Chapitre 10

Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié des équations apparaissant dans certains modèles de transition de phase. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux cas physiques où le système est régi par des réactions binaires dominées par la perte ou le gain d'une seule particule à la fois (les monomères).
On rencontre dans la littérature deux versions pour ces modèles. Une version à taille discrète représentée par le système de Becker–Döring qui est formé d'une infinité d'équations différentielles ordinaires, et une version à taille continue donnée par les équations de Lifshitz–Slyozov, ces dernières étant constituées d'une équation hyperbolique couplée avec une équation intégrale.

La première partie de ce travail de thèse à consisté en une étude de modélisation. Nous avons montré un certain nombre de différences entre ces deux modèles classiques. Notament, la nature physique des équilibres en détail pour les équations de Lifshitz–Slyozov est radicalement différente du cas du système de Becker–Döring, du fait de leur caractère monodisperse. De plus dans le cas continu la densité totale peut prendre des valeurs arbitraires, on ne peut alors parler ni de densité de saturation ni de transition de phase. Nous avons aussi noté que dans ce cas, et contrairement aux équations de Becker–Döring, la densité ne détermine pas les équilibres en détail de manière unique.

Ces remarques nous ont amené à considérer le développement de Taylor au second ordre dans les équations de Becker–Döring pour les grandes tailles.

Nous avons écrit un nouveau modèle constitué d'une équation parabolique à coefficients non constants pour la cinétique chimique couplée avec une équation intégrale représentant la conservation de la densité totale de particules.

L'intérêt de ce nouveau modèle est que les équilibres en détail fournissent une densité de saturation comparable à celle obtenue pour les équations discrètes de Becker–Döring. De plus, les équilibres en détail sont obtenus dans l'espace des fonctions continues et non plus dans l'espace des mesures. Ce nouveau modèle conserve la notion de densité de saturation, perdue dans le modèle de Lifshitz–Slyozov classique.

Ayant justifié le modèle sur une base physique, la seconde partie de ce travail a consisté à démontrer des résultats généraux d'existence et d'unicité de la solution pour le nouveau modèle continu.
Nous avons montré l'existence de solutions globales en temps pour ce système par une technique de point fixe (Théorème de Schauder) en itérant entre les deux équations.
L'existence et l'unicité pour l'équation parabolique est obtenue par la méthode de Faedo–Galerkin en utilisant des estimations à priori et un principe du maximum satisfaits par la solution.
Des estimations sur les moments de la densité nous ont permi de montrer l'unicité de la solution pour le problème couplé.

Dans la dernière partie, nous avons présenté des résultats numériques pour le système de Becker–Döring confirmant les résultats théoriques, ainsi que l'implémentation numérique pour le système de Lifshitz–Slyozov modifié.

Un certain nombre d'aspects théoriques et numériques méritent d'être développés. En particulier, citons :

1. Le passage rigoureux des équations discrètes de Becker–Döring vers le modèle continu de Lifshitz–Slyozov, ou de Lifshitz–Slyozov modifié, en utilisant un changement d'échelle approprié.
2. L'écriture d'une fonction de Lyapunov en vue de l'étude du comportement asymptotique de la solution du système de Lifshitz–Slyozov modifié.

Ces deux points sont en fait reliés, dans la mesure où l'étude rigoureuse du changement d'échelle permettrait d'éclairer la nature dissipative du système continu (existence ou non d'une entropine, et dans l'affirmative, expression exacte de celle–ci).
Par ailleurs, cela permettrait d'évaluer l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion, ce qui est d'une grande importance pour la simulation numérique.

Annexe A

Démonstration de lemmes

A.1 Le lemme de Cesaro modifié

Lemme A.1.23. *Soit* $(u_n)_{n\in\mathbb{N}}$ *une suite et* $S_n = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} u_i$ *la suite des moyennes, alors* $\underline{\lim}(u_n) \leq \underline{\lim}(S_n) \leq \overline{\lim}(S_n) \leq \overline{\lim}(u_n)$.

Preuve. Soit $\overline{\lim_n}(u_n) = \alpha$ alors $\forall \epsilon \geq 0 \ \exists N \in \mathbb{N} \ / \ n > N \Longrightarrow u_n \leq \alpha + \epsilon/2$.

N étant ainsi fixé, pour $n \geq N$ assez grand on a :

$$S_n = \frac{u_1 + u_2 + \ldots + u_n}{n} = \frac{u_1 + u_2 + \ldots + u_N}{n} + \frac{u_{N+1} + \ldots + u_n}{n}$$
$$\leq \frac{\varepsilon}{2} + \frac{n\left(\alpha + \frac{\varepsilon}{2}\right)}{n} = \alpha + \varepsilon,$$

d'où $\overline{\lim}(S_n) \leq \overline{\lim}(u_n)$
De même on montre que : $\underline{\lim} u_n \leq \underline{\lim} S_n$ □

A.2 Lemme A.2.24

Lemme A.2.24. *Soit* $f \in H^1([0,\infty[)$, *alors* $\|f\|_{L^\infty([0,\infty[)} \leq \|f\|_{L^2([0,\infty[)} + \|\frac{\partial f}{\partial x}\|_{L^2([0,\infty[)}$.

Preuve. On fixe deux réels x, y avec :

$n \leq x \leq y \leq n+1 \quad n \in \mathbb{N}$, donc $|x - y| \leq 1$.

Alors :

$$\begin{aligned}|f(y)| &\leq |f(x)| + |f(y) - f(x)|\\ &\leq |f(x)| + \int_x^y \left|\frac{\partial f}{\partial z}(z)\right| dz\\ &\leq |f(x)| + \left(\int_n^{n+1} \left|\frac{\partial f}{\partial z}(z)\right|^2 dz\right)^{\frac{1}{2}}.\end{aligned}$$

On intègre par rapport à x sur $[n, n+1]$,

$$\begin{aligned}|f(y)| &\leq \int_n^{n+1} |f(x)|\, dx + \left(\int_n^{n+1} \left|\frac{\partial f}{\partial z}(z)\right|^2 dz\right)^{\frac{1}{2}}\\ &\leq \left(\int_n^{n+1} |f(x)|^2\, dx\right)^{\frac{1}{2}} + \left(\int_n^{n+1} \left|\frac{\partial f}{\partial z}(z)\right|^2 dz\right)^{\frac{1}{2}}\\ &\leq \|f\|_{L^2([0,\infty[)} + \|\frac{\partial f}{\partial x}\|_{L^2([0,\infty[)}. \ \square\end{aligned}$$

Bibliographie

[1] M. Aizenman and T. A. Bak. Convergence to equilibrium in a system of reacting polymers. *Commun. Math. Phys.*, 65 :203–230, 1979.

[2] J. M. Ball and J. Carr. Asymptotic behaviour of solutions to the Becker–Döring equations for arbitrary initial data. *Proc. Roy. Soc. Edimburgh*, 108(A) :109–116, 1988.

[3] J. M. Ball and J. Carr. The discrete coagulation–fragmentation equations :existence, uniqueness, and density conservation. *J. Stat. Phys.*, 61(1) :203–234, 1990.

[4] J. M. Ball, J. Carr, and O. Penrose. The Becker–Döring cluster equations : Basic properties and asymptotic behaviour of solutions. *Commun. Math. Phys.*, 104 :657–692, 1986.

[5] R. Becker and W. Döring. Kinetische behandlung der keimbildung in übersättigten Dämpfern. *Ann. Phys. (Leipzig)*, (24) :719–752, 1935.

[6] P. Bénilan and D. Wrzosek. On an infinite system of reaction–diffusion equations. *Adv. Math. Sci. and Appl.*, 7(1) :351–366, 1997.

[7] K. E. Brenan, S. L. Campbell, and L. R. Petzold. *Numerical solution of initial value problems in diffential–algebraic equations. Unabridged, corr. republ.* SIAM, 1996. Calssics in Applied Mathematics.

[8] J. J. Burton. Nucleation theory of statistical mecanics, part A : Equilibrium techniques. *Plenum.*, pages 195–234, 1977.

[9] J. Carr and F. P. da Costa. Instantaneous gelation in coagulation dynamics. *Z. Angew. Math. Phys.*, 43(6) :974–983, 1992.

[10] J. Carr, D. B. Duncan, and C. H. Walshaw. Numerical approximation of a metastable system. *IMA J. Numer. Anal.*, 15(4) :505–521, 1995.

[11] J. Carr and R. L. Pego. Invariant manifolds for metastable patterns in $u_t = \varepsilon^2 u_{xx} - f(u)$. *Proc.Roy.Soc.Edin*, 116A :133–160, 1992.

[12] J. F. Collet and T. Goudon. On solutions of the lifshitz–slyozov model. *To appear.*

[13] J.-F. Collet and F. Poupaud. Asymptotic behaviour of solutions to the diffusive fragmentation–coagulation system. *To appear in Physica D.*

[14] J.-F. Collet and F. Poupaud. Existence of solutions to coagulation–fragmentation systems with diffusion. *Transport Theory and Statistical Physics*, 25(3–5) :503–513, 1996.

[15] M. Cournil. Germination–solides divisés : De la physico–chimie au genie des procédés. 1, 1996. Ecole de printemps : 28–31 Mai 1996.

[16] M. Cournil and P. Gohar. Thermodynamic model of supersatured liquid solutions : Application to the homogeneous nucleation of potassium sulfate. *Journal of Colloid and Interface Science.*, 132 :188–199, 1989.

[17] D. B. Dadyburjor and E. Ruckenstein. Kinetics of ostwald ripening. *Journal of Crystal Growth*, 40 :279–290, 1977.

[18] D. B. Dadyburjor and E. Ruckenstein. Mechanisms of aging of supported metal catal catalysts. *Journal of Catalysis*, 48 :73–86, 1977.

[19] R. Dautray and J. L. Lions. Analyse mathemathique et calcul numerique. evolution : Semi–groupe, variationnel. *Masson*, 8, 1984–1985.

[20] R. Drake. Topics in current aerosol research. *International reviews in aerosol physics and chemistery.*, 2, 1972.

[21] P. B. Dubovskii and P. B. Stewart. Approach to equilibrium for the coagulation–fragmentation equation via a lyapunov functional. *Math. Methods Appl. Sci.*, 19(3) :171–185, 1996.

[22] P. B. Dubovskii and P. B. Stewart. Existence, uniqueness and mass conservation for the coagulation–fragmentation equation. *Math. Methods Appl. Sci.*, 19(7) :571–591, 1996.

[23] P. B. Dubovskii and P. B. Stewart. Trend to equilibrium for the coagulation–fragmentation equation. *Math. Methods Appl. Sci.*, 19(10) :761–772, 1996.

[24] S.-K. Friedlander. On the particule size spectrum of a condensing vapour. *Phys. Fluids.*, 3 :693–696, 1960.

[25] Y. Gabellini and J.-L Meunier. Gel, self–similarity and universality in discrete smoluchowski equation with finite mass. *J. Phys. A, Math. Gen.*, 25(13) :3683–3700, 1992.

[26] S. Hariz and J. F. Collet. A modified version of the lifshitz–slyozov model. *Applied Mathematics Letters.*, 12 :81–85, 1999.

[27] Y. Jiang. Instantaneous gelation in the generalized smoluchowski coagulation equation. *J. Phys. A, Math. Gen.*, 29(24) :7893–7901, 1996.

[28] J. D. Lambert. *Numerical methods for ordinary differential systems.* John Wiley and Sons, 1991.

[29] Ph. Laurençot and D. Wrzosek. The Becker–Döring model with diffusion. II. long time behaviour. *To appear.*

[30] Ph. Laurençot and D. Wrzosek. The Becker–Döring model with diffusion. I : Basic properties of solutions. *Colloq. Math.*, 75(2) :245–269, 1998.

[31] Ph. Laurençot and D. Wrzosek. Fragmentation–Diffusion model. existence of solutions and their asymptotic behaviour. *Proc. R. Soc. Edinb., Sect. A., Math.*, 128(4) :759–774, 1998.

[32] I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov. The kinetics of precipitation from supersatured solid solutions. *J. Phys. Chem. Solids Pergamon Press*, 19(1/2) :35–50, 1961.

[33] Z. Melzak. A scalar transport equation. *Trans. Am. Math. Soc.*, 85 :547–560, 1957.

[34] O. Penrose. Metastable states for the becker–döring cluster equations. *Commun.Math.Phys.*, 124 :515–541, 1989.

[35] O. Penrose. The Becker–Döring equations at large times and their connection with the LSW theory of coarsening. *Journal of statistical physics.*, 89 :305–320, 1997.

[36] O. Penrose and A. Buhagiar. Kinetics of nucleation in a lattice gas model : Microscopic theory and simulation compared. *Journal of Statistical Physics.*, 30 :219–241, 1983.

[37] O. Penrose, J. Lebowitz, J. Marro, M. Kalos, and J. Tobochnik. Kinetics of a first–order phase transition : Computer simulation and theory. *Journal of Statistical Physics.*, 34(3/4) :399–426, 1984.

[38] O. Penrose, J. L. Lebowitz, J. Marro, M. H. Kalos, and A. Sur. Growth of clusters in a first–order phase transition. *Plenum Publishing Corporation.*, 1978.

[39] H. Saint-Raymond. Etude de l'agglomération par turbidimétrie de poudres d'alumine en milieu liquide. *Thèse*, Décembre 1995. Saint–Etienne.

[40] M. Slemrod. Trend to equilibrium in the Becker–Döring equations. *Nonlinearity*, 2 :429–443, 1989.

[41] M. Slemrod. Coagulation–diffusion systems : derivation and existence of solutions for the diffuse interface structure equation. *Physica*, 46(D) :351–366, 1990.

[42] M. Von Smoluchowski. Versuch einer mathematischen theorie der kolloiden. *Z. Phys. Chem.*, 92 :129–168, 1917.

[43] J.-L. Spouge. An existence theorem for the discrete coagulation–fragmentation equations. *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.*, 96 :351–357, 1984.

[44] R. Temam. Infinite dimensional dynamical systems in mechanics and physics. *Springer–Verlag.*

[45] S. Temkin. Gas dynamic agglomeration of aerosols. I : Acoustic waves. *Phys. Fluids*, 6(7) :2294–2303, 1994.

[46] C. Wagner. *Z. Elektrochem.*, 65 :581–591, 1961.

[47] D. Wrzosek. Existence of solutions for the discete coagulation–fragmentation model with diffusion. *Topol. Methods Nonlinear Anal.*, 9(2) :279–296, 1997.

[48] R.-M. Ziff and G. Stell. Kinetics of polymer gelation. *J. Chem. Phys.*, 73 :3492–3499, 1980.

[15] M

[16

ith

Résumé.

Ce travail de thèse consiste en l'étude des équations apparaissant dans certains modèles de transition de phase.
Il existe deux versions pour ces modèles. Une version à taille discrète représentée par le système de Becker–Döring. Il est constitué d'une infinité d'équations différentielles ordinaires et est basé sur l'application de la loi d'action de masse à des réactions binaires dominées par le gain ou la perte d'une seule particule à la fois.
Une version à taille continue représentée par les équations de Lifshitz–Slyozov, constituées d'une équation hyperbolique couplée avec une équation intégrale.

Nous avons écrit une nouvelle version continue : les équations de Lifshitz–Slyozov modifiées. Elles sont constituées d'une équation de type parabolique à coefficients non constants couplée avec une équation intégrale. L'intérêt de ce nouveau modèle est que, contrairement au modèle classique de Lifshitz–Slyozov, les équilibres en détails fournissent une densité de saturation comparable à celle obtenue pour les équations discrètes de Becker–Döring. De plus, comme dans le cas discret et contrairement au cas de Lifshitz–Slyozov classique, les équilibres en détail obtenus n'ont pas un caractère monodisperse. Ce nouveau modèle conserve la notion de densité de saturation, perdue dans le modèle de Lifshitz–Slyozov classique.

Nous avons montré l'existence de solutions globales en temps pour ce nouveau modèle par une technique de point fixe (Théorème de Schauder). L'existence et l'unicité de la solution pour l'équation parabolique est obtenue par la méthode de Faedo–Galerkin en utilisant des estimations à priori et un principe du maximum satisfait par la solution. Des estimations sur les moments de la densité en taille nous ont permis de montrer l'unicité de la solution pour le problème couplé.

Dans la dernière partie nous avons présenté des résultats numériques pour le modèle de Becker–Döring et celui de Lifshitz–Slyozov modifié. Ces deux modèles coïncident pour les grandes tailles de système et les temps grands.

Mots clefs : Transitions de phase, système de Becker–Döring, système de Lifshitz–Slyozov, équations paraboliques, point fixe, schémas aux différences finies.

Abstract.

This phD thesis consists of the study of the equations which appear in some phase transition models. There are two versions of the model. One model with discrete size, is represented by the Becker–Döring system and constitutes an infinite system of ordinary differential equations based on the application of the mass action law to binary reactions dominated by the gain or the loss of one particule at each time. A version with continuous size is represented by the Lifshitz–Slyozov equations, and consists of an hyperbolic equation coupled to an integral equation.

We proposed a modification in the classical Lifshitz–Slyozov model. This system consists of a parabolic equation with non constant coefficients coupled to an integral equation (density conservation).
The interest in this new model is that contrary to the classical continuous one, the detailed balance equilibria (stationary solutions for which the chemical reactions are at equilibrium) gives a density of saturation comparable to the one derived from the Becker–Döring system. Also, the detailed balance equilibria are a continuous analog of those of the Becker–Döring system. The new model conserves the notion of density saturation, which is lost in the classical Lifshitz–Slyozov model.

We proves the existence of time global solutions for the new model, using a fixed point technique (the Schauder theorem) by iterating between the two equations. The existence and uniqueness of solution for the parabolic equation is shown by the Faedo–Galerkin method, using energy estimates and a maximum principle satisfied by the solution.
The uniqueness of the solution for the coupled problem is given by using estimates of the solution moments.

In the last step we present numerical results for the Becker–Döring and the Lifshitz–Slyozov systems. This two models are analogous for large sizes of the system and long times.

Key words : phase transitions, Becker–Döring system, Lifshitz–Slyozov system, parabolic equations, fixed point, finite difference schemes.