

Equation de Cahn-Hilliard 1D pour les systèmes à phase modulée

Simon Villain-Guillot

Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne,
Université Bordeaux I, 351 cours de la Libération 33405 Talence Cedex France
s.villain@cpmoh.u-bordeaux1.fr

Résumé. La formation d'un état de phase modulée, où le paramètre d'ordre est modulé spatialement, peut être décrite par une équation de Cahn et Hilliard modifiée comprenant un terme d'interaction à longue portée qui empêche la formation de domaines macroscopiques. En utilisant comme ansatz une famille de solutions stationnaires de l'équation originelle de Cahn et Hilliard, nous avons calculé la période de la phase modulée correspondant à l'état thermodynamique le plus stable. Nous trouvons que cette période varie comme la puissance (1/3) de l'intensité de la force d'interaction à longue portée.

Abstract. The formation of modulated phase patterns can be modeled by a modified Cahn-Hilliard equation which includes a long range interaction term preventing the formation of macroscopic domains. Using stationary solutions of the original Cahn-Hilliard equation as analytical ansatzs, we compute the thermodynamically stable period of a 1D modulated phase pattern. We find that the period scales like the power (1/3) of the strength of the long range interaction

1 Introduction

Lorsqu'un système homogène est mis soudainement hors équilibre, il va spontanément se séparer en deux phases différentes, plus stables, et caractérisées par deux valeurs différentes du paramètre d'ordre. L'instabilité dominante sélectionnera une modulation du paramètre d'ordre de longueur d'onde bien définie. Et l'amplitude de cette instabilité va croître exponentiellement puis saturer rapidement, du fait des non linéarités. La distribution spatiale du paramètre d'ordre (ou le motif) obtenue sera caractéristique d'une micro ségrégation, composée d'interfaces (ou interphases) bien définies délimitant des domaines monophasés constitués d'une des deux nouvelles phases stables. Ces interfaces vont ensuite interagir mutuellement et coalescer, au cours d'une seconde étape, une dynamique plus lente, auto inhibée, durant laquelle le nombre de domaines va décroître et leur taille typique augmenter. La fin de ce processus, appelé mûrissement d'Ostwald, dépendra du type d'interactions. Soit cette dynamique va jusqu'à son terme et il ne reste alors qu'une seule interface séparant deux domaines semi infinis, un pour chaque nouvelle phase stable : on parle alors de macro ségrégation. Ou bien, en présence d'interactions à longues portées, la coalescence s'interrompt à une certaine échelle, laissant le système dans une phase thermodynamiquement stable de micro ségrégation où le paramètre d'ordre reste modulé spatialement [1].

Dans cet article, nous allons utiliser une famille de solution exacte de l'équation de Ginzburg-Landau comme ansatz pour étudier la micro ségrégation et calculer la période caractéristique de la phase modulée finale, énergétiquement la plus stable.

2 Le modèle originel de Cahn et Hilliard

L'équation de Cahn-Hilliard (ou version conservative de l'équation de Ginzburg Landau dépendante du temps) est une équation de diffusion modifiée, pour un paramètre d'ordre scalaire qui s'écrit sous sa forme adimensionnée :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t}(\mathbf{r}, t) = \nabla^2 \frac{\delta F_{GL}(\Psi)}{\delta \Psi} = \nabla^2 (-\varepsilon \Psi / 2 + 2\Psi^3 - \nabla^2 \Psi).$$

Le paramètre d'ordre réel Ψ correspond à la magnétisation dans un ferromagnétique, ou bien à une fluctuation de la densité d'un fluide autour de sa valeur moyenne durant une transition de phase ou bien encore à la concentration locale d'un composant d'un alliage binaire. Cette équation proposée par Cahn et Hilliard [2], a été aussi obtenu à partir de considérations microscopiques par Langer [3]. Un bruit conservatif peut être ajouté pour modéliser les fluctuations thermiques [4]; mais dans cet article, nous n'allons considérer que l'équation (C-H) originelle.

Elle admet deux solutions stationnaires homogènes qui sont les extrema du potentiel symétrique de Landaul $-\frac{\varepsilon}{4}\Psi^2 + \frac{1}{2}\Psi^4$. Pour ε négatif, il n'y a qu'une seule solution homogène stable : $\Psi = 0$. Lorsque le paramètre de contrôle ε passe d'une valeur négative à une valeur positive, le système passe par une bifurcation fourche : la solution $\Psi = 0$ devient instable et deux autres solutions stables apparaissent $\Psi_b = \pm \frac{\sqrt{\varepsilon}}{2}$.

Les réseaux symétriques de Solitons Si nous cherchons des solutions symétriques satisfaisant $\langle \Psi \rangle = 0$, il existe en fait, pour $\varepsilon > 0$, toute une famille de solutions de l'équation (G-L) unidimensionnelle [5] :

$$\frac{-\varepsilon}{2}\Psi + 2\Psi^3 - \nabla^2\Psi = 0. \quad (1)$$

Ces solutions, appelées réseaux de solitons, s'écrivent :

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

et où $\text{Sn}(x, k)$ est la fonction Jacobienne elliptique sine-amplitude, ou cnoïdale. Cette famille de solutions est paramétrée par ε et par le module de Jacobi $k \in [0, 1]$, ou paramètre de ségrégation. Ces solutions vérifient l'équation (1) et l'intégrale première associée :

$$(\nabla\Psi)^2 = \Psi^4 - \frac{\varepsilon}{2}\Psi^2 + \frac{k^2}{\xi^4}. \quad (3)$$

Elles décrivent un motif périodique de période

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

est l'intégrale elliptique complète du premier genre. $K(k)$ caractérise avec k la ségrégation, définie comme le rapport entre la taille des domaines monophasés, $L = \lambda/2$, et la largeur des interfaces les délimitants, 2ξ .

Cette famille de solutions interpole continûment de la sinusoïde (lorsque $k = 0$), correspondant à la distribution du paramètre d'ordre au voisinage de la température critique [6] ou pour des temps courts [7], et la fonction créneau (pour $k = 1$), appropriée pour décrire la forte ségrégation des phases modulées à basse température [8].

L'équation (4) et la relation $\xi = \Delta^{-1}$, permettent de réécrire ces solutions sous la forme :

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

De plus, en utilisant les équations (2) et (4), nous pouvons relier λ , k et ε dans une équation d'état

$$\left(\frac{\lambda}{4K(k)}\right)^2 = \frac{2(1+k^2)}{\varepsilon}. \quad (5)$$

Cette équation implicite nous montre que si l'on impose le paramètre de contrôle ε , alors λ et k sont dépendants l'un de l'autre. Par conséquent, l'amplitude des modulations, mais aussi l'énergie par unité de longueur, sont fonctions d'une seule variable, k ou λ .

Calcul de l'énergie En utilisant l'équation (3), 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 $\varepsilon > 0$

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

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

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

tandis que $F(k, \lambda = cste)$ est minimum pour k vérifiant l'équation (5) Par conséquent, 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 $\lambda \rightarrow \infty$, c'est-à-dire pour une ségrégation complète (Fig. 1).

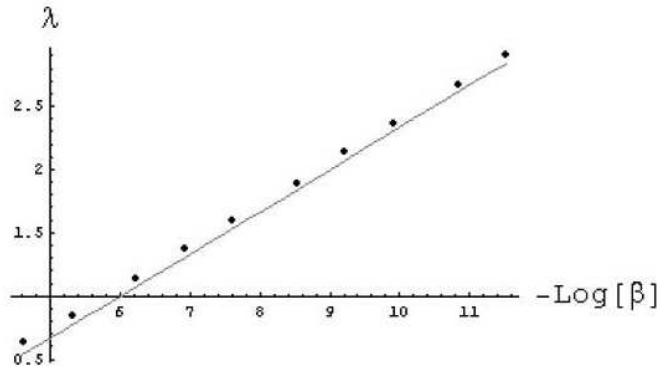


Fig. 1. Graphe de $F(k, \lambda)$. On voit que dans l'espace (k, λ) , les dérivées partielles $(\frac{\partial F}{\partial k})_\lambda$ et $(\frac{\partial F}{\partial \lambda})_k$ ne s'annulent jamais simultanément. Il n'y a donc pas de minimum sauf pour $k \rightarrow 1$ et $\lambda \rightarrow \infty$,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

3 Cas des phases modulées spatialement : le modèle de Oono

Présentation du modèle 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 local, qui empêche la formation de domaine de trop grande taille. 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 décrite par des termes locaux, sous forme de dérivées du paramètre d'ordre $(\nabla \Psi)^2$ et $(\nabla^2 \Psi)^2$ comme dans le modèle de Swift Hohenberg, il a été montré que, en dessous d'une certaine température, la ségrégation macroscopique, ou séparation globale en deux région semi infinies avec une interface unique, était énergétiquement favorable comparée à une micro séparation de phase [9,10]. Comme il y a toujours une troncation du développement [10,11] 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 [8].

Une autre approche a été proposée par Oono [12]. Elle repose sur l'étude de la dynamique de la transition de phase, et partant de la description de Leibler [13], Oono a obtenu l'équation de Cahn-Hilliard modifiée suivante, souvent utilisée numériquement :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left(\nabla^2 \frac{\delta F_{GL}(\Psi)}{\delta \Psi} \right) - \beta^2 \Psi = \nabla^2 \left(-\frac{\varepsilon}{2} \Psi + 2\Psi^3 - \nabla^2 \Psi \right) - \beta^2 \Psi. \quad (7)$$

$-\beta^2 \Psi$ modélise les interactions à longue portée qui vont favoriser la phase modulaire : 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 les grands domaines.

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 $|x'-x|$ si D=1 [13]. Cette interaction est répulsive si $\Psi(r')$ et $\Psi(r)$ sont de même signe ; elle va donc favoriser la formation d'interfaces. Si nous voulons étudier la dynamique de la séparation de phase, 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 (7). Remarquons que même avec ce nouveau terme ajouté à l'équation de Cahn Hilliard originel, la dynamique reste conservative.

Analyse linéaire de stabilité 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 :

$$\sigma(\mathbf{q}) = \left(\frac{1}{2} - \mathbf{q}^2 \right) \mathbf{q}^2 - \beta^2$$

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 monophasiques 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 petite 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.

Calcul de l'énergie libre Pour $D=1$, l'énergie libre par unité de longueur associée à l'interaction à longue portée est [14]

$$F_{int} = \frac{4\pi}{\lambda} \beta^2 \int_0^{\frac{\lambda}{2}} \int_0^{\frac{\lambda}{2}} \Psi(r') |r' - r| \Psi(r) dr dr'$$

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

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

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 (6). 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 2 présente $\lambda(\beta^2)$ qui se comporte comme $(\beta^2)^{1/3}$.

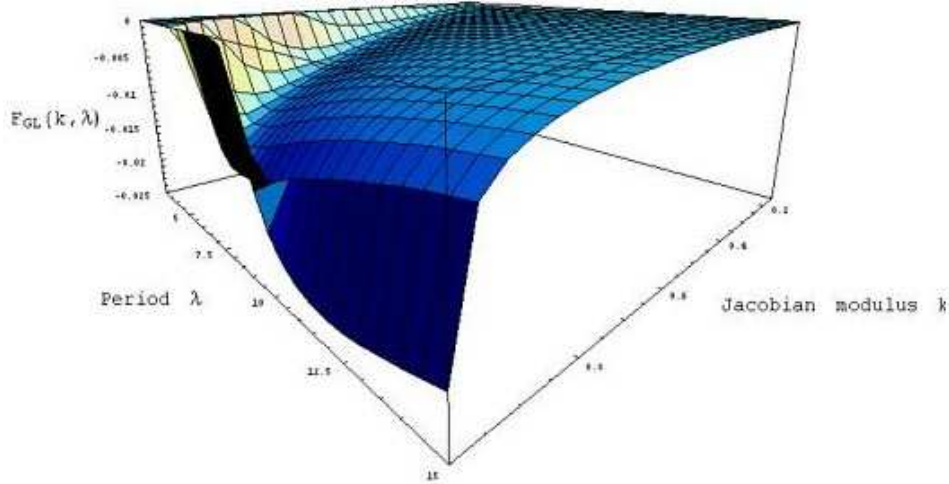


Fig. 2. Graphe de la période $\lambda(\beta^2)$ obtenue par minimisation numérique de la fonction $F_{GL}(k) + F_{int}(k, \beta^2)$ par rapport à k . Nous voyons que les points obtenus vérifient une loi d'échelle en $(\beta^2)^{1/3}$.

4 Conclusion

Même si l'équation de Oono est singulière en $\beta = 0$, la famille de solutions $\Psi_{k,\lambda}(x)$ est un bon ansatz 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 au 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 [9,10] 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 grande valeur de ε/β^2 .

Remerciements Je tiens à remercier la Fondation Sciences Mathématiques de Paris qui a financé ma participation au semestre « Singularités » organisé par L. Saint-Raymond, C. Josserand et J. Eggers au Centre Emile Borel, Institut Henri Poincaré.

Références

1. M. SEUL & D. ANDELMAN, *Science*, **267**, 476 (1995).
2. J. W. CAHN & J. E. HILLIARD, *Journal of Chemical Physics*, **28**, 258 (1958).
3. J.S. LANGER, *Annals of Physics*, **65**, 53 (1971).
4. H.E. COOK, *Acta Met.*, **18**, 297 (1970).
5. A.I BUZDIN & V.V. TUGUSHEV, *Sov. Phys. JETP*, **58**, 428 (1983).
6. A. BRAZOVSKII, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **68**, 175 (1975) — *Sov. Phys. JETP*, **41**, 85, (1975).
7. S. VILLAIN-GUILLOT & C. JOSSERAND, *Physical Review E*, **66**, 036308 (2002).
8. D. ANDELMAN, F. BROCHARD & J.-F. JOANNY, *Journal Chemical Physics*, **86**, 3673 (1987).
9. A.I BUZDIN & H. KACHKACHI, *Journal of Chemical Physics*, **86**, 3673(1987).
10. R. R. NETZ, D. ANDELMAN & M. SCHICK, *Physical Review Letters*, **79**, 1058 (1997).
11. K. KAWASAKI, T. OTHA & M. KOHROGUI, *Macromolecules*, **21**, 2973 (1988).
12. Y.OONO & S. PURI, *Physical Review Letters*, **58**, 836 (1987) — Y.OONO & Y. SHIWA, *Modern Physics Letters B*, **1**, 49 (1987).
13. L. LEIBLER, *Macromolecules*, **13**, 1602 (1980).
14. F. LIU & N. GOLDENFELD, *Physics Review A*, **41**, 4805 (1989).