16}$) et non plus $q = 0$. C'est ce nombre d'onde associé au maximum du facteur d'amplification qui va dominer les premiers instants de la dynamique ; durant toute la première phase de celle-ci, apparaissent des modulations du paramètres d'une taille typique très proche de $\lambda_{C-H} = 2\pi/q_{C-H}$, la longueur d'onde associée au mode le plus instable. Bien que plusieurs modes aient un coefficient d'amplification positif, comme la croissance est exponentielle, c'est le mode dominant qui l'emporte ("the winner take all").

Pour des temps beaucoup plus longs, les interfaces séparant les différents domaines homogènes vont interagir et coalescer, induisant de ce fait une augmentation de $\langle \lambda \rangle$ et une diminution de l'énergie interfaciales, jusqu'à l'obtention généralement de seulement deux domaines semi infinis séparés par une unique interface [25, 4]

2.1.3 Dynamiques stochastiques

A ces équations aux dérivées partielles, on peut ajouter un bruit aléatoire pour tenir compte des fluctuations thermiques. Dans la version stochastique de l'équation de Cahn-Hilliard, nous verrons plus loin qu'il faut prendre un bruit conservatif pour maintenir l'hypothèse d'une dynamique conservative. Ce bruit a été rajouté par Cook, pour modéliser l'influence des fluctuations thermiques [19, 26, 12].

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t}(\mathbf{r}, t) = \nabla^2 \left(\frac{\varepsilon}{2} \Phi + 2\Phi^3 - \nabla^2 \Phi \right) + \nabla \zeta(\mathbf{r}, t) = \nabla^2 \left(\frac{\delta F}{\delta \Phi} \right) + \nabla \zeta(\mathbf{r}, t) \quad (2.8)$$

$\zeta(\mathbf{r}, t)$ est ici un bruit blanc ou gaussien, vérifiant $\langle \zeta(\mathbf{r}, t) \rangle = 0$ et $\langle \zeta(\mathbf{r}, t) \zeta(\mathbf{r}', t') \rangle = kT \delta(t - t') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$. Il apparaît dans l'équation sous la forme d'un terme $\nabla \zeta(\mathbf{r}, t)$ de sorte qu'à chaque instant, on ne rajoute pas de masse : le bruit "conservatif" ne modifie pas la valeur moyenne du paramètre d'ordre, qui est une quantité conservée par cette dynamique (contrairement à une dynamique de type TDGL). Ainsi, lors d'une étude numérique, on veille à prendre pour le bruit un terme en $\text{Rand}[i+1] - \text{Rand}[i]$ pour le bruit. De même pour le calcul des dérivées, on prendra $\text{Phi}[i+1] - \text{Phi}[i-1]$, de sorte que la quantité $\sum \text{Phi}[i]$ soit stationnaire.

L'équation de Cahn et Hilliard a aussi été dérivée à partir de considérations microscopiques par Langer[24] en prenant comme point de départ une équation de Fokker-Planck pour la probabilité de distribution de $\Phi(t)$: le terme de bruit apparaît alors explicitement.

2.2 Etude numérique de la dynamique de Cahn Hilliard

Le système dynamique modèle constitué par l'équation de Cahn et Hilliard permet de caractériser la dynamique décrivant le changement d'état d'un système conservatif (dans le cas où le système devient linéairement instable). Cette dynamique, dite de décomposition spinodale se décompose plus précisément en trois étapes. Tout d'abord, comme nous venons de le voir dans l'analyse de stabilité linéaire, parmi les modes du bruit blanc qui composent les fluctuations autour de la valeur moyenne du paramètre d'ordre, l'instabilité linéaire va sélectionner un mode, privilégiant ainsi par la suite une modulation de longueur d'onde bien déterminée dont l'amplitude sera amplifiée exponentiellement avec le temps, comme l'ont montré Cahn et Hilliard. Ensuite, du fait des nonlinéarités, cette croissance saturer pour des valeurs du paramètre d'ordre proches des valeurs qui correspondent aux nouveaux états thermodynamiquement stables. La distribution spatiale résultante est alors un ensemble de domaines, tous de même taille, nettement délimités par des interfaces et contenant chacun uniquement un seul des deux états. Une observation importante (voir Fig 2.7) est que la taille caractéristique des domaines après la saturation est la même que celle sélectionnée initialement par l'instabilité qui a initié la transition de phase [4, 27]. La dynamique se termine enfin par un processus beaucoup plus lent, régi par les interactions entre les interfaces. Les différentes régions de même états coalesce lors d'un processus appelé le mûrissement d'Ostwald : le nombre d'interfaces (et le nombre de domaines) diminue, réduisant par la même le coût énergétique associé à l'état diphasé, et la taille typique des domaines augmente. Cette partie de la dynamique est gouvernée par une interaction effective entre les interfaces, qui décroît avec la distance (de manière exponentielle à $D=1$) : elle sera donc d'autant plus faible que les domaines seront grands et les interfaces moins nombreuses et plus espacées ; la dynamique associée sera donc de plus en plus lente (dynamique auto ralentissante, la taille des domaines évoluant en $t^{\frac{1}{3}}$, voire même en $\ln(t)$ à 1D). L'état final asymptotique se compose finalement de seulement deux domaines, un pour chaque phase. Sauf, comme nous le verrons, lorsque d'autres interactions à longue portée entre en jeu, empêchant les interfaces de trop s'écarter et donc interdisant au processus coalescence de former des domaines trop grands. Misbah et Politti parlent alors de coalescence interrompue [28].

Pendant toute la suite, nous nommerons décomposition spinodale les deux premières étapes de cette dynamique, caractérisées par des motifs de longueur d'onde constante. Nous désignerons par coalescence la deuxième étape, plus lente, durant laquelle la taille des domaines croît. L'hypothèse qui sous-tend tout mon travail est qu'il est possible de séparer nettement ces deux étapes ; même si la coalescence commence en réalité avant que la décomposition spinodale ait complètement atteint son état stationnaire final, son influence peut être négligée dans cette première étape qui, en pratique, s'effectue bien à longueur d'onde constante. De plus, le changement d'état est terminé avant que ne débute la coalescence : la valeur du paramètre d'ordre dans chacun des domaines a atteint (presque) son état stationnaire et n'évoluera pendant cette deuxième étape que faiblement du fait de la coalescence.

2.2.1 Simulations numériques 1D

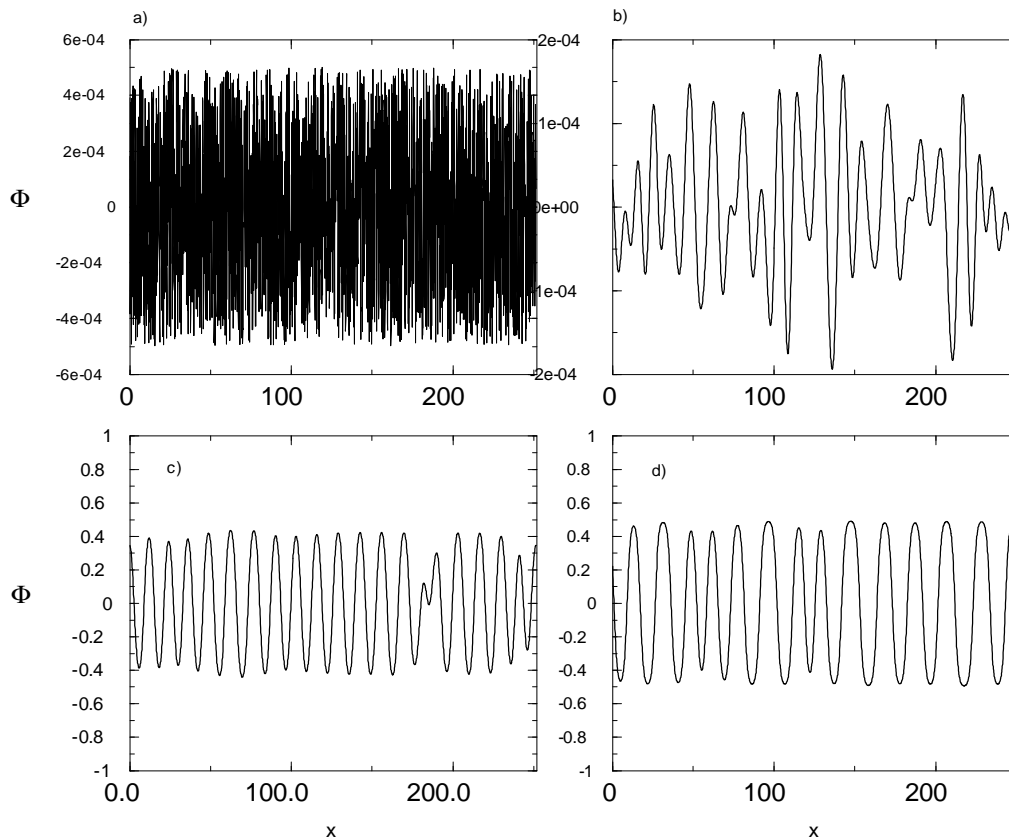


FIG. 2.4 – Evolution temporelle du paramètre d'ordre $\Phi(x, t)$ pour $\varepsilon = -1$, $dx = 0.1227$. (a) la condition initiale à $t = 0$ est un bruit blanc de très faible amplitude ($5 \cdot 10^{-4}$); (b) au temps $t = 15$, l'amplitude des fluctuations a été atténuée et seule une contribution de grande longueur reste visible. Les fluctuations de petites longueurs d'onde ont été amorties par la dynamique de C-H; (c) à $t = 225$, le profil a presque atteint son amplitude finale, en ayant presque conservé le même nombre de domaines; (d) à $t = 1800$, nous observons une diminution du nombre de domaines du fait du mûrissement d'Ostwald.

La figure 2.4 ci dessus montre des instantanés extraits d'une simulation où la dynamique (C-H) était intégrée numériquement pour calculer la distribution spatiale du paramètre d'ordre (ici, la densité) à chaque instant après une trempe instantanée en température. Cette simulation reproduit l'ensemble du processus de transition de phase déclenché par la variation instantanée d'un paramètre de contrôle. Dans l'état initial, le système est invariant par translation : il présente une densité (paramètre d'ordre) homogène, modulo de petites fluctuations. Ce bruit d'origine thermique (bruit blanc) n'est pris en compte que pour la construction de l'état initial; il n'interviendra plus dans la dynamique (dynamique déterministe). Les trois principales étapes de la dynamique évoquées plus haut apparaissent alors clairement : tout d'abord, pendant l'étape allant de la Fig. 2.4 (a) à (b), on observe, parmi le continuum qui constitue le bruit blanc de la configuration initiale, la

nette sélection d'une longueur d'onde et le développement d'une modulation spatiale du paramètre d'ordre qui va s'amplifier (du fait de l'instabilité linéaire du système homogène après la trempe) ensuite, entre la Figure 2.4 (b) et (c). Pour la figure 2.4 (c), l'amplitude de la modulation ayant atteint une valeur importante, cette croissance exponentielle va saturer, du fait de la non linéarité, et le profil de la modulation va s'enrichir d'harmoniques plus élevées comme nous pouvons le voir dans l'espace de Fourier sur la Figure 2.5 et 2.6.

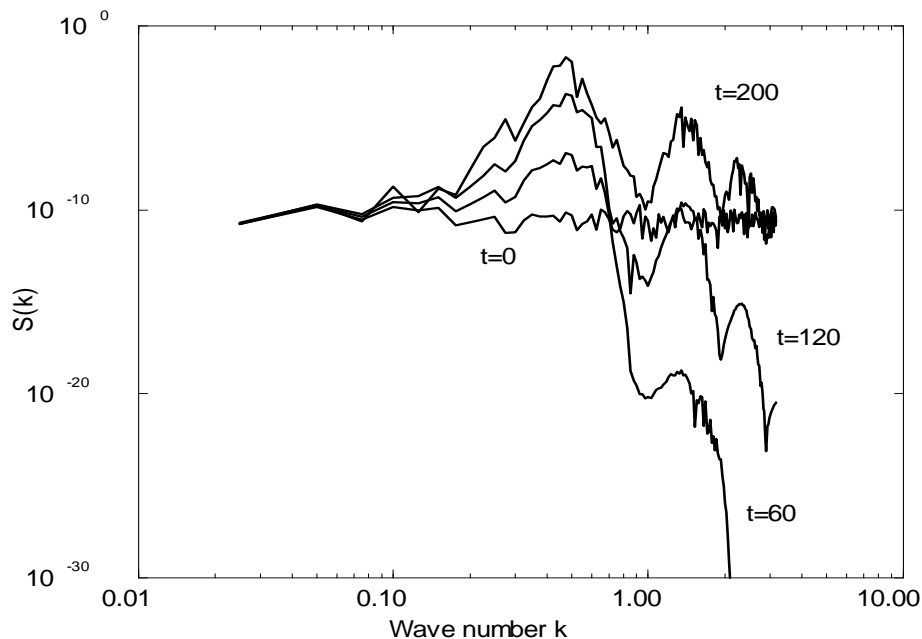


FIG. 2.5 – Le facteur de structure $S(q)$ en fonction du vecteur d'onde q pour différents temps $t = 0, 60, 120$ et $t = 200$. La condition initiale est un bruit gaussien d'amplitude $5 \cdot 10^{-4}$. La simulation porte sur 4096 points de discrétisation avec un pas spatial $dx = 0.6$, et $\varepsilon = -1$. A $t = 0$, nous observons le spectre plat du bruit blanc. Pour $t = 60$, le spectre montre une amplification des petites longueurs d'onde et une forte atténuation des grandes longueurs d'onde $q > 1/\sqrt{2}$; le pic de $\sigma(q)$ se situe à $q_m = q_{CH} = 0.5$. Ensuite pour $t = 120$ et $t = 200$ nous observons la croissance des harmoniques supérieures, mais le pic dominant reste à q_{CH} .

Nous verrons plus loin que cette saturation se termine avec une valeur de l'amplitude des modulations légèrement inférieure à la valeur thermodynamiquement optimum. Le nombre de domaines, et, par conséquent, le nombre d'interfaces, est resté constant durant ces deux étapes comme nous pouvons le voir sur la figure 2.7. Durant la troisième étape au contraire, entre les figures 2.4 (c) et (d), la taille typique des domaines augmente tandis que le nombre d'interfaces diminue : c'est le processus de coalescence. Pendant toute cette dernière étape, l'amplitude des modulations ne varie que très lentement pour atteindre sa valeur asymptotique, et les interfaces sont de mieux en mieux

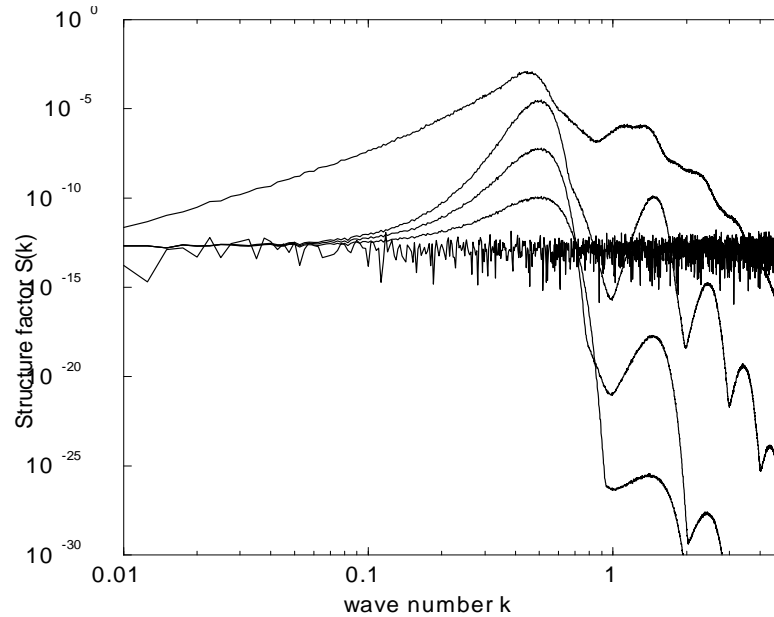


FIG. 2.6 – Le facteur de structure $S(q)$ en fonction du vecteur d’onde q pour différents temps $t = 0, 50, 100, 150$ et $t = 500$. Les courbes sont maintenant moyennées sur 100 conditions initiales pour un bruit gaussien d’amplitude $5 \cdot 10^{-4}$. La simulation porte sur 4096 points de discrétisation avec un pas spatial $dx = 0.6$, et $\varepsilon = -1$. A $t = 0$, nous observons le spectre plat du bruit blanc. Pour $t = 50$, le spectre reflète le facteur d’amplification $\sigma(q)$ (à comparer avec la figure 2.3) : il fait apparaître une amplification des petites longueurs d’onde et une forte atténuation des grandes longueurs d’onde $q > 1/\sqrt{2}$; le pic de $\sigma(q)$ se situe à $q_m = q_{CH} = 0.5$. Ensuite pour $t = 100$ et $t = 150$ nous observons la croissance des harmoniques supérieures, mais le pic dominant reste à q_{CH} . Cependant, à $t = 500$, la coalescence a commencé car le maximum de $S(q)$ s’est déplacé vers les grandes longueurs d’onde.

caractérisées (de plus en plus nettes et étroites).

Par la suite, nous désignerons par décomposition spinodale les deux premières étapes qui sont les plus rapides. Le temps caractéristique dépend des processus diffusifs microscopiques du système (très court dans le cas d’un fluide simple, lent dans le cas d’un mélange de polymères du fait de la dynamique de reptation \sim l’heure). La dernière étape, plus lente, est la coalescence.

Remarquons que dans une telle expérience numérique, contrairement à une trempe réelle, nous pouvons soumettre l’ensemble du système (indépendamment de sa dimension) à une brusque variation de température (trempe idéale). Malgré cela, le système va réagir doucement (ou continûment) : du fait de l’existence d’un coefficient de diffusion fini, le système ne va pas atteindre instantanément son état thermodynamique, mais seulement au terme d’un processus dynamique

Beaucoup de travaux théoriques ont porté sur l’étude de la dynamique des transitions de phase, utilisant la physique statistique et les simulations numériques (pour une revue des résultats, voir [29]). La première étape est complètement comprise à l’aide de la version linéarisée de l’équation de C-H. La plupart de ces travaux ont porté sur la dernière étape décrivant la coalescence. Elle

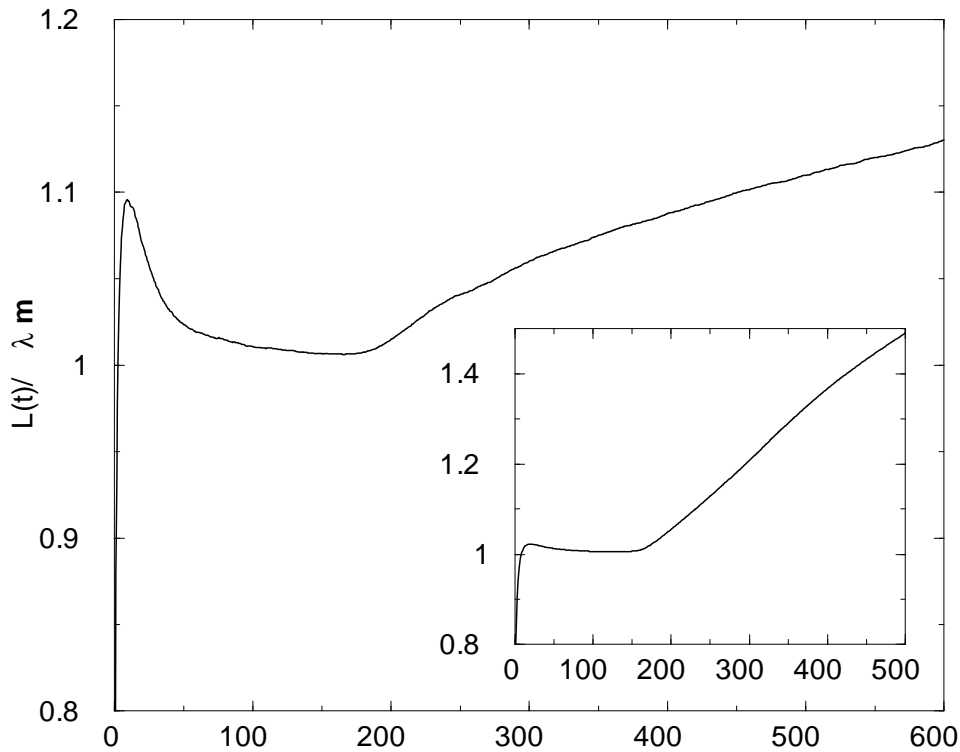


FIG. 2.7 – Rapport entre la longueur d’onde moyenne des modulations et la longueur d’onde la plus instable $\lambda_{CH} = 2\pi/q_{CH}$ en fonction du temps dans les mêmes conditions que pour la figure 2.6. L’encart montre la même courbe à $D=2$, obtenue en calculant le vecteur d’onde moyen en fonction du temps, pour dix conditions initiales.

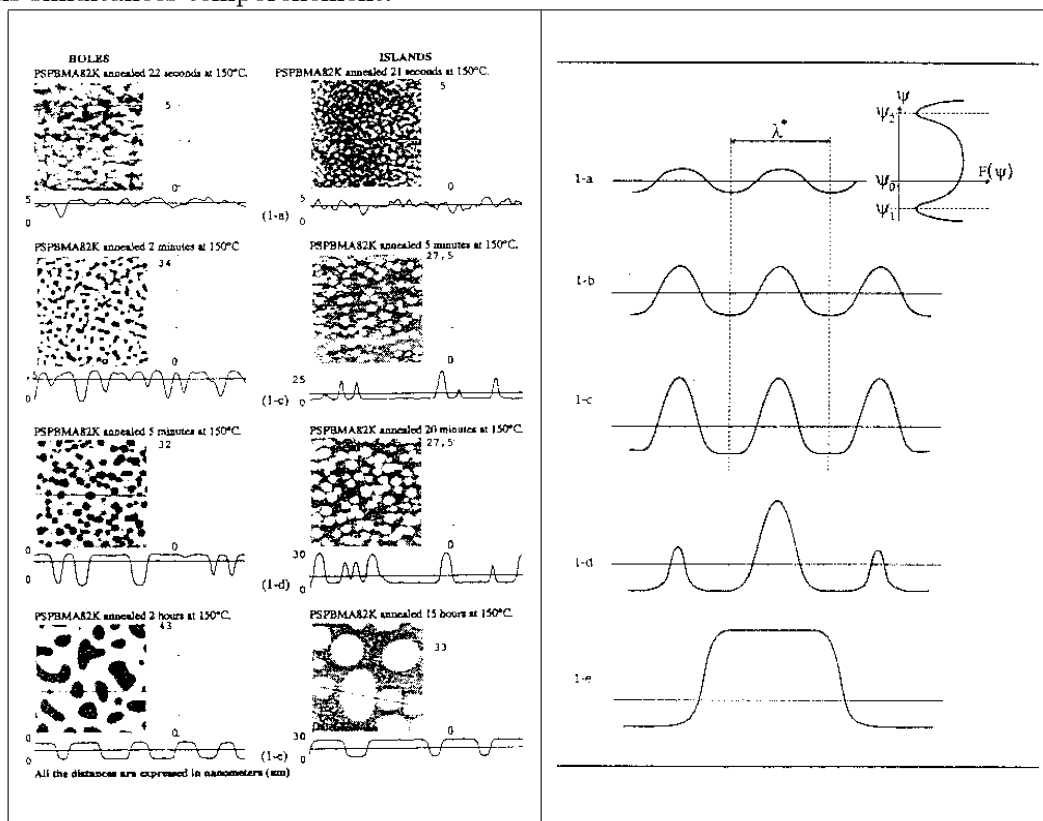
peut être étudiée à l’aide de loi d’échelles : ce processus est auto similaire et la variable temporelle n’intervient que sous la forme d’une longueur caractéristique $L(t)$, associée à la taille typique des domaines, ou au taux de disparition des interfaces. Ces arguments d’échelle conduisent, dans le cas d’une dynamique régie par l’équation (C-H) à une loi en $L(t) \sim t^{1/3}$ pour les dimensions spatiales supérieures ou égales à 2, et à une loi logarithmique en dimension $D=1$ [29].

Notons que dans le cas d’une dynamique non conservative (modèle A ou équation de Ginzburg Landau dépendant du temps), ces exposants dynamiques sont modifiés ($L(t) \sim t^{1/2}$).

Cependant, moins d’études ont porté sur la deuxième étape. Ceci est du en partie au fait que, expérimentalement, les deux étapes de la décomposition spinodale proprement dite sont généralement trop rapides. Toutefois, elles peuvent être observées dans les mélanges de polymères, comme par exemple dans une expérience de démixtion dans un film mince de copolymère diblocs, suivi à l’aide d’un microscope à force atomique [7]. C’est cette expérience qui initialement a motivé mon travail. L’idée première a été d’essayer de mieux caractériser la dynamique non linéaire de la deuxième étape car contrairement à la première étape, complètement comprise à l’aide de la version linéarisée de l’équation de C-H, il existait peu de résultats sur la saturation, du aux non linéarités, qui précède la coalescence. Pourtant, elle est bien identifiée numériquement. Dans certains

modèles [30], c'est la dépendance du coefficient de diffusion en fonction de la concentration qui est responsable de cette saturation $D = D_0\Phi(1 - \Phi)$: dans ce cas, on est dans une dynamique de type Kuramoto-Shivashinski. Dans notre travail au contraire, nous avons travaillé avec un coefficient de diffusion constant ; la seule non linéarité provient du terme en Φ^4 de l'énergie libre de Landau. En nous restreignant au cas unidimensionnel, nous avons essayé de construire une description de la dynamique qui soit réaliste dans ses trois parties, afin de pouvoir décrire complètement la formation du motif périodique qui caractérise la décomposition spinodale.

La dernière étape dominée par le processus de coalescence, telle qu'elle a été observé par microscope à force atomique dans un film mince de co-polymères [7] et comme cela a été suggéré par Langer [24], peut être décrite comme un processus auto similaire de fusions et d'évaporations des domaines (ou, de manière duale, des interfaces). Ces deux processus sont alternés spatialement mais simultanées temporellement.



Extrait de l'article de S. Joly, A. Raquis, F. Paris, B. Hamdoun, L. Auvray, D. Ausserre et Y. Gallot (1996) montrant, à l'aide d'un AFM, l'évolution temporelle d'un ensemble de co polymères diblocs après une trempe en température.

Ces observations m'ont incité à étudier des solutions non-homogènes standards de l'équation (G-L) pour étudier à la fois la saturation de la dynamique complète de la décomposition spinodale (c'est-à-dire de la dynamique non linéaire, au delà de l'idée initiale de Cahn et Hilliard) et la coalescence.

2.2.2 Simulations numériques 2D

Nous présentons ici quelques images extraites d'une simulation de l'équation de Cahn et Hilliard à 2D réalisée avec Christophe Josserand. En partant de fluctuations autour d'un paramètre d'ordre moyen nul, nous observons très rapidement l'atténuation des fluctuations de faibles longueurs d'onde, ce qui fait apparaître des îlots de tailles homogènes. Ceux-ci vont ensuite se regrouper pour former des lamelles d'épaisseurs à peu près constantes. Les deux dernières images correspondent à la dynamique beaucoup plus lente de la coalescence, qui tend à former finalement une unique bulle.

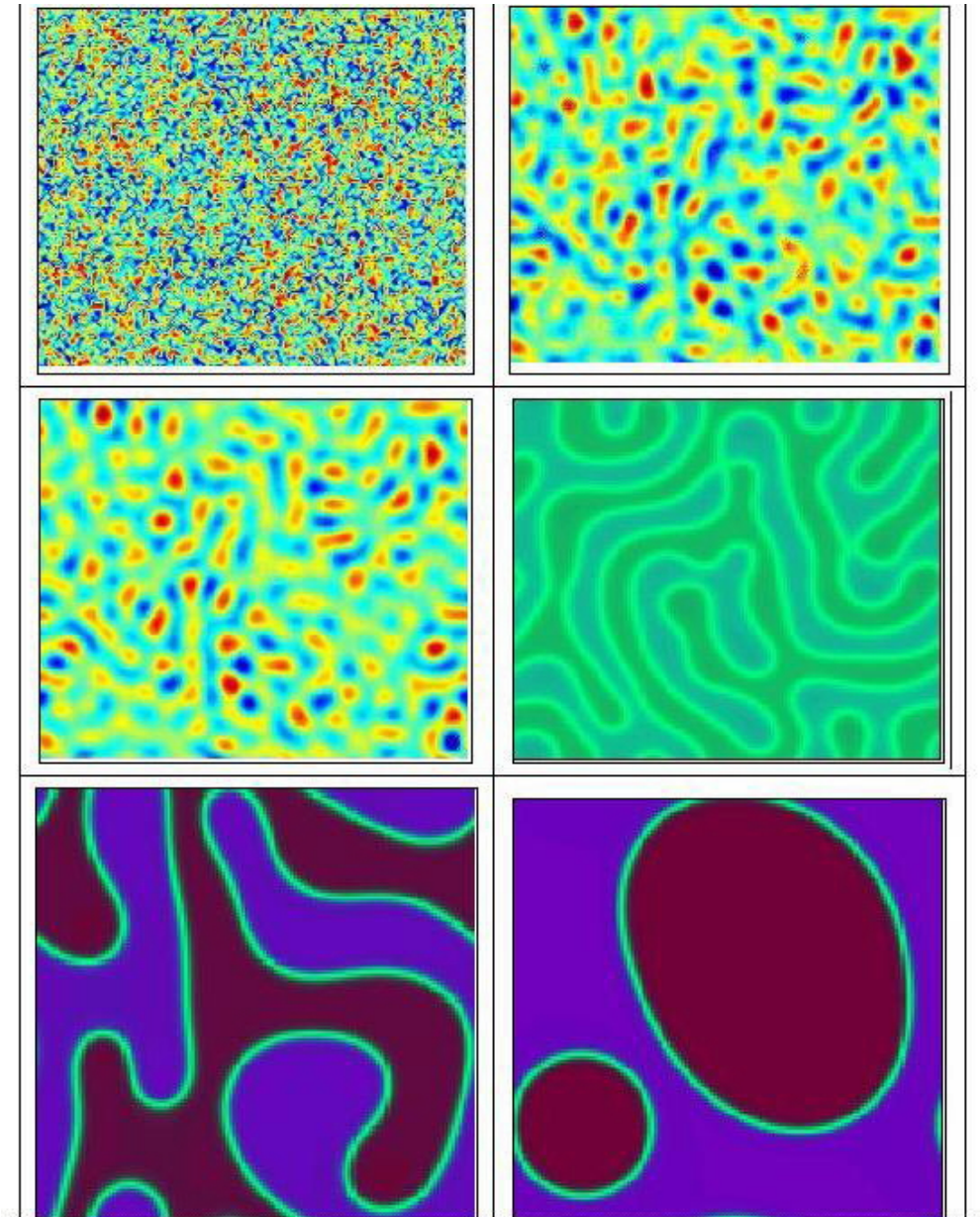


FIG. 2.8 –

2.3 Etats stationnaires de la dynamique de Cahn-Hilliard

2.3.1 Réseaux périodiques et symétriques d'interfaces (ou de solitons)

Pour $\varepsilon < 0$, il existe une solution non homogène de l'équation stationnaire unidimensionnelle de l'équation (C-H), c'est-à-dire une solution de l'équation de Ginzburg-Landau qui connecte les deux solutions homogènes et donc les deux phases $\Psi = \pm \frac{\sqrt{-\varepsilon}}{2}$

$$\Psi(x) = \frac{\sqrt{|\varepsilon|}}{2} \tanh\left(\frac{\sqrt{|\varepsilon|x}}{2}\right). \quad (2.9)$$

de sorte que $\langle \Phi \rangle = 0$ comme avant la trempe en température. Une telle solution décrit une interface continue et monotone entre les deux régions thermodynamiquement stables, ou un soliton connectant deux états fondamentaux. De plus, c'est le seul profil (modulo une translation) qui minimise de manière absolue l'énergie libre de (G-L) et satisfait $\langle \Phi \rangle = 0$; c'est donc l'état asymptotique vers lequel va tendre la dynamique conservative (C-H). Elle peut s'interpréter en terme de système dynamique comme la trajectoire qui connecte les deux maxima du potentiel $\tilde{V}(x) = \frac{|\varepsilon|}{2}x^2 - x^4$ pour une particule de masse $m = 1$, initialement infiniment proche de l'un des sommets (point d'équilibre instable) avec une vitesse infiniment petite ($\tilde{V}(x) = -V(\Phi(x))$).

Ce n'est qu'un élément particulier d'une famille infinie de solutions de l'équation (G-L)

$$\frac{\varepsilon}{2}\Phi + 2\Phi^3 - \nabla^2\Phi = 0 \quad (2.10)$$

vérifiant la contrainte $\langle \Phi \rangle = 0$. Les éléments de cette famille, indexés par un paramètre continu (en plus du paramètre ε), sont les réseaux de solitons, ou réseaux d'interfaces. Il s'agit de solutions périodiques et symétriques qui s'écrivent :

$$\Psi_{k,\varepsilon}(x) = k\Delta \operatorname{Sn}\left(\frac{x}{\xi}, k\right) \text{ avec } \xi = \Delta^{-1} = \sqrt{2\frac{k^2+1}{-\varepsilon}} \quad (2.11)$$

où $\operatorname{Sn}(x, k)$ est la fonction Jacobienne elliptique Sinus-amplitude, encore appelée oscillation cnoidal. Cette famille de solutions est paramétrée nous l'avons écrit, outre par la température ε (qui peut être ramenée à $\varepsilon = 1$ par changement d'échelle), par le module de Jacobi $k \in [0, 1]$, ou paramètre de ségrégation. Ces solutions correspondent à des profils périodiques de période

$$\lambda = 4K(k)\xi, \text{ où } K(k) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{dt}{\sqrt{1-k^2\sin^2 t}} \quad (2.12)$$

est l'intégrale Jacobienne elliptique complète de première espèce. Comme k , cette intégrale caractérise la ségrégation, définie par le rapport entre la taille des domaines homogènes, $0.5 \times \lambda$, et la largeur des l'interfaces les séparant, $2 \times \xi$. Si la ségrégation est importante, la taille de l'interface est négligeable devant la taille des domaines. Si la ségrégation est faible, il est par contre important de décrire l'interface comme une fonction continue. Comme nous allons le voir plus loin (équations (2.16) et (2.17)), alors que λ varie d'une taille microscopique à une taille macroscopique, ξ reste microscopique et ne varie que d'un facteur $\sqrt{2}$. L'équation (2.12) et la relation $\xi = \Delta^{-1}$, permettent de réécrire cette famille sous la forme suivante :

$$\Psi_{k,\lambda}(x) = \frac{4K(k) \cdot k}{\lambda} \operatorname{Sn}\left(\frac{4K(k)}{\lambda}x, k\right). \quad (2.13)$$

Cette famille d'interfaces peut s'obtenir en intégrant l'équation première associée à l'équation (2.10)

$$(\nabla\Psi)^2 = \frac{\varepsilon}{2}\Psi^2 + \Psi^4 + cste \text{ avec ici } cste = \frac{k^2}{\xi^4} \quad (2.14)$$

ou bien de manière plus surprenante, bien que l'équation (2.4) soit non-linéaire, comme une somme périodique de solitons et anti-solitons [31]

$$\sum_n (-1)^n \tanh(\pi s(x-n)) = \frac{2k(s)K(k(s))}{\pi s} \text{Sn}(x, k(s)) \text{ with } s = \frac{K(k)}{K(k')} \text{ et } k'^2 = 1 - k^2 \quad (2.15)$$

2.3.2 Ansatz pour la dynamique de Décomposition Spinodale

Nous allons utiliser cette famille de solitons pour étudier la dynamique de décomposition spinodale. Une telle solution est associée à une "micro" séparation de phases, localement limitée par la valeur finie du coefficient de diffusion. Pour $k = 1$, $\text{Sn}(x, 1) = \tanh(x)$, et nous retrouvons alors la solution habituelle (2.9), correspondant à une unique interface de largeur $2/\sqrt{|\varepsilon|}$; elle est associée à une forte ségrégation, soit un unique soliton ou une unique interface (séparation de phases totale ou macroscopique), ou soit une phase modulée avec une très basse température (la séparation de phases reste cependant microscopique). Remarquons que $K(1)$ diverge logarithmiquement comme $\ln(4/\sqrt{k'})$ où $k^2 + k'^2 = 1$; la solution

$$\Psi_{1,\varepsilon}(x) = \frac{\sqrt{|\varepsilon|}}{2} \tanh\left(\frac{\sqrt{|\varepsilon|}}{2}x\right). \quad (2.16)$$

est donc la limite s infini, lorsque les interfaces intervenant dans la relation (2.15), sont infiniment loin les unes des autres. Dans la limite opposée, $k \rightarrow 0$ correspondant au régime des très faible ségrégation, cette solution coïncide avec une modulation sinusoïdale :

$$\lim_{k \rightarrow 0} \Psi_{k,\varepsilon}(x) = k\sqrt{\frac{|\varepsilon|}{2}} \sin\left(\sqrt{\frac{|\varepsilon|}{2}}x\right) = k\frac{2\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right) = kq \sin(qx) \quad (2.17)$$

C'est donc la solution qui correspond à un seul mode de Fourier $q = \frac{2\pi}{\lambda}$ du bruit blanc initial, avec une amplitude arbitrairement petite $\nu = kq$. Le processus de Cahn-Hilliard de sélection d'une seule longueur d'onde revient à supprimer très rapidement tous les modes différents de $q = q_{C-H}$, pour ne conserver comme condition initiale pour la dynamique après la trempe qu'un et un seul mode, dans l'esprit d'une prime au vainqueur ("winner take all" ou malheur aux vaincus) analogue à la sélection d'une unique longueur d'onde dans un laser. Ceci est vérifié expérimentalement et numériquement. De plus, ces expériences confirment la prédiction de l'analyse linéaire qui montre que λ , la période spatiale du motif, reste constante durant toute la décomposition spinodale. C'est pourquoi par la suite, dans l'étude de la dynamique non-linéaire, nous allons nous restreindre aux solutions périodiques dont la période λ coïncide avec celle prédite par l'analyse de stabilité linéaire de Cahn Hilliard $\lambda = \lambda_{C-H} = \frac{4\pi}{\sqrt{-\varepsilon}}$, où ε est la température de trempe. Ainsi, nous obtenons une famille de fonctions dépendant d'un seul paramètre, ou un sous espace de fonction de dimension 1, $\Psi^*(x, k) = \Psi_{k,\lambda_{C-H}}(x)$ qui, nous allons le voir, permet de décrire à la fois la croissance linéaire et la saturation non-linéaire. La dynamique (C-H) se réduit simplement à l'évolution temporelle du

seul paramètre $k(t)$. Si nous utilisons les équations (2.11) et (2.12), nous trouvons que λ , k et ε^* sont reliés les uns aux autres par "l'équation d'état" :

$$\varepsilon^*(k) = -2(1 + k^2) \left(\frac{4K(k)}{\lambda} \right)^2. \quad (2.18)$$

Nous voyons ainsi par cette équation implicite que si nous fixons $\lambda = \lambda_{C-H}$, la dynamique (C-H) peut être envisagée comme une dynamique pour une famille d'interface dépendant d'un seul paramètre $\varepsilon^*(t)$ ou $k(t)$.

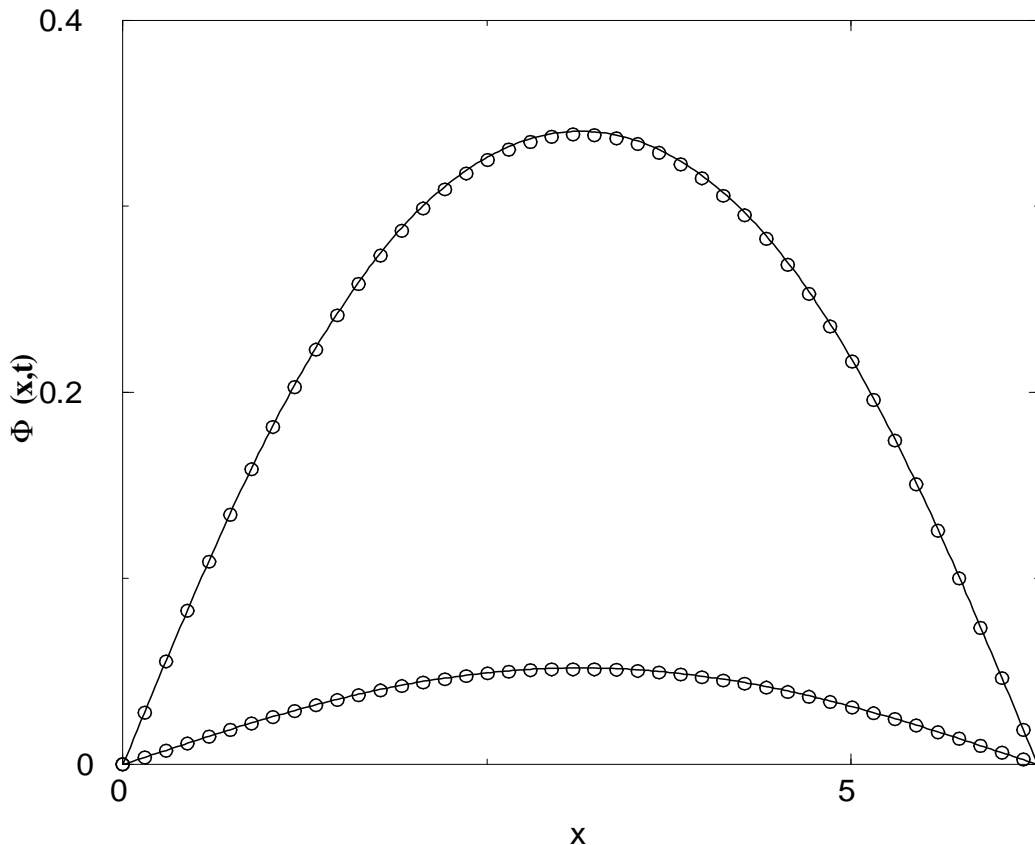


FIG. 2.9 – Comparaison pour les instants $t = 100$ et $t = 140$ entre les solutions numériques de l'équation de C-H (cercles) et les fonctions $\Psi(x, k)$ où k est extrait de l'intégration numérique. La taille de la boîte coïncide avec $\lambda_{CH}/2$ et les conditions aux bords sont anti-symétriques. L'amplitude initiale de la modulation sinusoïdale vaut $\nu = 10^{-4}$.

Etant donné un profil périodique et symétrique Φ (issu par exemple de données expérimentales ou d'une intégration numérique de l'équation (2.10)) jusqu'à un temps t , notre hypothèse ayant recours à une *fonction d'essai* postule que l'on peut lui faire correspondre un réseau d'interfaces de même période : i.e., il existe $k(t)$ tel que $\Psi_{k, \lambda_{C-H}}(x) \sim \Phi(x, t)$ pour chaque temps t . Pour effectuer cette projection sur ce sous-espace particulier, nous disposons de trois méthodes différentes, qui utilisent les propriétés de la famille de solutions $\Psi^*(x, k)$:

- soit en utilisant le rapport entre les deux premiers coefficients de la décomposition en série de Fourier de $\Psi^*(x, k)$ qui s'exprime en fonction de k ,
- soit à partir de la relation $k = 1 - ((\Psi(\lambda/4, k)/\Psi(\lambda/8, k))^2 - 1)^2$, où $\Psi(\lambda/4, k)$ est le maximum (ou amplitude) du profil et $\Psi(\lambda/8, k)$ correspond à la hauteur de l'épaulement (qui vaut $\Psi_{\max}/\sqrt{2}$ dans le cas d'une sinusoïde),
- soit enfin, k est obtenu directement à partir de l'amplitude des oscillations égale à $4kK(k)/\lambda$.

Nous avons constaté que ces trois méthodes différentes donnent la même valeur de k avec une marge d'erreur de l'ordre de 1%.

Dans notre approche, $\varepsilon^*(t)$ peut s'interpréter comme une température fictive (où encore température "locale" ou "dynamique") soit du profil considéré (si on considère les interfaces), soit des domaines : c'est la température extraite du profil à un instant donné, en utilisant la correspondance entre ε^* et k établie par l'équation (2.18). Par exemple, pour $t = 0$, l'amplitude de la modulation étant très petite (et sinusoïdale), nous trouvons $k(t = 0) = \frac{\nu\lambda_m}{2\pi} \rightarrow 0$ et donc $\varepsilon^*(t = 0) = 8\pi^2/\lambda^2$, différent *a priori* de la température de trempe que nous noterons désormais ε_0 ($\varepsilon^*(t = 0) = \frac{\varepsilon_0}{2}$ pour $\lambda = \lambda_{C-H}$).

Ainsi, les simulations numériques font apparaître que la dynamique (C-H) peut être projetée ou restreinte à une dynamique de (C-H) sur le sous espace de fonctions $\Psi^*(x, k) = \Psi_{k, \lambda_{C-H}}(x)$, qui apparaît donc comme étant un attracteur pour la dynamique, i.e. le vrai profil de densité évolue temporellement en restant à chaque t très proche d'une fonction $\Psi^*(x, k)$. On peut aussi considérer cette hypothèse comme une hypothèse adiabatique : la partie de $\Phi(x, t)$ orthogonale à $\Psi^*(x, k)$ reste toujours très petite ; sa dynamique n'influe pas sur celle de $\Psi^*(x, k(t))$.

2.3.3 Saturations de la dynamique de décomposition spinodale

D'après notre interprétation du paramètre ε^* du chapitre précédent, à savoir $\varepsilon^*(t = 0) = \frac{\varepsilon_0}{2}$ pour $t = 0$, le système est donc initialement hors équilibre. La dynamique finira lorsque la température fictive atteindra la vraie température thermodynamique, i.e. la température de trempe ε_0 ; c'est-à-dire, en utilisant l'équation d'état (2.18) pour $\lambda = \lambda_{C-H}$, lorsque $k = k_0^s$ la solution de l'équation implicite :

$$2(1 + k_0^{s2})K(k_0^s)^2 = -\frac{\varepsilon_0\lambda_{C-H}^2}{16} = \pi^2 \quad \text{donc pour} \quad k_0^s = 0.687 \quad (2.19)$$

Remarquons que dans ce cas, la largeur de l'interface, qui initialement, juste après la trempe, était égale à $\frac{2}{\sqrt{-\varepsilon_0}}$ est devenue $\frac{\pi}{\sqrt{-\varepsilon_0}K(k_0^s)} = \frac{\sqrt{2(1+k_0^{s2})}}{\sqrt{-\varepsilon_0}} \simeq \frac{1.7}{\sqrt{-\varepsilon_0}}$: comme la période est restée constante, la ségrégation (rapport entre taille typique des domaines et interface) a légèrement augmenté.

Ce profil sera caractéristique de la fin de la croissance linéaire (on Fig. 2.4(c)) qui ponctue la décomposition spinodale, première étape de la dynamique de la transition de phase. La valeur k_s associée avec cet état stationnaire est bien en accord avec les résultats des simulations numériques exploitées avec les trois méthodes détaillées plus haut. L'équation (2.4) sera résolue numériquement dans le chapitre suivant. Le résultat sera présenté Fig. 2.10 et il montre un très bon accord avec les simulations numériques de l'équation (C-H). Notons plus particulièrement la convergence exponentielle vers k_s qui est très bien reproduite (voir le zoom de la Fig. 2.10).

2.4 Calcul analytique de la dynamique de saturation de la décomposition spinodale

Nous allons montrer que la fonction $k(t)$ peut être calculée analytiquement, via une équation différentielle ordinaire explicite. Pour ce faire, nous allons rechercher une solution de l'équation (2.4) sous la forme :

$$\Phi(x, t) = \Psi^*(x, k(t)) + \eta\varphi(x, t) \quad (2.20)$$

où l'on suppose que $\eta \ll 1$ et donc où φ tient compte des corrections d'ordres supérieurs. Nous utiliserons la technique dite de "condition de solubilité" ou alternative de Fredholm [32]. En remplaçant (2.20) dans l'équation de Cahn-Hilliard (2.4), nous obtenons la dynamique suivante :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t}(x, t) = \frac{\partial \Psi^*}{\partial k} \cdot \frac{dk}{dt} + \eta \frac{\partial}{\partial t} \varphi = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{\varepsilon_0}{2} \Psi^* + 2\Psi^{*3} - \nabla^2 \Psi^* + \eta \left(\frac{\varepsilon_0}{2} \varphi + 6\Psi^{*2} \varphi - \nabla^2 \varphi \right) \right).$$

où nous n'avons gardé que les termes les plus bas en η . Comme $\Psi^*(x, k(t))$ vérifie relation (2.10) :

$$\varepsilon^*(k) \Psi^* + 4\Psi^{*3} - 2\nabla^2 \Psi^* = 0,$$

nous obtenons donc la relation suivante :

$$\frac{\partial \Psi^*}{\partial k} \cdot \frac{dk}{dt} + (\varepsilon^* - \varepsilon_0) \frac{\partial^2 \Psi^*}{\partial x^2} + \eta \frac{\partial}{\partial t} \varphi = \eta \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{\varepsilon_0}{2} \varphi + 6\Psi^{*2} \varphi - \nabla^2 \varphi \right) \quad (2.21)$$

La balance entre les différents termes nous indique que le petit paramètre du développement η est proportionnel à $\varepsilon^* - \varepsilon_0$. Donc strictement parlant, cette approche n'est valable qu'au voisinage de $\varepsilon^* \sim \varepsilon_0$; toutefois, il est classique de présupposer que la condition de solubilité s'étend à toute la dynamique (nous verrons plus loin que cela est confirmé numériquement dans les résultats présentés Fig. 2.10). Nous obtenons de plus que $\frac{dk}{dt} \sim \eta$ ainsi que $\partial_t \varphi \sim \eta \varphi$. En négligeant les termes d'ordre η^2 dans l'équation précédente, nous sommes ramené à résoudre une équation linéaire :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} (\mathcal{L}\varphi) = \frac{\partial \Psi^*}{\partial k} \cdot \frac{dk}{dt} + (\varepsilon^* - \varepsilon_0) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi^* \quad (2.22)$$

où \mathcal{L} est l'opérateur de C-H linéarisé

$$\mathcal{L}\varphi = \left(\frac{\varepsilon^*}{2} + 6\Psi^{*2} - \nabla^2 \right) \varphi. \quad (2.23)$$

Une condition nécessaire pour l'existence d'une solution est que le terme de droite de l'équation (2.21) soit orthogonal au noyau de l'opérateur adjoint $(\partial_{x^2} \mathcal{L})^\dagger$. En effet, si nous définissons le produit scalaire sur une période T par :

$$\langle f | g \rangle = \int_0^T f(x)g(x)dx \quad (2.24)$$

nous obtenons pour n'importe quelle fonction $f \in \text{Ker}((\frac{\partial^2}{\partial x^2} \mathcal{L})^+)$:

$$\langle f | \frac{\partial \Psi^*}{\partial k} \cdot \frac{dk}{dt} + (\varepsilon^* - \varepsilon_0) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi^* \rangle = \langle f | \frac{\partial^2}{\partial x^2} \mathcal{L}(\varphi) \rangle = \langle (\frac{\partial^2}{\partial x^2} \mathcal{L})^+ f | \varphi \rangle = 0 \quad (2.25)$$

C'est la "condition de solubilité" ou alternative de Fredholm. Comme \mathcal{L} est un opérateur auto-adjoint, nous avons donc $(\frac{\partial^2}{\partial x^2}\mathcal{L})^+ = \mathcal{L}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$. De sorte que nous devons chercher une fonction f , telle que $\frac{\partial^2}{\partial x^2}f \in \text{Ker}(\mathcal{L})$. Le mode de "Goldstone"¹ $\partial_k\Phi_{k,\varepsilon^*}$, pour $\varepsilon = \varepsilon^* = \text{const}$, est bien un élément de $\text{Ker}(\mathcal{L}^\dagger)$ (le mode de Goldstone associé à l'invariance par translation $\partial_x\Phi_{k,\varepsilon^*}$ aussi). Nous pouvons alors définir la fonction $\chi(x, t)$, telle que $\frac{\partial^2}{\partial x^2}\chi(x, t) = \Phi_{k,\varepsilon^*}(x)$ [et donc telle que $\partial_k\chi \in \text{Ker}((\partial_{x^2}\mathcal{L})^\dagger)$]. Ainsi, nous obtenons l'équation désirée pour $\frac{dk}{dt}$:

$$\langle \partial_k\chi \mid \partial_k\Psi^* \rangle \frac{dk}{dt} = (\varepsilon_0 - \varepsilon^*) \langle \partial_k\chi \mid \partial_{x^2}\Phi_{k,\varepsilon^*} \rangle = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon^*}{\pi} |\varepsilon_0|^{-\frac{1}{2}} \frac{kK(k)}{1+k^2} \left(\frac{2E(k)}{1-k^2} - K(k) \right), \quad (2.26)$$

où $E(k) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1-k^2\sin^2 x} dx$ est l'intégrale Jacobienne elliptique complète de deuxième espèce. Le terme de gauche peut s'expliciter en utilisant $\psi(x, t)$, défini par $\frac{\partial}{\partial x}\psi = \Psi^*$, et qui s'écrit donc :

$$\psi(x, t) = \ln \left(\text{Dn}\left(\frac{x}{\xi}, k\right) - k \text{Cn}\left(\frac{x}{\xi}, k\right) \right) - \frac{1}{2} \ln(1-k^2).$$

Cn et Dn sont les fonctions Jacobiennes elliptiques cosinus amplitude et delta amplitude. Alors finalement :

$$\langle \partial_k\chi \mid \partial_k\Psi_{k,\varepsilon^*} \rangle = - \langle \partial_k\psi \mid \partial_k\psi \rangle = -|\varepsilon_0|^{-\frac{1}{2}} I(k) \quad (2.27)$$

où $I(k)$ est indépendant de ε_0 . L'équation (2.27) peut se reformuler sous la forme de l'équation différentielle ordinaire suivante pour $k(t)$:

$$\frac{dk}{dt} = \frac{\varepsilon_0^2 k K(k)}{\pi I(k)} \left(\frac{2}{(1+k^2)} - \left(\frac{2K(k)}{\pi} \right)^2 \right) \left(\frac{2E(k)}{1-k^2} - K(k) \right) \quad (2.28)$$

De cette équation, nous pouvons en déduire que le comportement caractéristique pour la dynamique de C-H de l'échelle de temps est en ε_0^{-2} , résultat déjà obtenu à partir de l'analyse de stabilité linéaire (relation 2.7). Le terme de droite étant proportionnel à $\varepsilon_0 - \varepsilon^*$, nous vérifions que la dynamique se terminera bien lorsque la valeur de la température fictive attendra celle de la vraie température thermodynamique ε_0 ; ce qui se produit lorsque $k^2 = k_s^2 = 0.471941$, la solution de l'équation (2.19) : $K(k)\sqrt{2(1+k^2)} = \pi$. Ainsi, la solution stationnaire de l'équation (2.10), ou l'état stationnaire atteint asymptotiquement pour une période fixée, est bien : $\lim_{t \rightarrow \infty} \Phi(x, t) = \Psi^*(x, k_s)$. k_s caractérise la fin de la croissance non linéaire (Fig. 2.4(c)) et sa valeur numérique est bien retrouvée numériquement par les trois méthodes détaillées plus haut.

L'équation (2.28) peut être intégrée numériquement : le résultat est tracé sur la figure Fig. 2.10 et montre un très bon accord avec la simulation de la dynamique (C-H). En particulier, la convergence exponentielle vers k_s est bien décrite (voir le zoom de la figure Fig. 2.10). Enfin, nous constatons que la modélisation par l'équation (2.28) reste encore valable même lorsque k est encore loin de k_s , puisque la croissance exponentielle pour les faibles valeurs de k est parfaitement reproduite (elle correspond bien à $\sigma_{max} = \varepsilon_0^2/16$).

¹Ce n'est pas vraiment un mode de Goldstone, car il ne s'agit pas vraiment d'une symétrie continue

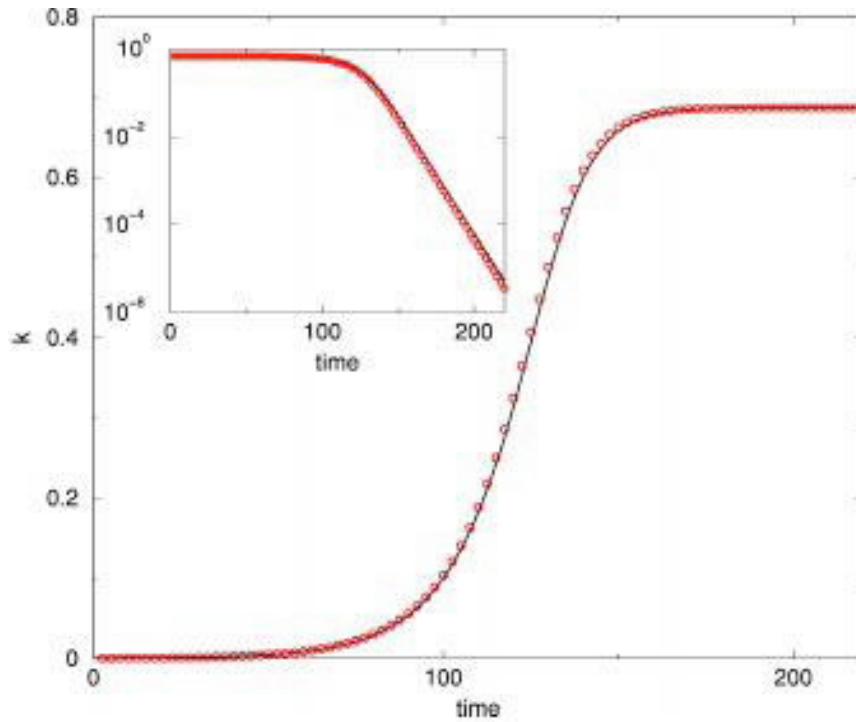


FIG. 2.10 – Comparaison entre la solution de l'équation différentielle ordinaire (2.28) pour le module de Jacobi $k(t)$ (ligne continue) et le module extrait de l'intégration numérique de l'équation (C-H) (cercles) avec la même condition initiale $k(0) = 2 \cdot 10^{-4}$. La dynamique converge aux temps longs vers k_s dans les deux cas. L'encart montre la convergence exponentielle des deux courbes dans le régime asymptotique, où la condition de solubilité est valide; elle est en bon accord avec l'équation $k_s - k(t) \sim e^{-\varepsilon_0^2 t/8}$; de plus, loin de k_s , la croissance exponentielle pour les temps court $k(t) \sim e^{-\varepsilon_0^2 t/16}$ est aussi bien reproduite par l'équation (2.28). Notons enfin que du fait de la relation (2.11), le graphe de l'amplitude des modulations en fonction du temps a la même forme.

2.5 Sur les hypothèses utilisées

2.5.1 De l'influence du bruit sur la décomposition spinodale

Notre méthode analytique repose sur l'hypothèse que durant le processus, le motif peut être caractérisé par une période spatiale spécifique ; il est important d'envisager la pertinence de cette approche en présence de bruit. Nous avons remarqué numériquement que pour la décomposition spinodale, la taille moyenne des modulations était λ_{C-H} , avec une erreur très faible par rapport à la valeur prédite par la théorie linéaire. Cela ne veut en aucun cas signifier que, dans un système réel, chaque domaine aura une longueur égale à λ_{C-H} , mais que la distribution des tailles des domaines sera bien centrée autour de cette valeur [27]. La coalescence, par exemple due à des fluctuations initiales dans la périodicité du motif sélectionné juste après la trempe, peut être négligée durant la phase de forte croissance de l'amplitude des modulations. C'est seulement au voisinage de la saturation (comme cela est visible dans la série Figure (2.4)), que commence la coalescence qui dominera le reste du processus, comme nous pouvons le voir sur la Figure (2.11).

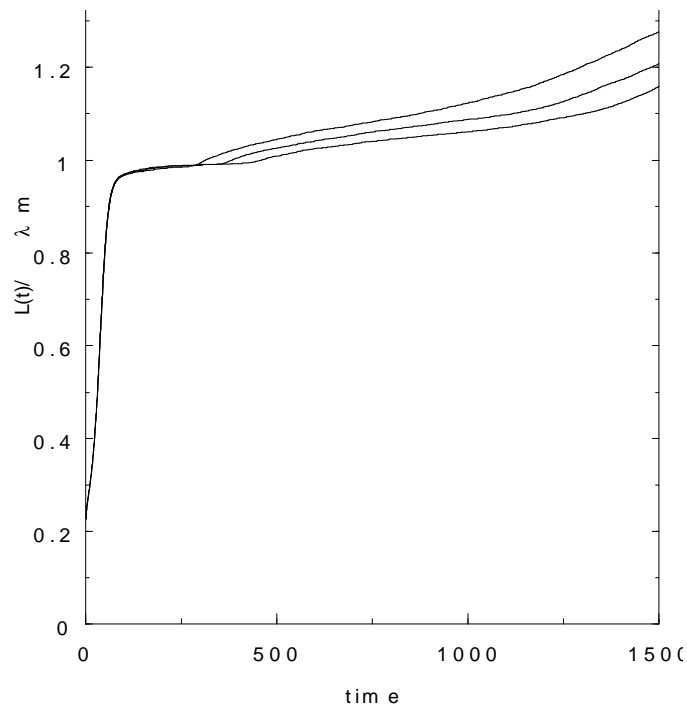


FIG. 2.11 – Rapport entre la taille moyenne des modulations et la longueur d'onde la plus instable $\lambda_{CH} = 2\pi/q_{CH}$ en fonction du temps, pour différents niveaux de bruit, de 10^{-10} à 10^{-2} (le bruit est multiplié par 100 entre chaque courbe). Nous voyons que plus le bruit est important, plus le plateau est court. Mais il reste néanmoins un plateau. Chaque courbe est obtenue en moyennant 100 simulations. Les autres caractéristiques des simulations sont identiques à celles de la figure (2.6).

2.5.2 De la validité de la famille de fonctions d'essai

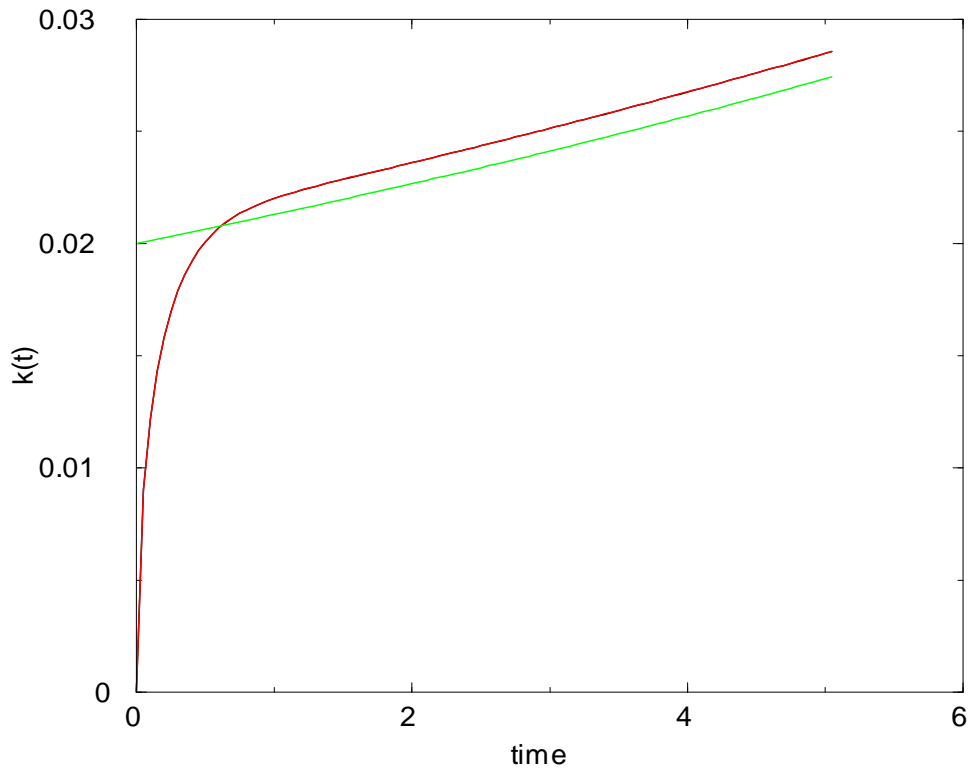


FIG. 2.12 – Comparaison pour les temps courts des valeurs de $k(t)$ extraites d’une simulation par trois méthodes différentes. L’utilisation du rapport entre les coefficients du développement en série de Fourier (cercles) ou du rapport entre les amplitudes $\Phi(\lambda_m/4, t)$ et $\Phi(\lambda_m/8, t)$ (ligne grise) coïncident presque et font tous les deux commencer à $k = 0$. Au contraire, la troisième méthode, utilisant l’amplitude du profil, indique une valeur initiale de k non nulle. Cependant, les trois méthodes convergent très rapidement, indiquant une “affinité” de la dynamique (C-H) pour la famille de fonctions d’essai proposée.

Notre hypothèse de travail suppose que la dynamique (C-H) peut être restreinte au sous-espace des fonctions $\Psi^*(x, k) = \Psi_{k, \lambda_{C-H}}(x)$. Nous avons cherché à vérifier numériquement si cette famille était bien un attracteur pour la dynamique, i.e. si le vrai profil de densité évoluait temporellement en restant à chaque t très proche d’une fonction $\Psi^*(x, k)$. La figure (2.12) présente un focus sur les tous premiers instants d’une simulation unidimensionnelle où la condition initiale est un profil sinusoïdal de très faible amplitude. Nous pouvons voir qu’il y a un désaccord en les valeurs de k obtenues par les trois méthodes présentées plus haut. Les deux premières méthodes, faisant appel au rapport des coefficients de la décomposition en série de Fourier ou entre l’amplitude entre deux points spécifiques du profil, donnent pour les premiers pas de la simulation numérique la valeur $k = 0$, en accord avec la condition initiale de la dynamique. Ceci provient du fait que ces deux méthodes extraient k de la forme du profil, ou de son rapport d’aspect, et que celui-ci n’a pas été pris initialement comme une fonction cnoïdale Sn mais comme une simple sinusoïde (un

seul mode dans la décomposition en série de Fourier).²La troisième méthode, qui dépend elle de l'amplitude du profil, donne une valeur petite mais non nulle pour k (ici $k = 0.02$) du fait de la valeur faible mais non nulle de l'amplitude initiale ν . Cependant, même si cette valeur du module de Jacobi k correspond à une très faible distorsion par rapport à une sinusoïdale (le changement de la période naturelle, ou de la forme du profil, est ici numériquement de l'ordre de 10^{-4}), on observe néanmoins que la dynamique est telle que les résultats des trois méthodes s'accordent au bout de seulement quelques pas de temps d'intégration numérique. Il y a donc, dans les premiers instants de la dynamique, une très courte période d'*inflation* durant laquelle se produit un changement de la forme du profil avec une croissance qui est surtout localisée au niveau de l'épaule de la sinusoïde, c'est-à-dire au voisinage de $x = \lambda/8$. En conséquence, nous voyons qu'il existe dans les premiers instants de la dynamique une étape très rapide durant laquelle le profil va se déformer pour se rapprocher d'un élément de la famille de réseau d'interface $\Psi^*(x, k)$ de même période : il existe bien une *affinité* de la dynamique pour cette famille et l'équation (CH) projette l'état initial sur la fonction d'essai dont le module de Jacobi est déterminé par $\nu = 4kK(k)/\lambda$.

On peut considérer notre hypothèse comme une hypothèse adiabatique : la partie de $\Phi(x, t)$ orthogonale à $\Psi^*(x, k)$ reste toujours très petite et sa dynamique n'influe pas sur celle de $\Psi^*(x, k(t))$. Durant la première étape de la dynamique (la décomposition spinodale), la période du profil reste constant et $k(t)$ est la variable lente qui décrit complètement la dynamique. Par la suite au contraire, nous allons voir que lors du processus de coalescence, c'est ce paramètre k qui va rester constant. La famille de fonctions d'essai utilisée correspond à la seule valeur propre positive de l'opérateur (CH), les autres parties de $\Phi(x, t)$ orthogonale à $\Psi^*(x, k)$ sont associées à des valeurs propres négatives. Ceci reste vrai pour toute la dynamique de décomposition spinodale, si l'on se restreint aux réseaux d'interface de période λ . Nous verrons dans le chapitre suivant que si l'on considère les profils de période 2λ , une deuxième instabilité apparaît à la fin de cette étape, i.e. il apparaît une deuxième valeur propre positive de l'opérateur (C-H) associée à une deuxième famille de profils.

²Remarquons que ces deux méthodes donnent des estimations de k tellement proche qu'on ne peut les distinguer sur la figure (2.12).

Chapitre 3

Mûrissement d'Ostwald

3.1 Evolution aux temps longs

3.1.1 Calcul direct de l'énergie

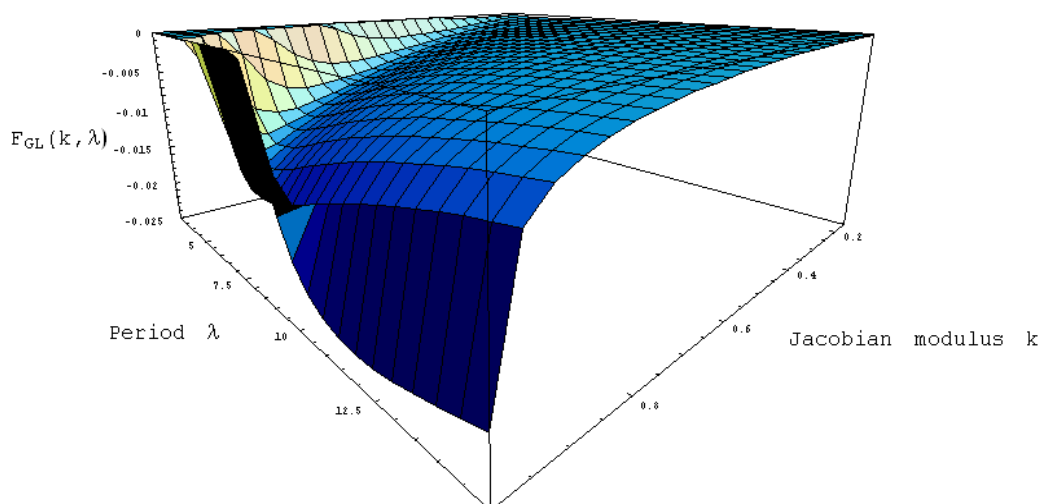


FIG. 3.1 – Graphe de $F(k, \lambda)$. On voit que dans l'espace (k, λ) , les dérivées partielles $(\frac{\partial F}{\partial k})_\lambda$ et $(\frac{\partial F}{\partial \lambda})_k$ ne s'annulent jamais simultanément. Il n'y a donc pas de minimum sauf pour $k \rightarrow 1$ et $\lambda \rightarrow \infty$, i.e. pour ségrégation complète.

La solution stationnaire obtenue à la fin de la décomposition spinodale n'est pas un minimum absolu. Pour la valeur $k_s^2 = 0.471941$, solution de l'équation (2.19), l'amplitude des modulations du profil est $k_s^s \Delta_0^s = 0.4\sqrt{-\varepsilon_0}$ alors que la valeur associée au minimum du potentiel de Landau est $0.5\sqrt{-\varepsilon_0}$: cet état stationnaire de la dynamique ne réalise donc pas un état thermodynamiquement stable. En fait, il n'y a donc pas de minimum global, sauf pour $k \rightarrow 1$ et $\lambda \rightarrow \infty$, i.e. pour une ségrégation complète comme nous pouvons le voir sur la Figure 3.1 obtenue en calculant la densité d'énergie. En utilisant l'équation (2.5), ainsi que $\int_0^K \text{Sn}^2(x, k) dx = \frac{K-E}{k^2}$ et

$\int_0^K \text{Sn}^4(x, k) dx = \frac{2+k^2}{3k^4} K - 2E \frac{1+k^2}{3k^4}$, nous trouvons pour $\varepsilon > 0$

$$\begin{aligned} F_{GL}(k, \lambda) &= \frac{1}{\lambda} \int_0^\lambda \frac{1}{2} (\nabla \Psi(r))^2 - \frac{\varepsilon}{4} \Psi^2(r) + \frac{1}{2} \Psi^4(r) dr \\ &= \left(\frac{4K}{\lambda}\right)^2 \left[\frac{-\varepsilon}{4} \left(1 - \frac{E}{K}\right) + \left(\frac{1+2k^2}{6} - \frac{E}{6K}(1+k^2)\right) \left(\frac{4K}{\lambda}\right)^2 \right] \end{aligned} \quad (3.1)$$

Donc $F(k = cste, \lambda)$ est minimum pour

$$\left(\frac{\lambda_k}{4K}\right)^2 = \frac{4}{\varepsilon} \left(\frac{1+k^2}{3} + \frac{k^2}{3(1-\frac{E}{K})}\right), \quad (3.2)$$

tandis que $F(k, \lambda = cste)$ est minimum pour k vérifiant l'équation (2.18) Par conséquence, en aucun point de l'espace (k, λ) , nous ne pouvons avoir simultanément $(\frac{\partial F}{\partial k})_\lambda$ et $(\frac{\partial F}{\partial \lambda})_k$ qui s'annulent. Il n'y a donc pas de minimum global, sauf pour $k \rightarrow 1$ et $\lambda \rightarrow \infty$, i.e pour une ségrégation complète.

3.1.2 Instabilité "antiferro" de Langer

En étudiant la stabilité du profil stationnaire obtenue dans le chapitre précédent $\Psi^*(x, k_0^s) = \Psi(x, k_0^s, \lambda_{C-H})$, Langer a montré qu'il était détruit par les fluctuations thermiques et que le mode le plus instable était un mode "antiferro", conduisant à un doublement de période.

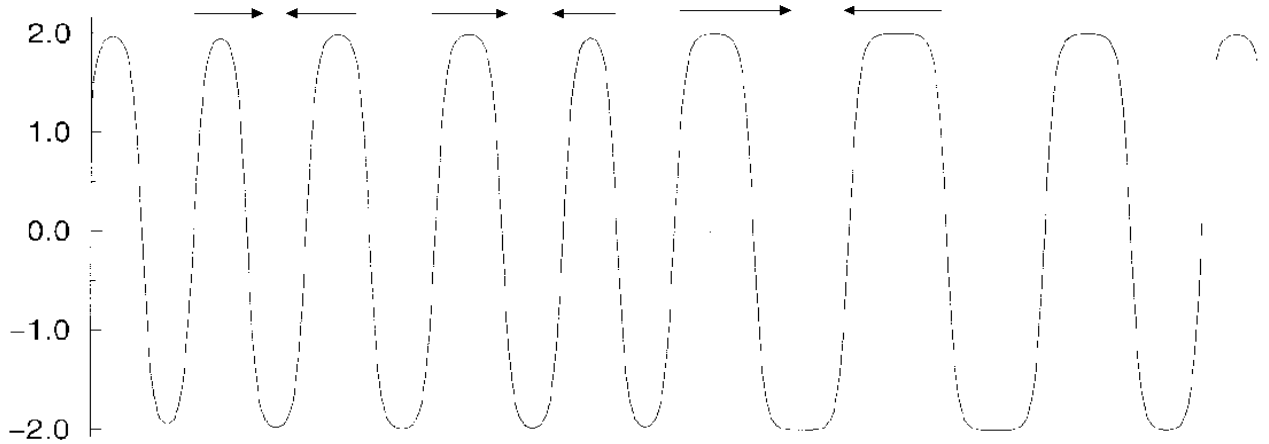


FIG. 3.2 – Principe de l'instabilité antiferro menant au doublement de période

La version linéarisée de l'équation de C-H autour de la solution $\Psi^*(k, x) = \Psi(x, k, \lambda_{C-H})$ s'écrit :

$$\mathcal{L}\Phi = \left(\frac{\varepsilon}{2} + 6\Psi^{*2} - \nabla^2\right) \Phi = \left(\frac{\varepsilon}{2} + n \times (n+1)\Psi^{*2} - \nabla^2\right) \Phi. \quad (3.3)$$

$\mathcal{L}\Phi = E\Phi$ est l'équation de Lamé pour $n = 2$. $\Psi^{*2}(x)$ joue dans cette équation le rôle d'un potentiel. On peut démontrer l'existence d'une valeur propre négative en remarquant que si $\Psi(x)$ est solution de l'équation de C-H, alors $\frac{\partial}{\partial x}\Psi(x)$ sera solution de l'équation de Lamé pour la valeur propre 0 (mode de Goldstone associé à l'invariance par translation de l'équation de C-H initial). Par rapport

au potentiel apparaissant dans l'équation de Lamé, cette fonction d'onde est impaire. Elle présente donc un noeud et ce ne peut être le fondamental ou la solution de plus basse valeur propre. Il existe donc une solution avec une valeur propre plus basse, donc négative. C'est cette solution, associée à une instabilité, que nous allons maintenant regarder.

3.1.3 Critère de stabilité de Politi et Misbah

Dans une étude générale des dynamiques de croissance unidimensionnelle, P. Politi et C. Misbah ont montré que le coefficient de diffusion du champ de phase était du signe de $d\nu/d\lambda$, ν étant l'amplitude de la modulation et λ sa période [28]. Comme pour le modèle de Cahn-Hilliard

$$\nu = k\Delta = k\sqrt{\frac{-\varepsilon}{2(k^2 + 1)}} \quad \text{et} \quad \lambda = 4K(k)\xi = 4K(k)\sqrt{\frac{2(k^2 + 1)}{-\varepsilon}}$$

sont deux fonctions croissantes du paramètre k , ce coefficient sera toujours positif et il y aura bien coalescence jusqu'à $\lambda \rightarrow \infty$.

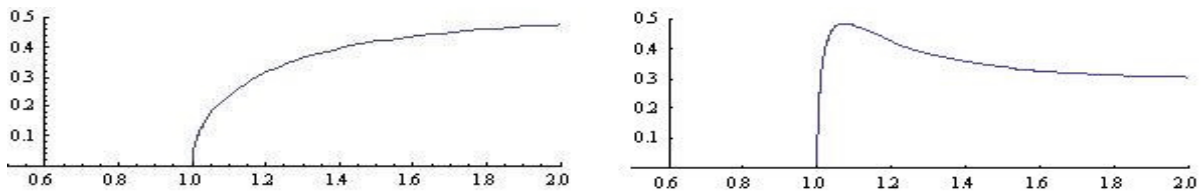


FIG. 3.3 – A gauche : évolution de l'amplitude des modulations des états stationnaires en fonction de leur période, dans le cas du modèle de Cahn-Hilliard. Comme $d\nu/d\lambda$ est toujours positif, la coalescence a lieu jusqu'à la solution de période infinie (notons que comme $d\nu/d\lambda \rightarrow 0$, on a une coalescence de plus en plus lente). A droite, modèle pour lequel $d\nu/d\lambda$ change de signe. La coalescence sera alors interrompue.

Si l'on regarde la Figure (2.1 bis), on constate que, d'une part, l'énergie de coeur étant décroissante lorsque l'amplitude varie de $\nu = 0$ à $\nu = \pm\frac{\sqrt{-\varepsilon}}{2}$, donc lorsque la ségrégation augmente. D'autre part, l'énergie d'interface diminue avec la période. On obtient bien alors une diminution de l'énergie totale en prenant des solutions stationnaires de périodes de plus en plus grandes. Pour d'autres dynamiques (voir Chapitre 4), on peut avoir $d\nu/d\lambda$ qui change de signe : la ségrégation reste alors incomplète. P. Politi et C. Misbah parlent alors de coalescence interrompue.

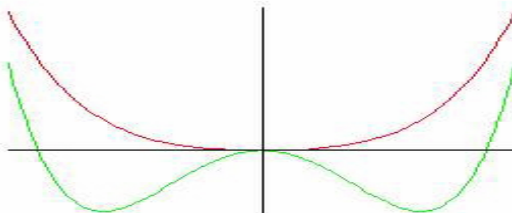


FIG 2.1 bis - Potentiel de Landau en fonction de l'amplitude de la modulation : l'énergie de coeur décroît lorsque l'amplitude varie de $\nu = 0$ à $\nu = \pm\frac{\sqrt{-\varepsilon}}{2}$.

3.2 Description d'un modèle de coalescence

3.2.1 Etats intermédiaires de la dynamique de coalescence

Le résultat de cette déstabilisation "antiferro" est un autre profil périodique d'interfaces, de période $\lambda = 2\lambda_{C-H} = \frac{8\pi}{\sqrt{-\varepsilon_0}}$. C'est-à-dire que cet état stationnaire pour la dynamique (C-H) est donné par $\Psi(x, k_1^s, 2\lambda_{C-H})$, où k_1^s est solution de l'équation implicite

$$2(1 + k_1^{s2})K(k_1^s)^2 = -\frac{\varepsilon_0(2\lambda_{C-H})^2}{16} = 4\pi^2 = 8(1 + k_0^{s2})K(k_0^s)^2 \quad \text{donc pour } k_1^s = 0.985 \quad (3.4)$$

La largeur de l'interface qui caractérise ce nouveau profil a augmenté (elle est maintenant de $\frac{2\pi}{\sqrt{-\varepsilon_0}K(k_1^s)} = \frac{\sqrt{2(1+k_1^{s2})}}{\sqrt{-\varepsilon_0}} \simeq \frac{2 \times 0.99}{\sqrt{-\varepsilon_0}}$), mais comme dans le même temps la taille des domaines homogènes a maintenant doublé (cf Fig. (3.4)), la ségrégation s'est accrue. Ce nouveau profil est encore linéairement instable par rapport à une perturbation "antiferro" de période $4\lambda_{C-H}$.

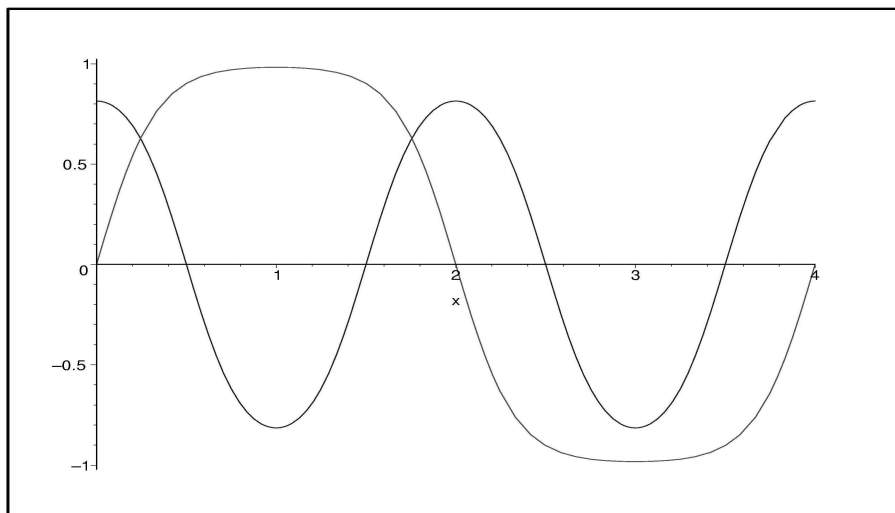


FIG. 3.4 – Profils des deux premiers états métastables de la dynamique de (C-H), avec $k_1^s = 0.687$ et $k_2^s = 0.985$, correspondant à l'état de départ et celui d'arrivée du premier doublement de période.

Ainsi, ces familles d'état stationnaires et d'instabilités permettent de décrire la coalescence unidimensionnelle comme une cascade de processus de doublement de période, conduisant d'un motif périodique intermédiaire de période λ_{C-H} composé de domaines homogènes séparés par des interfaces à une unique interface $\tanh(\frac{\sqrt{-\varepsilon_0}}{2}x)$ séparant deux domaines semi-infinis. Chacune de ces étapes intermédiaires successives est constituée par un profil intermédiaire stationnaire (solution de l'équation de Ginzburg-Landau pour la température ε_0) qui appartient à la famille de réseaux d'interfaces $\Psi(x, k_n^s, 2^n \times \lambda_{C-H})$. Nous avons donc une succession de paramètres de ségrégation

$\{k_n^s\}$, qui sont déterminés par les relations implicites

$$2(1 + k_n^{s2})K(k_n^s)^2 = -\frac{\varepsilon_0(2^n \lambda_{C-H})^2}{16} = \pi^2 2^{2n}. \quad (3.5)$$

Voici les valeurs numériques pour les premiers éléments de cette série

$k_0^s = k^s = 0.6869795924$	$k_0^s \Delta_0^s = 0.400\sqrt{-\varepsilon_0}$
$k_1^s = 0.9851675587$	$k_1^s \Delta_1^s = 0.496250\sqrt{-\varepsilon_0}$
$k_2^s = 0.99997210165$	$k_2^s \Delta_2^s = 0.499990\sqrt{-\varepsilon_0}$
$k_3^s = 0.9999999999027$	$k_3^s \Delta_3^s = 0.49999846\sqrt{-\varepsilon_0}$

(3.6)

Nous voyons que $\{k_n^s\}$ converge vers $k_\infty^s = 1$ (cas d'une interface unique) et comme $K(k_n^s) \rightarrow \pi 2^{n-1}$, $k' = \sqrt{1 - k^2} \rightarrow \exp(-\pi 2^{n-1})$; parallèlement l'amplitude de la modulation $k_n^s \Delta_n^s$ tend vers $\sqrt{|\varepsilon_0|}/2$, comme indiqué dans la deuxième colonne du tableau précédent. Pour n grand, nous pouvons extraire de la relation implicite (3.5) que la ségrégation se comporte comme $\pi 2^{n-1}$ (taille du domaine/largeur de l'interface = $K(k_n^s)$). Nous allons donc bien progressivement vers le régime d'une ségrégation totale.

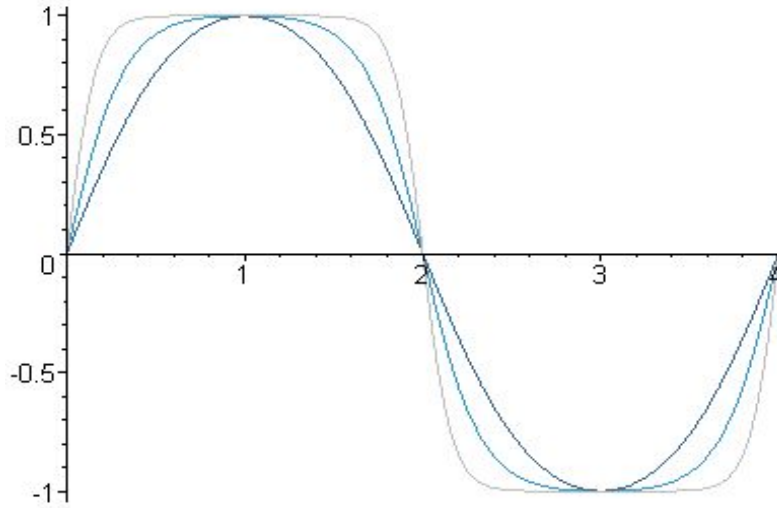


FIG. 3.5 – Les trois premiers états stationnaires de la dynamique, remis à la même échelle de façon à voir l'augmentation de la ségrégation

A la fin de chaque étape n , l'état stationnaire

$$\Psi_n(x) = \Psi(x, k_n^s, 2^n \lambda_{C-H}) = \frac{\sqrt{-\varepsilon_0} K(k_n^s) \cdot k_n^s}{2^n \pi} \text{Sn}\left(\frac{\sqrt{-\varepsilon_0} K(k_n^s)}{2^n \pi} x, k_n^s\right) \quad (3.7)$$

$$= \frac{\sqrt{-\varepsilon_0} k_n^s}{\sqrt{2(1 + k_n^{s2})}} \text{Sn}\left(\frac{\sqrt{-\varepsilon_0}}{\sqrt{2(1 + k_n^{s2})}} x, k_n^s\right), \quad (3.8)$$

est instable sous l'action d'une perturbation de type "antiferro". Pour ces états intermédiaires, l'interface a une largeur $\frac{2^n \pi}{\sqrt{-\varepsilon_0} K(k_n^s)}$ (qui tend vers $\frac{2}{\sqrt{-\varepsilon_0}}$, en accord avec l'état asymptotique $\tanh(\frac{\sqrt{-\varepsilon_0}}{2} x)$). Et nous pouvons remarquer que l'amplitude est différente de l'amplitude de l'état thermodynamiquement stable ($\frac{\sqrt{-\varepsilon_0}}{2}$), donc ces états sont bien instables.

3.2.2 Universalité des états stationnaires de la dynamique de Cahn-Hilliard

Notons que si nous avons pris comme équation initiale

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t}(\mathbf{r}, t) = \nabla^2(\alpha \Phi + \beta \Phi^3 - \nabla^2 \Phi). \quad (3.9)$$

nous aurions obtenu pour le facteur d'amplification $\sigma(q)$:

$$\sigma(\mathbf{q}) = -(q^2 + \alpha)q^2 \quad (3.10)$$

pour lequel le mode le plus instable serait $q_{C-H} = \sqrt{-\alpha/2}$ associé à $\lambda_{C-H} = 2\sqrt{2}\pi/\sqrt{-\alpha}$. D'autre part, l'échelle spatiale qui apparaît dans les solutions de l'équation de Ginzburg-Landau serait

$$\xi = 2\beta^{-1}\Delta^{-1} = \sqrt{\frac{k^2 + 1}{-\alpha}} \quad (3.11)$$

ce qui nous conduit à la même relation implicite

$$\begin{aligned} \lambda &= \lambda_{C-H} = 4K(k)\xi \\ 2\sqrt{2}\pi/\sqrt{-\alpha} &= 4K(k)\sqrt{\frac{k^2 + 1}{-\alpha}} \\ \sqrt{2(k^2 + 1)}K(k) &= \pi \end{aligned} \quad (3.12)$$

La famille de paramètres de ségrégation $\{k_n^s\}$ apparaît donc comme une famille universelle (indépendante des paramètres microscopiques).

3.3 Une fonction d'essai pour le processus de coalescence 1D

3.3.1 Réseaux non-symétriques d'interfaces

Afin de décrire complètement une étape du processus de coalescence, i.e. la dynamique partant de $\Psi_n(x)$ et aboutissant au profil $\Psi_{n+1}(x)$, nous allons utiliser une autre famille de profils stationnaires[30]. Cette famille de solutions de l'équation (G-L) s'écrit :

$$\psi(a, k, x) = \frac{\alpha(a, k) - k/\sqrt{a}\beta(a, k)Sn(x/\xi, k)}{1 - k/\sqrt{a}Sn(x/\xi, k)} \quad (3.13)$$

où $\alpha(a, k) = \frac{-2k^2/a + 1 + k^2}{2((1+k^2)^2 - 12k^2 + 2(a+k^2/a)(1+k^2))^{\frac{1}{2}}}$, $\beta(a, k) = \frac{2a - 1 - k^2}{2((1+k^2)^2 - 12k^2 + 2(a+k^2/a)(1+k^2))^{\frac{1}{2}}}$ et

$\xi^2 = \xi^2(a, k) = \frac{4(1+k^2)}{12\alpha(a, k)\beta(a, k) - 1}$. C'est une famille de profils périodiques, non symétriques ($\int \psi(x)dx \neq 0$), dépendante de 2 paramètres, k et a , et qui est solution de l'équation non-linéaire

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{\Psi}{2} + 2\Psi^3 - \mu^*(a, k) \quad (3.14)$$

avec le potentiel chimique $\mu^*(a, k) = (\alpha(a, k)\beta(a, k) - 1/4)(\alpha(a, k) + \beta(a, k))$. Le paramètre k contrôle la ségrégation, et a , l'asymétrie ($a \geq 1$). Si a devient grand, on retrouve la solution

périodique et symétrique (2.11) Si l'on veut une famille de solutions de période 2λ , il faut alors prendre

$$\psi(a, k, x) = \frac{2K(k)\xi}{\lambda} \frac{\alpha(a, k) - k/\sqrt{a}\beta(a, k)Sn(2x\frac{K(k)}{\lambda}, k)}{1 - k/\sqrt{a}Sn(2x\frac{K(k)}{\lambda}, k)} \quad (3.15)$$

qui est solution de l'équation

$$\nabla^2\Psi = -\varepsilon(a, k)\frac{\Psi}{2} + 2\Psi^3 - \mu(a, k) \quad (3.16)$$

avec $\varepsilon(a, k) = \left(\frac{2K(k)\xi}{\lambda}\right)^2 \xi^2(a, k)$ et $\mu(a, k) = \mu^*(a, k) \left(\frac{2K(k)\xi}{\lambda}\right)^3$

Ces solutions pourraient *a priori* nous permettre de généraliser l'étude précédente au cas non symétrique, lorsque l'on effectue une trempe avec un potentiel chimique non nul, c'est-à-dire lorsque l'on a une valeur moyenne du paramètre d'ordre différente de la valeur au point critique (ici, $\phi_c = 0$). Si comme précédemment, on fixe la période $\lambda = \lambda_{C-H}$, l'expression du potentiel chimique permet de relier a , k et ε_0 , mais seulement de manière implicite. Donc à période fixée, on ne peut pas exprimer $\psi(a, k, x)$ comme fonction de k et x aussi simplement que dans l'équation (2.13). On ne peut donc trouver que difficilement les valeurs de k correspondant à des états stationnaires de la dynamique et on ne peut pas exprimer $\varepsilon(a, k)$ comme fonction de k et x aussi simplement que cela est le cas dans l'équation (2.18) : l'hypothèse adiabatique utilisée précédemment n'est donc en pratique pas utilisable pour l'étude de la décomposition spinodale dans le cas non symétrique.

Cependant, nous allons voir que ces solutions peuvent être utilisées pour étudier le processus de coalescence dans le cas symétrique.

3.3.2 Fonction d'essai pour l'interpolation continue entre deux états stationnaires

Si nous choisissons comme valeur pour a la valeur particulière $1 + k'$ (où $k'^2 = 1 - k^2$), nous pouvons alors construire un profil symétrique en utilisant la combinaison linéaire de deux profils non-symétriques.

$$\alpha(a, k) = \frac{2 - k'}{2(k'^2 + 4)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{et} \quad \beta(a, k) = \frac{2 + k'}{2(k'^2 + 4)^{\frac{1}{2}}} \quad (3.17)$$

$$\xi^2 = \frac{5 - k^2}{2} \quad \text{donc} \quad \varepsilon(k) = 2(5 - k^2) \left(\frac{K(k)\xi}{\lambda}\right)^2 \quad \text{et} \quad \mu(a, k) = \frac{k^2 - 1}{(5 - k^2)^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{2K(k)\xi}{\lambda}\right)^3$$

$$\psi(a, k, x) = \frac{2 - k' - \sqrt{1 - k'}(2 + k')Sn(2x\frac{K(k)}{\lambda}, k)}{\left(1 - \sqrt{1 - k'}Sn(2x\frac{K(k)}{\lambda}, k)\right) (k'^2 + 4)^{\frac{1}{2}}} \quad (3.18)$$

En effet, en utilisant la transformation de Gauss (ou transformation de Landen descendante [33]), qui relie le réseau de solitons de période 2λ (et de module k) au réseau de solitons de période

λ (et de module $\mu = \frac{1-k'}{1+k'}$), nous pouvons écrire ¹

$$1 - \frac{\sqrt{k'^2+4}}{2}(\psi(k, x - \frac{\lambda}{4}) + \psi(k, x + \frac{\lambda}{4})) = kSn(2x\frac{K(k)}{\lambda}, k) \quad (3.19)$$

$$1 - \frac{\sqrt{k'^2+4}}{2}(\psi(k, x - \frac{\lambda}{2}) + \psi(k, x + \frac{\lambda}{2})) = (1-k')Sn((4x+\lambda)\frac{K(\mu)}{\lambda}, \mu) \quad (3.20)$$

où maintenant $\psi(k, x) = \psi(1+k', k, x)$. Ainsi, de l'équation (3.19) nous pouvons en tirer que

$$\frac{K(k)}{\lambda} \left[2 - \sqrt{k'^2+4}(\psi(k, x - \frac{\lambda}{4}) + \psi(k, x + \frac{\lambda}{4})) \right] = \frac{4kK(k)}{2\lambda} Sn(4x\frac{K(k)}{2\lambda}, k). \quad (3.21)$$

ce qui n'est rien d'autre que la solution stationnaire symétrique de l'équation de G-L de période 2λ . D'autre part, en utilisant une des propriétés de la transformation de Landen, à savoir :

$$K(k) = \frac{2}{1+k'}K(\mu) \text{ ou } K(\mu) = \frac{1}{1+\mu}K(k) \quad (3.22)$$

nous pouvons écrire

$$(1-k')K(k) = (1-k')\frac{2}{1+k'}K(\mu) = 2\mu K(\mu). \quad (3.23)$$

Ce qui nous permet de montrer, en utilisant la relation (3.20), que la solution symétrique de l'équation de (G-L) de période λ peut s'exprimer comme suit

$$\frac{K(k)}{\lambda} \left[2 - \sqrt{k'^2+4}(\psi(k, x - \frac{\lambda}{2}) + \psi(k, x + \frac{\lambda}{2})) \right] = \frac{4\mu K(\mu)}{\lambda} Sn((4x+\lambda)\frac{K(\mu)}{\lambda}, \mu). \quad (3.24)$$

Ainsi, nous avons montré que les deux profils stationnaires symétriques, à savoir l'état initial $\Psi^*(x, \mu, \lambda) = \Psi^*(x, k_{n-1}^s, 2^{n-1}\lambda_{C-H})$ et l'état final $\Psi^*(x, k, 2\lambda) = \Psi^*(x, k_n^s, 2^n\lambda_{C-H})$ d'un pas du processus de coalescence pouvaient s'écrire, modulo un changement de phase (ou translation), par la même fonction :

$$\tilde{\Psi}(x, k, \phi) = \frac{K(k)}{\lambda} \left[2 - \sqrt{k'^2+4}(\psi(k, x - (1-\phi/2)\frac{\lambda}{2}) + \psi(k, x + (1-\phi/2)\frac{\lambda}{2})) \right] \quad (3.25)$$

où $k = k_n^s = Landen(k_{n-1}^s)$ et $\lambda = 2^{n-1}\lambda_{C-H}$. Nous pouvons maintenant décrire la coalescence comme une transformation à paramètre de ségrégation k constant, durant laquelle seul le degré de liberté ϕ , associé à la phase relative entre les deux sous-profil, évolue avec le temps de 0 à 1 selon la dynamique C-H.

Ce sous-profil non symétrique peut s'interpréter comme une somme périodique d'interfaces ou de solitons et d'antisolitons. Si, à partir de la formule (2.15), nous omettons, dans la somme infinie, la moitié des interfaces, nous obtenons alors :

$$\psi(x) \sim \sum_p [\tanh(\pi s(x - 4 * p)) - \tanh(\pi s(x - 4 * p + 1))]. \quad (3.26)$$

Et ainsi, nous comprenons (voir Fig.(3.6)) qu'en additionnant $\psi(x+2)$ et $\psi(x)$, nous retrouvons tous les termes qui composent la relation (2.15), tandis que, après une translation de -1 , l'addition

¹La transformation de Landen relie le paramètre de ségrégation des réseaux d'interfaces de période λ à celui des réseaux de période 2λ . C'est extension de la relation $\sin 2\theta = 2 \sin \theta \cos \theta$ aux fonctions cnôïdales.

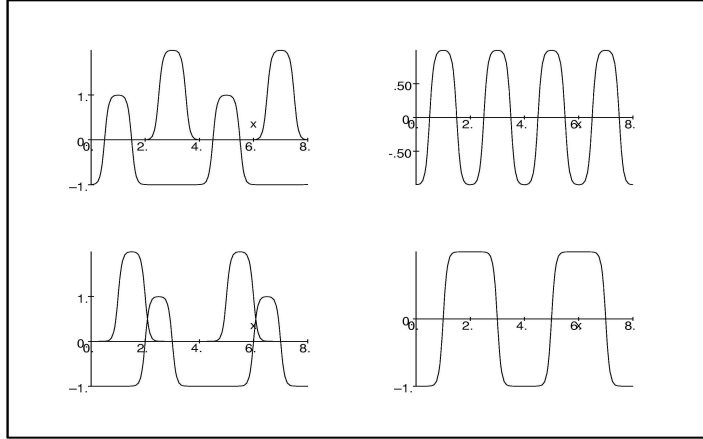


FIG. 3.6 – Construction des deux premières solutions stationnaires de l'équation de (C-H), avec $k_0^s = 0.687$ et $k_1^s = 0.985$, en utilisant une superposition de profils non-symétriques $\psi(k, x)$, eux-mêmes solutions stationnaires de l'équation de (C-H). En changeant le déphasage entre les deux profils entrant dans la superposition, nous obtenons deux profils symétriques différents, de périodes λ et 2λ .

de $\psi(x+1)$ et $\psi(x)$ donnera, du fait de l'annihilation de la moitié des interfaces, (ou d'une paire soliton-antisoliton), un réseau d'interfaces de période double.

La relation (3.25) peut aussi s'écrire de manière plus symétrique

$$\tilde{\Psi}(x, k, \phi) = \frac{K(k)}{\lambda} \left[\hat{\psi}(k, x - (1 - \phi/2)\frac{\lambda}{2}) + \hat{\psi}(k, x + (1 - \phi/2)\frac{\lambda}{2}) \right] \quad (3.27)$$

où

$$\hat{\psi}(k, x) = 1 - \sqrt{k'^2 + 4\psi(k, x)} = \frac{k\sqrt{a}S\text{n}(2x\frac{K(k)}{\lambda}, k) - k^2/a}{1 - k/\sqrt{a}S\text{n}(2x\frac{K(k)}{\lambda}, k)} = \frac{1 - k' - (1 + k')\sqrt{1 - k'}S\text{n}(2x\frac{K(k)}{\lambda}, k)}{\sqrt{1 - k'}S\text{n}(2x\frac{K(k)}{\lambda}, k) - 1}$$

est encore un sous profil non symétrique mais de valeur moyenne nulle : $\int_0^\lambda \hat{\psi}(k, x) = 0$.

3.4 Profil de l'énergie dans l'espace des phases

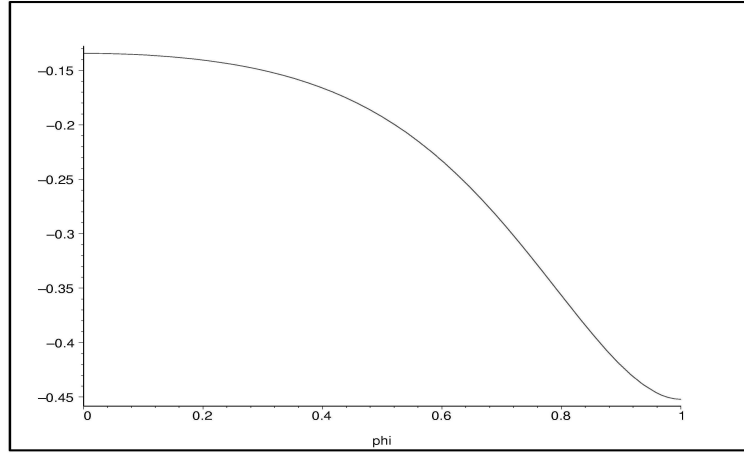


FIG. 3.7 – Evolution de l'énergie libre $F(\phi)$ durant une étape de coalescence. Le processus de doublement de période commence à $\phi=0$ par une configuration caractérisée le paramètre de ségrégation $k_1^s=0.687$; l'énergie libre par unité de longueur est $F(\phi=0)\simeq-0.135$. Nous pouvons constater que dans cette région, l'énergie libre est une fonction concave de ϕ : le réseau d'interface est donc linéairement instable. Cette étape du processus de coalescence se termine en $\phi=1$ qui est associé à un réseau d'interface de paramètre de ségrégation $k_2^s=0.985$; l'énergie libre par unité de longueur vaut alors $F(\phi=1)\simeq-0.45$. Dans le voisinage de $\phi=1$, l'énergie libre est une fonction convexe de ϕ , donc ce sera le point fixe attractif de la dynamique.

Afin de sonder l'utilité de cette fonction d'essai, nous avons regardé l'énergie libre associée, en fonction du paramètre ϕ . L'énergie libre est moyennée sur la période finale, $\mathcal{F}(\phi) = \int F(\tilde{\Psi}(x, k, \phi))dx$, et k est gardé constant. Le résultat est présenté dans la figure (3.7) ci dessus : on y voit que le profil associé à $\phi = 0$ correspond à un maximum local pour l'énergie, tandis que $\phi = 1$ (ou -1) est un minimum. Remarquons que dans ce paysage d'énergie, il n'y a pas de barrière d'énergie entre les deux états stationnaires de la dynamique, en accord avec l'instabilité linéaire de l'état initial $\phi = 0$; la dynamique de coalescence dans ce paysage d'énergie sera donc très similaire à celle de la décomposition spinodale.

3.5 Approximation adiabatique pour l'évolution avec k constant

La relation (3.5) permet d'écrire une relation implicite entre k_n et k_{n+1} :

$$\sqrt{1 + k_{n+1}^{s2}}K(k_{n+1}^s) = 2\sqrt{1 + k_n^{s2}}K(k_n^s) \quad (3.28)$$

Cette relation est en fait différente de la relation (3.23) obtenue par la transformation de Landen. Néanmoins, dans le région $k \geq k_0^s = 0.687$, les deux transformations coïncident presque, notamment

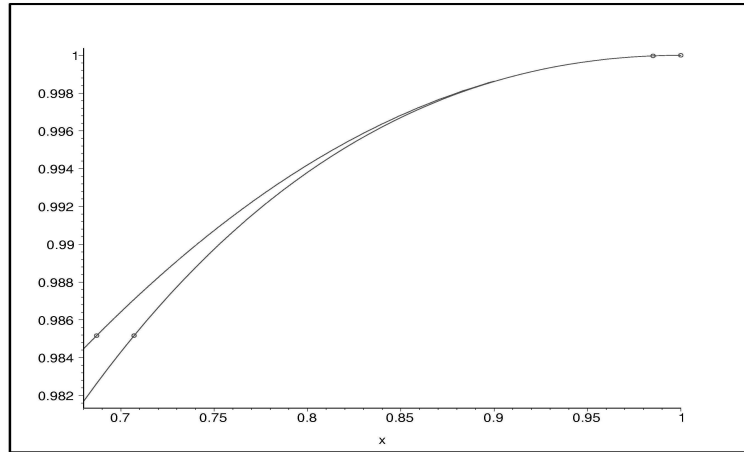


FIG. 3.8 – Comparaison entre la transformée de Landen (ligne continue supérieure) et la relation implicite 3.28 entre les paramètres de ségrégation de deux états stationnaires consécutifs de l'équation de (C-H) (ligne pointillée inférieure). Nous n'avons tracé que la région entre $k = k_0^s = 0.68$ et $k = 1$, qui correspond à la région d'intérêt pour le processus de coalescence. Les cercles indiquent (de gauche à droite) k_0^s , $Landen^{-1}(k_1^s)$, k_1^s , et k_2^s . Si le processus de doublement associé à la coalescence était dû uniquement à une variation du déphasage ϕ entre 0 and 1, les deux courbes coïncideraient, i.e. la relation implicite (3.28) serait équivalente à la transformation de Landen. Comme cela n'est pas le cas, il y a une faible variation de k durant le processus de doublement de période, comme nous pouvons le constater avec les valeurs numériques de la table (3.29). Mais nous voyons que plus nous avançons dans le processus de coalescence, plus k atteint des valeurs proche de 1 pour laquelle le désaccord entre les deux courbes devient négligeable : la dynamique du paramètre k devient de moins en moins importante.

lorsque $k \rightarrow 1$, comme nous pouvons le voir sur la Figure (3.8) ci dessus. Ce voisinage de $k = 1$ est rapidement atteint dès la deuxième itération du processus de mûrissement, nous allons par la suite faire l'hypothèse selon laquelle chaque étape du processus de doublement peut être décrit avec une bonne précision par notre ansatz ou fonction d'essai à k constant. La dynamique de C-H induit certainement une faible variation du paramètre de ségrégation lors chaque étape du processus, faisant passer lors de l'étape n de $k = Landen(k_n^s)$ lorsque $\phi = 0$ à $k = k_{n+1}^s$ lorsque $\phi = 1$ à la fin de l'étape, comme nous pouvons le voir dans la table suivante

$k_0^s = 0.6869795924$	$Landen^{-1}(k_1^s) = Gauss(k_1^s) = 0.7070743852$	(3.29)
$Landen(k_0^s) = 0.9826346738$	$k_1^s = 0.9851675587$	
$Landen(k_1^s) = 0.9999720868$	$k_2^s = 0.99997210165$	
$Landen(k_2^s) = 0.9999999998$	$k_3^s = 0.9999999999$	

Mais cette variation ne se traduit que par un effet négligeable sur la forme du profil du paramètre d'ordre $\tilde{\Psi}(x, k, \phi)$, par exemple lorsque l'on cherche à le caractériser en calculant la hauteur de son épaulement $\Psi(\lambda/2, k)/\Psi(\lambda/4, k)$, qui est ce qui nous a semblé le plus pertinent en terme de

profil pour comparer les simulations numériques et en extraire $k(t)$. En effet, si la dynamique du paramètre k modifie sa valeur de 0.25% durant la première étape de la coalescence, cette variation devient complètement négligeable ensuite (même si une variation de k a de plus en plus d'effet sur le profil Φ , et sa période, lorsque $k \rightarrow 1$). De sorte que nous pouvons conclure que cette dynamique du paramètre k est inessentielle; ce paramètre peut donc être considéré comme constant durant l'évolution de ϕ . De plus, il semblerait numériquement que cette variation ait lieu au voisinage de $\phi = 0.5$, c'est-à-dire loin de la région $\phi = 0$ qui correspond au premier instant de la dynamique de déstabilisation, et qui va déterminer le temps caractéristique de chaque étape du processus : ce temps est bien indépendant de la dynamique "marginale" du paramètre k .

3.6 Comparaison avec des simulations numériques

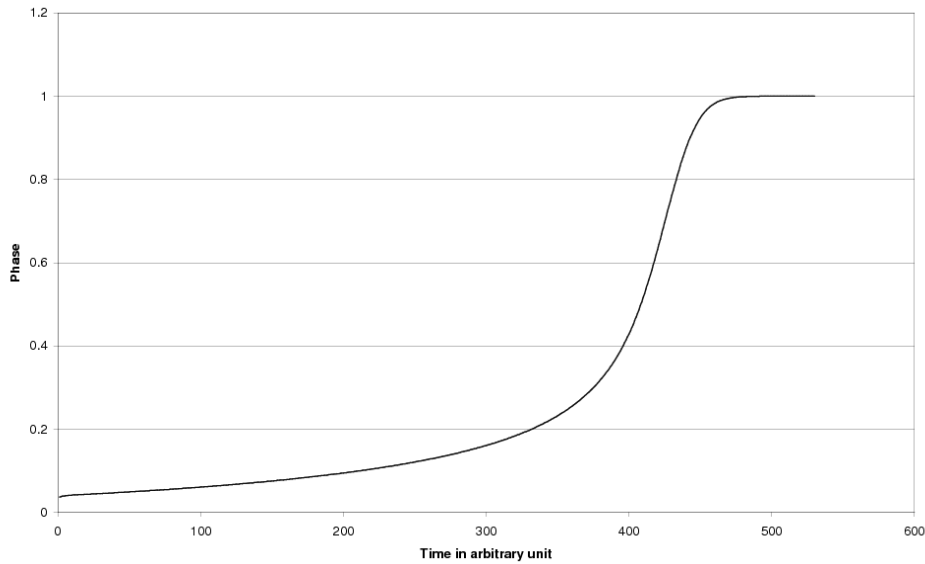


FIG. 3.9 – Paramètre ϕ en fonction du temps. ϕ est extrait de l'intégration numérique de la dynamique de Cahn-Hilliard en utilisant la relation (3.30) pour relier à un instant donné le profil avec la phase ϕ . Comme pour la figure 3.7, elle commence à $\phi=0$ par une croissance exponentielle et sature à $\phi=1$.

Revenons sur la manière d'extraire des données d'une simulation numérique

$$\begin{aligned}
 \tilde{\Psi}(x = \frac{\lambda}{2}, \phi) &= \frac{K}{\lambda} \left[\hat{\psi}\left(\frac{\lambda}{2} - (1 - \phi/2)\frac{\lambda}{2}\right) + \hat{\psi}\left(\frac{\lambda}{2} + (1 - \phi/2)\frac{\lambda}{2}\right) \right] \\
 &= \frac{K}{\lambda} \left[\hat{\psi}\left(\phi\frac{\lambda}{4}\right) + \hat{\psi}\left(k, \lambda - \phi\frac{\lambda}{4}\right) \right] = \frac{2K}{\lambda} \left[\hat{\psi}\left(\phi\frac{\lambda}{4}\right) \right] \\
 \tilde{\Psi}(x = -\frac{\lambda}{2}, \phi) &= \frac{K}{\lambda} \left[\hat{\psi}\left(-\frac{\lambda}{2} - (1 - \phi/2)\frac{\lambda}{2}\right) + \hat{\psi}\left((1 - \phi/2)\frac{\lambda}{2} - \frac{\lambda}{2}\right) \right] \\
 &= \frac{K}{\lambda} \left[\hat{\psi}\left(\phi\frac{\lambda}{4} - \lambda\right) + \hat{\psi}\left(-\phi\frac{\lambda}{4}\right) \right] = \frac{2K}{\lambda} \left[\hat{\psi}\left(-\phi\frac{\lambda}{4}\right) \right]
 \end{aligned}$$

$$\text{donc } \frac{\tilde{\Psi}(\frac{\lambda}{2}, k, \phi)}{\tilde{\Psi}(-\frac{\lambda}{2}, k, \phi)} - 1 = \frac{\hat{\psi}(k, \phi\frac{\lambda}{4})}{\hat{\psi}(k, -\phi\frac{\lambda}{4})} - 1 = \frac{2(k^2 - a^2) \operatorname{Sn}(\phi\frac{K(k)}{2}, k)}{k\sqrt{a} - (k^2 - a^2) \operatorname{Sn}(\phi\frac{K(k)}{2}, k) + ka^{\frac{3}{2}} \operatorname{Sn}^2(\phi\frac{K(k)}{2}, k)}$$

et ainsi on peut extraire la valeur de $\operatorname{SN}(\phi\frac{K(k)}{2})$ à partir du rapport des hauteurs du profil à $x = \frac{\lambda}{2}$ et $x = -\frac{\lambda}{2}$:

$$\operatorname{SN}(\phi\frac{K(k)}{2}) = f\left(\frac{\tilde{\Psi}(\frac{\lambda}{2}, k, \phi)}{\tilde{\Psi}(-\frac{\lambda}{2}, k, \phi)} - 1\right) \text{ et donc } \frac{K(k)}{2} \cdot \phi = \operatorname{EllipticF}(\sin^{-1}(f(\frac{\tilde{\Psi}(\frac{\lambda}{2}, k, \phi)}{\tilde{\Psi}(-\frac{\lambda}{2}, k, \phi)} - 1)), k) \quad (3.30)$$

sachant que k est connu (et constant à chaque étape). Cette formule permet d'extraire la valeur de ϕ à chaque étape d'une simulation numérique. Nous obtenons par exemple la figure 3.9 ci dessus pour $\phi(t)$. Nous pouvons en conclure que le temps caractéristique de chaque étape de doublement de période est constitué essentiellement du temps nécessaire pour quitter le voisinage de l'état stationnaire de départ (la convergence vers l'étape suivante étant très rapide).

3.7 Mode le plus instable

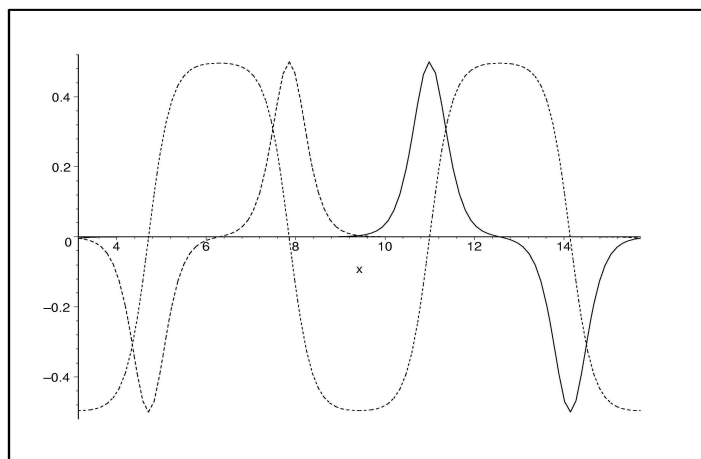


FIG. 3.10 – Le mode le plus instable selon l'étude de Langer sur la déstabilisation du réseau d'interfaces s'identifie avec $\frac{\partial}{\partial \phi} \tilde{\Psi}(x, k, \phi)$ à $\phi = 0$. Il est composé de deux motifs antisymétrique, tracés en ligne pointillé et ligne pleine, qui se translateront vers la droite et la gauche respectivement à la vitesse $\pm \frac{d\phi}{dt}$. Ce déplacement est responsable de l'instabilité "antiferro" qui conduit au doublement de période du réseau d'interface. Ce sont les dérivée spatial du profil initial non-symétrique $\psi(x)$ qui a été utilisé pour construire notre fonction d'essai (voir Figure 3.6).

Si nous regardons l'évolution temporelle de la distribution spatiale du paramètre d'ordre $\tilde{\Psi}(x, k, \phi)$, en partant de la solution uniforme instable $\phi = 0$, nous pouvons transformer l'équation (C-

H) qui régit cette évolution en une équation pour la phase, en remplaçant $\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\Psi}(x, k, \phi)$ par $\frac{\partial}{\partial \phi} \tilde{\Psi}(x, k, \phi(t)) \cdot \frac{d\phi}{dt}$ (avec k fixé). La dynamique sera alors similaire à celle de la décomposition spinodale pour le paramètre k ou pour l'amplitude (eq. (2.28)) : ϕ va initialement croître exponentiellement comme $\exp(t/\tau_n)$, puis saturer ensuite pour $\phi = 1$. Pour décrire quantitativement cette évolution de la phase ϕ aux temps courts, linéarisons la dynamique de Cahn-Hilliard autour de $\Psi_n(x) = \tilde{\Psi}(x, k_{n+1}^s, \phi = 0)$ en insérant $\Phi(x, t) = \Psi_n(x) + \frac{\partial \tilde{\Psi}}{\partial \phi} \phi(t) = \Psi_n(x) + \frac{\lambda}{4} \tilde{\Psi}_L(x, k_{n+1}^s) \phi(t)$ dans (2.4). Nous obtenons alors² :

$$\tilde{\Psi}_L \cdot \frac{d\phi}{dt}(t=0) = \phi \times \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\frac{\varepsilon_0}{2} \tilde{\Psi}_L + 6\Psi_n^2 \tilde{\Psi}_L - \nabla^2 \tilde{\Psi}_L \right) = \phi(t) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \mathcal{L}(\tilde{\Psi}_L). \quad (3.31)$$

où \mathcal{L} est l'opérateur de Lamé (3.3). On ne connaît pas de solution exacte pour cette équation, ou de fonction propre pour cet opérateur, ayant une période $2\lambda_{C-H}$ [34]. Néanmoins, bien que n'étant pas elle-même une fonction propre³, $\tilde{\Psi}_L(x, k, \phi)$ se trouve être une bonne approximation de la fonction propre de plus basse valeur propre, lorsque $\phi = 0$ et $k = k_{n+1}^s$, [35]. C'est le mode le plus instable de l'analyse de stabilité linéaire de Langer ; il est caractérisé par des croissances et décroissances des tailles des domaines successifs (on peut parler d'un mode "antiferro") :

$$\tilde{\Psi}_L(x, k) = \hat{\psi}'\left(x - (1 - \phi/2)\frac{\lambda}{2}, k\right) - \hat{\psi}'\left(x + (1 - \phi/2)\frac{\lambda}{2}, k\right) \quad (3.32)$$

où

$$\hat{\psi}'(x, k) = k' \sqrt{1 - k'} \left(\frac{2K(k)}{\lambda} \right)^2 \frac{Cn(2x \frac{K(k)}{\lambda}, k) Dn(2x \frac{K(k)}{\lambda}, k)}{\left(1 - \sqrt{1 - k'} Sn(2x \frac{K(k)}{\lambda}, k)\right)^2} \quad (3.33)$$

vérifie (si l'on dérive une fois la relation (3.16))

$$\nabla^2 \hat{\psi}'(x, k) = -\varepsilon(k) \frac{\hat{\psi}'(k, x)}{2} + 6\hat{\psi}^{*2} \hat{\psi}'(k, x). \quad (3.34)$$

Du fait de la concavité de $\mathcal{F}(\phi)$ au voisinage de $\phi = 0$ (voir Figure (3.7)), cette valeur propre est bien négative : c'est bien la valeur propre la plus basse de l'équation de Lamé discutée au début de ce chapitre. Elle est donc responsable de la déstabilisation linéaire du motif périodique et de l'amplification exponentielle de la perturbation, i.e. une croissance exponentielle de la translation ϕ avec le temps.

Ce phénomène d'instabilité "antiferro" prédit par Langer apparaît du fait de l'existence de deux directions possibles pour le déplacement des interfaces "tanh" (ou de manière équivalente, déplacement des réseaux non-symétriques d'interfaces ψ), l'une avec une vitesse positive ($+\frac{d\phi}{dt}$) et l'autre avec une vitesse négative ($-\frac{d\phi}{dt}$). Les 4 différents types d'interfaces présentes dans une cellule de longueur $2\lambda_{C-H}$ (voir formule (2.15)) ont des vitesses alternativement positive et négative. Elles

²Ce n'est pas à proprement parlée une équation de type "champ de phase" car ici $\phi(t)$ est uniforme spatialement

³ $\tilde{\Psi}(x, k, \phi = 0)$ correspond au maximum local de l'énergie libre moyennée sur une période $F(\phi) = \int F(\tilde{\Psi}(x, k, \phi)) dx$. Comme solution stationnaire de la dynamique (C-H), i.e. pour l'équation (G-L) $\frac{\delta F}{\delta \Phi} = 0$, on peut donc prendre $\tilde{\Psi}(x, k, \phi = 0) = \Psi^*(x)$. Mais l'équation de Lamé, obtenue en linéarisant l'équation (G-L) au voisinage de $\Psi^*(x)$, est relié à la dérivée fonctionnelle seconde de F ; donc on ne s'attend pas à ce que $\frac{\partial}{\partial \phi} \tilde{\Psi}(x, k, \phi = 0)$ soit une solution exacte ou une fonction propre de \mathcal{L} .

forment donc deux motifs antisymétrique [36], ou motifs élémentaires pour construire l'instabilité dominante autour de la solution stationnaire intermédiaire $\Psi^*(x, k_n^s, 2^{n-1} \times \lambda_{C-H})$ (voir Figure (3.10)). Ces deux blocs élémentaires, $\pm \frac{d}{dx} \widehat{\psi}(x \pm \frac{\lambda}{2})$, sont associés avec les paires d'interfaces $\psi(x)$ et $\psi(x + 2\lambda)$ que nous avons utilisées pour construire notre fonction d'essai.

Remarquons enfin que dans l'analyse de Langer, la brisure de symétrie résultant du choix de la cellule antiferro, correspond dans notre approche à la liberté que nous avons de choisir pour le sens de variation de paramètre supplémentaire : en effet, nous aurions tout aussi bien pu choisir de faire varier ϕ de 0 à -1 . Nous aurions alors abouti à la fin de cette étape de mûrissement à un motif symétrique, ou, de manière équivalente, à un motif translaté d'une demi période.

3.8 Approche analytique de la dynamique de coalescence

En utilisant la relation (3.16) nous obtenons

$$\nabla^2 \widetilde{\Psi}_L = \nabla^2 [\widehat{\psi}'_+ - \widehat{\psi}'_-] = \frac{\varepsilon(k)}{2} \widetilde{\Psi}_L + 6(\widehat{\psi}_+^{*2} \widehat{\psi}'_+ - \widehat{\psi}_-^{*2} \widehat{\psi}'_-). \quad (3.35)$$

et donc

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon_0}{2} \widetilde{\Psi}_L + 6\Psi_n^2 \widetilde{\Psi}_L - \nabla^2 \widetilde{\Psi}_L &= \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon(k)}{2} \widetilde{\Psi}_L + 6(\widehat{\psi}_-^{*2} \widehat{\psi}'_+ - \widehat{\psi}_+^{*2} \widehat{\psi}'_-) \\ &+ 6 \left[\left(\frac{2K(k)}{\lambda} \right)^2 + 2 \left(\frac{2K(k)}{\lambda} (\widehat{\psi}_+^* + \widehat{\psi}_-^*) + \widehat{\psi}_+^* \widehat{\psi}_-^* \right) \right] (\widehat{\psi}'_+ - \widehat{\psi}'_-). \end{aligned} \quad (3.36)$$

Il se trouve que pour $\phi = 0$,

$$\frac{2K(k)}{\lambda} (\widehat{\psi}_+^* + \widehat{\psi}_-^*) + \widehat{\psi}_+^* \widehat{\psi}_-^* = (k'^2 - 4) \left(\frac{K(k)}{\lambda} \right)^2 \quad (3.37)$$

ainsi que

$$\widehat{\psi}_-^{*2} \widehat{\psi}'_+ - \widehat{\psi}_+^{*2} \widehat{\psi}'_- \simeq (4 - k'^2 - 4k') \left(\frac{K(k)}{\lambda} \right)^2 (\widehat{\psi}'_+ - \widehat{\psi}'_-). \quad (3.38)$$

Donc finalement, nous obtenons au voisinage de $\phi = 0$

$$\mathcal{L}(\widetilde{\Psi}_L) = \frac{\varepsilon_0}{2} \widetilde{\Psi}_L + 6\Psi_n^2 \widetilde{\Psi}_L - \nabla^2 \widetilde{\Psi}_L \simeq -6k' \left(\frac{2K(k)}{\lambda} \right)^2 \widetilde{\Psi}_L. \quad (3.39)$$

Comme la période associée à k_{n+1}^s est 2λ , l'équation (3.5) nous donne $\left(\frac{2K(k_{n+1}^s)}{\lambda} \right)^2 = -\frac{\varepsilon_0}{2(1+k^2)}$ et ainsi l'équation de Lamé (3.3) se réécrit sous une forme similaire à l'équation (2.28) :

$$\widetilde{\Psi}_L \cdot \frac{d\phi}{dt}(t=0) = \varepsilon_0 \frac{3k'}{1+k^2} \phi(t) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \widetilde{\Psi}_L. \quad (3.40)$$

Nous vérifions bien que $\widetilde{\Psi}_L$ est presque un état propre de l'opérateur de Lamé associé à une valeur propre négative $\frac{-3k'|\varepsilon_0|}{2-k'^2}$. Celle-ci tend vers zéro lorsque la période ou la ségrégation augmente.

Le temps caractéristique pour une étape de doublement de période est donc $\tau_n \simeq \frac{2\lambda}{3\varepsilon_0^{3/2}} \frac{2-k'^2}{k'}$ (un terme négatif $\varepsilon_0/2$ supplémentaire vient de $\frac{\partial^2}{\partial x^2} \tilde{\Psi}_L$). Comme pour les fortes ségrégations on a $k' \simeq 4 \exp(-K(k))$, nous obtenons la relation suivante entre τ_n^{-1} et la période du profil :

$$\tau_n^{-1} \simeq \frac{3}{4} \varepsilon_0^2 k' = 3\varepsilon_0^2 \exp(-K(k)) = 3\varepsilon_0^2 \exp\left(-\frac{\lambda\sqrt{|\varepsilon_0|}}{4}\right). \quad (3.41)$$

où nous avons encore utilisé l'équation (3.5). Comme $\frac{d\lambda}{dt} \sim \tau^{-1} \sim \varepsilon_0^2 \exp(-\lambda)$, nous retrouvons le résultat attendu pour $D = 1$: la taille des domaines évolue au temps long comme $\ln(\varepsilon_0^2 t)$.

3.9 Sur les hypothèses utilisées

Notre méthode analytique repose sur l'hypothèse qu'à chaque étape du processus de coalescence, le motif peut être caractérisé par une période spatiale spécifique ; il est important d'envisager la pertinence de cette approche en présence de bruit. Comme suggéré par [24, 7], nous supposons que durant le processus idéal de coalescence, chaque réseau d'interface de taille infinie sera détruit par une instabilité antiferro. Par coalescence idéale, nous pensons au processus qui brisera le moins de symétrie possible, sans translation du centre de masse de chacun des domaines. Mais dans un système réel, une telle instabilité ne concernera qu'une région de taille finie. Dans cette région, la brisure de symétrie choisira un certain sous réseau ou direction pour la phase ϕ (par exemple, ϕ variera entre 0 et 1), tandis que dans la région ou cellule voisine, ce sera le choix opposé (ϕ variera entre 0 et -1). Ainsi, dans l'ensemble, la symétrie globale sera préservée (pas de sous réseau antiferro privilégié). Durant chaque étape du processus, la taille des domaines va doubler localement (ou à l'intérieur d'une cellule). Mais du fait de la non-synchronisation entre régions voisines et de la présence de ces deux modes ($\phi : 0- > 1$ et $0- > -1$), la taille des domaines, moyennée sur l'ensemble du système, va croître de manière continue.

Une fois la périodicité du réseau brisée, au niveau de la distance entre interfaces ou au niveau de la hauteur des domaines, le moteur de la coalescence est la diffusion de matière entre domaines voisins, les grands domaines absorbant les petits. En présence de bruit, l'état de départ ne sera jamais exactement périodique et la coalescence se fera à la fois par la translation des petites bulles vers les grosses et par la diffusion de matière [38]. Nous n'avons considéré ici que le cas idéal complètement symétrique, (sans désordre), où seul la diffusion de matière est présente (sans déplacement du centre de masse des domaines).

Chapitre 4

Mûrissement d'Ostwald dans le cas des phases spatialement modulées

4.1 Présentation du modèle de Oono

Dans cet article, nous souhaitons déterminer la période de l'état de phase modulée unidimensionnelle. C'est l'état thermodynamiquement stable dans le cas où il y a une compétition entre deux types de forces d'interactions : une interaction à courte portée qui tend à homogénéiser le système et une force d'interaction à longue portée, ou non locale, qui empêche la formation de domaines de trop grande tailles. Cette compétition se traduit par la formation d'un état micro séparé (ou super cristal) avec un paramètre d'ordre modulé spatialement, définissant des domaines de taille uniforme [1].

Si nous partons d'un développement de type Ginzburg Landau au voisinage du point critique où les interactions responsables de la modulation sont décrites par des termes locaux, sous forme de dérivées du paramètre d'ordre $(\nabla\Psi)^2$ et $(\nabla^2\Psi)^2$, il a été montré que, en dessous d'une certaine température, la ségrégation macroscopique, ou séparation globale en deux régions semi infinies avec une interface unique, était énergétiquement favorable comparée à une micro séparation de phases [15, 18]. Comme il y a toujours une troncature du développement [18, 37] ce type d'approche est incapable de prendre en compte les interactions à longue portée entre domaines éloignés. Il a cependant été montré qu'en leur présence, l'état de phase modulée demeurerait la phase thermodynamiquement stable, même loin du point critique [16].

Une autre approche a été proposée par Oono [39]. Elle repose sur l'étude de la dynamique de la transition de phase, et partant d'une description due à Leibler [40], Oono a obtenu l'équation de Cahn-Hilliard modifiée suivante, souvent utilisé numériquement :

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \left(\nabla^2 \frac{\delta F_{GL}(\Psi)}{\delta\Psi}\right) - \beta^2\Psi = \nabla^2\left(\frac{\varepsilon}{2}\Psi + 2\Psi^3 - \nabla^2\Psi\right) - \beta^2\Psi. \quad (4.1)$$

$-\beta^2\Psi$ modélise les interactions à longue portée qui vont favoriser la phase modulaire en fragmentant les grands domaines : si Ψ est constant dans un domaine, la première partie du terme de droite peut s'annuler, mais la seconde partie relancera la dynamique et fragmentera ce domaine.

4.2 Dérivation du modèle de Oono

Considérons une densité d'énergie libre qui s'écrit

$$F(\Psi) = F_{GL} + F_{int} = \frac{1}{2}(\nabla\Psi(r))^2 + \frac{\varepsilon}{4}\Psi^2(r) + \frac{1}{2}\Psi^4(r) + \int \Psi(r')g(r',r)\Psi(r)dr',$$

où $g(r', r)$ décrit les interactions à longue portée, à savoir $4\pi\frac{\beta^2}{|r'-r|}$ pour $D=3$, ou $\frac{-\beta^2}{2}|x'-x|$ si $D=1$ [40]. A $D=3$, cette interaction est répulsive si $\Psi(r')$ et $\Psi(r)$ sont de même signe ; elle va donc favoriser la formation d'interfaces. A $D=1$, il faut rajouter la contrainte $\langle \Psi(r) \rangle = 0$ pour garder une énergie libre finie. Dans ce dernier cas, nous voyons qu'une séparation de phase macroscopique ($\Psi(x')\Psi(x)$ identiquement négatif si $|x' - x|$ grand) entraîne un fort coût énergétique.

Si nous voulons étudier la dynamique de la séparation de phases, nous utilisons l'équation conservative de Cahn-Hilliard :

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \nabla_r^2 \left(\frac{\delta F(\Psi)}{\delta\Psi} \right) = \nabla_r^2 \left(\frac{\varepsilon}{2}\Psi + 2\Psi^3 - \nabla^2\Psi + \int \Psi(r')g(r',r)dr' \right).$$

En utilisant le fait que $\frac{-1}{|r'-r|}$ est la fonction de Green associée à l'opérateur Laplacien ∇_r^2 pour $D=3$, l'équation précédente se transforme alors en

$$\nabla_r^2 \left(\int \Psi(r')g(r',r)dr' \right) = \int \Psi(r')\nabla_r^2 g(r',r)dr' = -\beta^2 \int \Psi(r')\delta(r',r)dr' = -\beta^2\Psi(r).$$

qui permet de retrouver l'équation (4.1). Remarquons que même avec ce nouveau terme ajouté à l'équation de Cahn-Hilliard originel, la dynamique reste conservative si initialement $\langle \Psi \rangle = 0$.

4.3 Analyse linéaire de stabilité

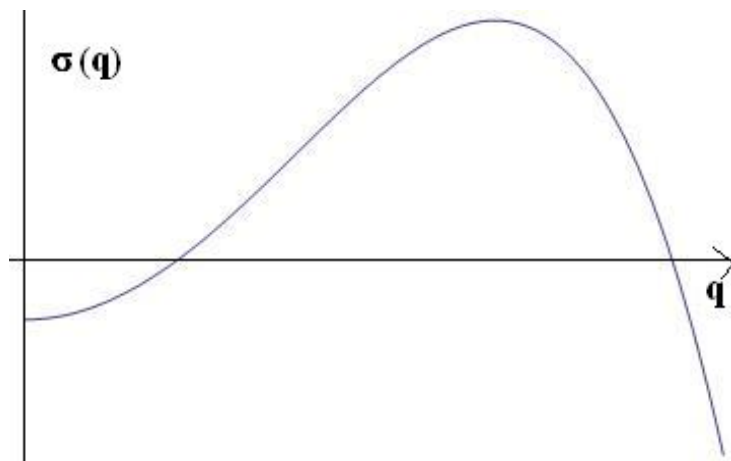


FIG. 4.1 – Facteur d'amplification $\sigma(q)$ d'après l'analyse de stabilité linéaire de l'équation de Oono. Les grandes longueurs d'ondes sont stabilisées par l'interaction à longue portée

Pour simplifier, nous prendrons désormais $\varepsilon = -1$. Si nous étudions la stabilité linéaire de la solution homogène $\Psi = 0$, en considérant ses différents modes de Fourier $\Psi_{\mathbf{q}}$ à $t = 0$:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{q}} \Psi_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} + \sigma t},$$

nous trouvons un résultat proche de celui de Cahn et Hilliard, le facteur d'amplification $\sigma(\mathbf{q})$ s'écrivant maintenant :

$$\sigma(\mathbf{q}) = -\left(\frac{\varepsilon}{2} + \mathbf{q}^2\right)\mathbf{q}^2 - \beta^2$$

Nous voyons immédiatement que $\Psi=0$ est linéairement instable ($\sigma(\mathbf{q}) > 0$) si $\beta < 0.25$, avec une bande de modes Fourier instable $0.5\sqrt{1 - \sqrt{1 - 16\beta^2}} < q < 0.5\sqrt{1 + \sqrt{1 - 16\beta^2}}$. Le mode le plus instable est toujours $q_{C-H} = 0.5$ indépendamment de β . Ainsi, durant la première partie de la dynamique (la décomposition spinodale), les domaines monophasés qui apparaissent ont une taille uniforme proche de $L_{C-H}=2\pi$, exactement comme pour la dynamique de Cahn Hilliard ordinaire.

L'état stationnaire, qui est le résultat de cette dynamique rapide et de sa saturation, est instable vis-à-vis d'un doublement de période. Cette instabilité est cause du mûrissement d'Ostwald. Mais, contrairement à la dynamique (C-H) simple, où ce processus de doublement de période perdure jusqu'à la ségrégation complète, nous voyons que dans le cadre du modèle de Oono, les modulations de grandes longueurs d'ondes sont ici stables pour $q < 0.5\sqrt{1 - \sqrt{1 - 16\beta^2}}$. Du fait de l'interaction à longue portée, même pour de très petites valeurs de β , il y aura toujours une région autour de $q = 0$ pour laquelle $\sigma(\mathbf{q}) < 0$ ($\sigma(\mathbf{0}) = -\left(\frac{\beta}{4}\right)^2$). Ce qui autorise la stabilité d'une phase modulée spatialement.

Cette approche qualitative de la dynamique est confirmée numériquement et quantitativement si l'on regarde directement l'énergie libre.

4.4 Calcul de l'énergie libre

Pour $D=1$, l'énergie libre par unité de longueur associée à l'interaction à longue portée est [41]

$$\mathcal{F}_{int} = \frac{1}{\lambda} \int_0^\lambda F_{int} dr = \frac{-\beta^2}{2\lambda} \int_0^{\frac{\lambda}{2}} \int_0^{\frac{\lambda}{2}} \Psi(r') |r' - r| \Psi(r) dr dr'.$$

Si nous cherchons des solutions dans la famille des fonctions d'essai $\Psi_{k,\lambda}(x)$, nous obtenons alors

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{int} &= \frac{-\beta^2}{2\lambda} \int_0^{\frac{\lambda}{2}} \int_0^{\frac{\lambda}{2}} k^2 \left(\frac{4K}{\lambda}\right)^2 |r' - r| \operatorname{Sn}\left(\frac{4K(k)}{\lambda}r, k\right) \operatorname{Sn}\left(\frac{4K(k)}{\lambda}r', k\right) dr dr' \\ &= \frac{\pi}{K} \frac{-\beta^2}{8} \int_0^{2K} \int_0^{2K} k^2 |x' - x| \operatorname{Sn}(x, k) \operatorname{Sn}(x', k) dx dx'. \end{aligned}$$

Ainsi, cette contribution est indépendante de λ et ne dépend que de k . Et la minimisation de l'énergie libre par rapport à λ se fait donc uniquement sur la partie F_{GL} et nous donne $\lambda_k = 8K\sqrt{\frac{1+k^2}{3} + \frac{k^2}{3(1-\frac{E}{K})}}$ comme dans l'équation (3.2). Si nous tenons compte de F_{int} , nous devons simplement minimiser par rapport à la variable k la fonction d'une seule variable $F_{GL}(k) + F_{int}(k)$, ce qui peut être fait numériquement pour différentes valeurs de β .

La Figure 4.2 présente $\lambda(\beta^2)$ qui se comporte comme $(\beta^2)^{1/3}$.

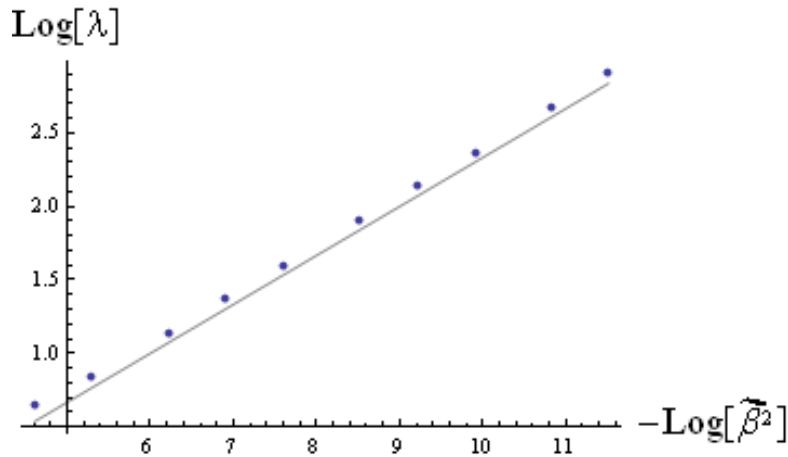


FIG. 4.2 – Graphe de la période $\lambda(\beta^2)$ calculée par minimisation numérique de la fonction $F_{GL}(k) + F_{int}(k, \beta^2)$ par rapport à k . Nous voyons que les points obtenus vérifient une loi d'échelle en $(\beta^2)^{1/3}$.

4.5 Utilisation d'un Ansatz pour le modèle de Oono

Même si l'équation de Oono est singulière en $\beta = 0$, la famille de solutions $\Psi_{k,\lambda}(x)$ est une bonne fonction d'essai pour décrire les profils pour $D=1$. Numériquement (surtout pour les faibles valeurs de β) nous trouvons des solutions numériques proches de $\Psi_{k,\lambda_k}(x)$, avec k donné par la minimisation de $F_{GL}(k, \lambda_k) + F_{int}(k)$. Cependant, si l'on regarde en détail, les domaines ne sont plus exactement homogènes mais présentent une faible concavité. Si on impose des conditions aux bords (i.e. on fixe la périodicité), cette concavité devient de plus en plus prononcée lorsque β croît et conduira éventuellement à une fragmentation des domaines ($\lambda \rightarrow \lambda/2$).

Contrairement à un développement des interactions en gradient du paramètre d'ordre [15, 18] où, suffisamment loin du point critique, la ségrégation devient macroscopique, nous vérifions ici que pour le modèle de Oono, la phase où le paramètre d'ordre est modulé spatialement demeure la phase qui est énergétiquement sélectionnée, même pour les grandes valeurs de ε/β^2 .

Nous avons essayé de voir si cette famille de solutions permettait d'explorer le scénario de coalescence interrompue de P; Politi et C. Misbah. Malheureusement, la dynamique de Oono ne fait pas partie de la classe de modèle auquel s'applique leur résultat.

Conclusion

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons décrit le diagramme de phase d'un système présentant une phase modulée ou lamellaire. Puis nous avons calculé analytiquement le profil d'une interface lamellaire/désordonnée, au voisinage du point tri-critique, i.e. dans le régime de faible ségrégation. Ces résultats ont été ensuite comparés à des simulations numériques.

Dans les deux parties suivantes, nous nous sommes intéressés à la dynamique des transitions de phase dans le cas de la décomposition spinodale (temps courts) et dans le régime de coalescence (temps longs). Notre travail repose en partie sur des hypothèses que l'on peut considérer comme adiabatiques : la partie de $\Phi(x, t)$ orthogonale à la fonction d'essai, $\Psi^*(x, k)$ ou $\Psi_n(x)$, reste toujours très petite et sa dynamique n'influe pas sur celle de cette dernière. Durant la première étape de la dynamique (la décomposition spinodale), la période du profil reste constant et $k(t)$ est la variable lente qui permet de décrire complètement la dynamique : son évolution temporelle décrit complètement la génération, par la non linéarité, des harmoniques supérieures. Pour les temps longs, au contraire, c'est ce paramètre k qui va rester constant, et nous avons introduit une nouvelle variable $\phi(t)$ qui permet de décrire le mûrissement d'Ostwald comme une variation du déphasage entre deux motifs élémentaires. Nous sommes partis à chaque fois de la solution la plus symétrique : $\Psi = 0$ pour la décomposition spinodale, et $\Psi_n(x)$ pour le mûrissement d'Ostwald (fonction exactement périodique et symétrique en $\Psi \leftrightarrow -\Psi$). Une instabilité linéaire et une brisure spontanée de symétrie permettent au système d'évoluer vers un état de plus basse énergie. Dans le cas de la décomposition spinodale, il s'agit d'une brisure de l'invariance continue par translation. Dans le cas de la coalescence, il s'agit de la symétrie discrète "gauche-droite" ($\phi : 0 \rightarrow 1$ ou $\phi : 0 \rightarrow -1$), due à la présence alternée de deux type d'interfaces (\tanh et $-\tanh$).

Enfin, les outils analytiques présentés dans la deuxième partie sont aussi utilisés pour étudier le diagramme de phases d'un système 1D présentant une phase modulée dans le régime de forte ségrégation ou de basse température. Ce régime n'était pas correctement décrit par l'approche locale utilisée dans la première partie.

La restriction à $D=1$ peut sembler artificielle mais, outre le fait qu'elle est fréquemment illustrée numériquement dans de nombreuses publications, l'étude de la ségrégation d'un mélange dans un tambour tournant [21], ou encore de la transition de Landau dans les cristaux liquides (instabilité zig-zag [20]) sont bien décrites par une dynamique de Cahn-Hilliard unidimensionnelle.

Le contenu de la première section a fait l'objet de publications

- "The Lamellar-Disorder Interface : One Dimensional Modulated Profiles" avec D. Andelman dans *European Physical Journal B* **4**, 95-101 (1998).

-et "Interfaces and Grain Boundaries of Lamellar Phases" avec David Andelman Roland Netz, et Michael Schick dans *Physica A* **249**, 285 (1998)

Le contenu de la seconde section est le résultat d'une collaboration avec Christophe Josserand et a fait l'objet des publications

- "Non-linear growth of periodic patterns" dans *Phys. Rev. E* **66**, 036308 (2002)

-et "Non-linear dynamics of spinodal decomposition" dans *Eur. Phys. J. B* **29**, 305 (2002)

Le contenu de la troisième section a fait l'objet des publications

- "Décomposition Spinodale et Coalescence pour l'équation de Cahn-Hilliard unidimensionnelle" dans les *Comptes-rendus de la 7ème Rencontre du Non Linéaire*, Ed. Y. Pomeau, R. Ribota, 305 (2004)

-et "Coalescence in the 1D Cahn-Hilliard model", dans *J. Phys. A* : **37**, 6929 (2004)

Le contenu de la dernière section a fait l'objet des publications

- "1D Cahn-Hilliard dynamics : Ostwald ripening and application" dans *Physics Letters. A* **372**, 7161(2008)

- "Equation de Cahn-Hilliard 1D pour les systèmes à phases modulées" dans les *Comptes-rendus de la 12° rencontre du non linéaire 2009*

- "1D Cahn-Hilliard equation : Ostwald ripening and modulated phase systems" dans *International Journal of Bifurcation and Chaos* **19**, 3541 (2009)

- "1D Cahn-Hilliard equation for modulated phase systems" in *J. Phys.A* **43**, 205102 (2010)

Bibliographie

- [1] M. Seul and D. Andelman, *Science* **267**, 476 (1995).
- [2] M. Hillert, *Acta Met.* **9**, 525 (1961).
- [3] C. Wagner, *Z. Electrochem.* **65**, 581 (1961).
- [4] T. Izumitani et T. Hashimoto, *J. Chem. Phys.*, **83**, 3694 (1985).
- [5] J.S. Langer, in *Solids Far From Equilibrium*, edited by C. Godrèche (Cambridge University Press, Cambridge, Englet 1992), pp. 297-363.
- [6] P.C. Hohenberg et B.I. Halperin, *Rev. Mod. Phys.* **49**, 435 (1977). Voir aussi M.C. Cross et P.C. Hohenberg, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 851 (1993).
- [7] S. Joly, A. Raquois, F. Paris, B. Hamdoun, L. Auvray, D. Ausserre et Y. Gallot, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4394 (1996).
- [8] I.M. Lifshitz et V.V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids* **19**, 35 (1961).
- [9] A. Brazovskii, *Sov. Phys. JETP* **41**, 85, (1975).
- [10] T. Garel and S. Doniach, *Phys. Rev. B* **26**, 325, (1982).
- [11] M. Blume, V.J. Emery and R.B. Griffiths, *Phys. Rev. A* **4**, 1071, (1971).
- [12] J.D. Gunton, M. San Miguel et P.S. Sahni, in *Phase Transition et Critical Phenomena*, edited by C. Domb et J.L. Lebowitz (Academic, London, 1983), Vol. 8, p. 267.
- [13] I.D. Lawrie and S. Sarbach, "Theory of Tricritical Points" in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. 9, C. Domb and M.S. Green editors, (Mc Graw-Hill, New York).
- [14] Y. Pomeau, *Physica D* **23**, 3 (1986). P. Coulet, C. Riera and C. Tresser, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3069 (2000).
- [15] A.I Buzdin and H. Kachkachi, *Phys. Lett. A* **225** 341 (1997).
- [16] D. Andelman, F. Brochard and J.-F. Joanny, *J. Chem. Phys.* **86**, 3673, (1987).
- [17] Y. Pomeau and Manneville P., *J. Physique. Lett.* **40**, L-609 (1979).
- [18] R. R. Netz, D. Andelman and M. Schick, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1058 (1997).
- [19] J.W. Cahn et J.E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* **28**, 258 (1958).
- [20] C. Chevillard, M. Clerc, P. Coulet et J.M. Gilli, *Eur. Phys. J. E* **1**, 179 (2000).
- [21] Y. Oyama, *Bull. Inst. Phys. Chem. Res. Rep.* **5**, 600 (1939). S. Puri et H. Hayakawa, cond-mat/9901260 et *Advances in Complex Systems*, Vol. 4, No. 4 (2001) 469-479 .

- [22] M.A. Scherer, F. Melo et M. Marder, *Phys. Fluids* **11**, 58 (1999).
- [23] A. Stegner et J.E. Wesfreid, *Phys. Rev. E* **60**, R3487 (1999).
- [24] J.S. Langer, *Annals of Physics* **65**, 53 (1971).
- [25] J.S. Langer, M. Bar-on et H.D. Miller, *Phys. Rev. A*, **11**, 1417 (1975).
- [26] H.E. Cook, *Acta Met.* **18**, 297 (1970).
- [27] S. Villain-Guillot et C. Josserand, *Phys. Rev. E* **66**, 036308 (2002).
- [28] P.Politi and C. Misbah, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 090601 (2004).
- [29] A.J. Bray, *Adv. Phys.* **43**, 357 (1994).
- [30] A. Novik-Cohen et L.A. Segel, *Physica D* **10**, 277 (1984).
- [31] A. Saxena et A.R. Bishop, *Phys. Rev. A* **44**, R2251 (1991).
- [32] E.I. Fredholm, *Acta Math.* **27**, 365(1903).
- [33] M. Abramowitz et I. Stegun, *Hetbook of Mathematical fonctions* (Dover, New York, 1965).
- [34] F.M. Arscott, *périodeic différential Equations* (Pergamon, Oxford, 1981).
- [35] S. Villain-Guillot, *J. Phys. A* : **37**, 6929 (2004)
- [36] P. Couillet, R.E. Goldstein et J.H. Gunaratne, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1954 (1989).
- [37] K. Kawasaki, T. Otha and M. Kohrogui, *Macromolecules*, **21**, 2973 (1988).
- [38] Calisto, H., Clerc, M.G., Rojas R. & Tirapegui, E., *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3805 (2000). Argentina, M., Clerc, M.G., Rojas, R. & Tirapegui, E., *Phys. Rev. E* **71**, 046210 (2000).
- [39] Y.Oono and S. Puri, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 836 (1987) ; Y.Oono and Y. Shiwa, *Mod. Phys. Lett.* **B1**, 49 (1987).Y. Shiwa, *Phys. Lett. A* **228**, 279 (1997)
- [40] L. Leibler, *Macromolecules* **13**, 1602 (1980).
- [41] F. Liu and N. Goldenfeld, *Phys. Rev. A* **39**, 4805 (1989).