

Diss. ETH No. 14256

REDUCED DESCRIPTION OF
KINETIC MODELS
OF POLYMER DYNAMICS

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
ZÜRICH

for the degree of
DOCTOR OF NATURAL SCIENCES

presented by
PATRICK ILG
Dipl. Phys. Uni-Göttingen
born October 28, 1970
citizen of Kempten, Deutschland

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. H. C. Öttinger, examiner
Prof. Dr. W. Muschik, co-examiner
Dr. I. V. Karlin, co-examiner

2001

Summary

Understanding the macroscopic behavior of a physical system from an underlying microscopic model is the major concern of statistical physics. While microscopic models contain a wealth of information, in general only very few so-called macroscopic variables are of interest for the macroscopic behavior. Therefore, a closed description of the system in terms only of the macroscopic variables is very desirable, especially since solutions to the microscopic model often require very time-consuming numerical simulations. An important method to accomplish this goal is the so-called *reduced description*, that aims at deriving a macroscopic description from a given microscopic model.

The microscopic model itself may be described on an atomistic level or, as done in the present work, on the level of *kinetic theory*. Kinetic theory provides a convenient starting point for the reduced description since it circumvents the delicate issue of introducing irreversibility and dissipation into the reversible and conservative equations of atomistic models.

The problem of deriving macroscopic equations from kinetic theory is encountered frequently in statistical physics. In general, this derivation cannot be done rigorously due to the so-called ‘closure problem’, i.e. the equations for the macroscopic variables derived from kinetic theory are in general unclosed. To overcome this difficulty, several ‘closure approximations’ have been suggested in the literature. It is well-known that closure approximations may influence the physical behavior severely and sometimes even ruin basic properties of the system. The reduced description offers a promising approach to this problem since it establishes a macroscopic description of the system and not only provides closures for the macroscopic equations.

In the present work, a general approach to reduced description is proposed that makes use of the so-called GENERIC framework of non-equilibrium thermodynamics proposed recently [Ött99a, GÖ97, ÖG97] and the so-called method of invariant manifold proposed in [GK94].

The GENERIC framework ensures a thermodynamically admissible implementation of the approximations involved in the reduced description while the method of invariant manifold provides a measure of the accuracy of these approximations. A convenient choice for the approximation involved in the reduced description is the so-called Quasi-Equilibrium Approximation (QEA) or maximum entropy principle.

The present work demonstrates that the approach to reduced description proposed here can be applied successfully to kinetic models and combines the advantages of a thermodynamically consistent formulation with a measure of the accuracy of the reduced description. This approach to reduced description is illustrated for the derivation of constitutive equations from *polymer kinetic theory*. Several new results are obtained.

- The exact invariant manifold of a certain class of kinetic models of polymer dynamics is identified and found to correspond to the exact solution to these models.
- It is shown analytically that this invariant manifold might become unstable in the presence of strong flows.
- The instability is also observed in numerical simulations of wall turbulent flows of polymer solutions.
- The exact spectrum of relaxation times is obtained for a specific finitely extensible kinetic model of polymer dynamics.
- It is demonstrated for a specific example that the list of macroscopic variables needs to be extended in the presence of strong flows.
- The general form of so-called conformation tensor models of dilute polymer solutions is derived from kinetic theory, both for flexible and for rodlike polymers.
- A direct approach to the macroscopic dynamics of liquid-crystalline polymers using the Onsager excluded volume potential is presented.

In addition to these results, new methods are proposed how the macroscopic equations derived within this approach can be integrated numerically. Different strategies are proposed and demonstrated for model

systems. Finally, a hybridization of microscopic and macroscopic simulations is presented that recognizes the onset and breakdown of the macroscopic description.

Zusammenfassung

Ein wichtiges Ziel der statistischen Physik ist es, das makroskopische Verhalten eines physikalischen Systems zu verstehen, indem von einem mikroskopischen Modell des Systems ausgegangen wird. Während mikroskopische Modelle eine Fülle von Informationen enthalten, sind für das makroskopische Verhalten meistens nur sehr wenige sogenannte makroskopische Variablen von Interesse. Deshalb ist eine abgeschlossene Beschreibung des Systems ausschliesslich durch die makroskopischen Variablen sehr wünschenswert; dies umso mehr, weil oft sehr zeitaufwendige numerische Simulationen nötig sind, um die mikroskopischen Modelle zu lösen. Eine wichtige Methode um dieses Ziel zu erreichen ist die *reduzierte Beschreibung*. Mit ihrer Hilfe wird versucht, eine makroskopische Beschreibung aus einem vorgegebenen mikroskopischen Modell abzuleiten.

Das mikroskopische Modell kann auf einem atomistischen Niveau oder, wie in der vorliegenden Arbeit, auf dem Niveau der *kinetischen Theorie* beschrieben werden. Die kinetische Theorie bietet einen geeigneten Ausgangspunkt für die reduzierte Beschreibung, da sie die Schwierigkeit umgeht, Irreversibilität und Dissipation in die reversiblen und konservativen Gleichungen der atomistischen Modelle einzuführen.

Das Problem, makroskopische Gleichungen aus der kinetischen Theorie herzuleiten, wird in der statistischen Physik häufig angetroffen. Aufgrund des sogenannten ‘closure problems’ kann diese Herleitung im allgemeinen nicht streng durchgeführt werden, d.h. die aus der kinetischen Theorie hergeleiteten Gleichungen für die makroskopischen Variablen sind im allgemeinen nicht abgeschlossen. Um geschlossene Gleichungen zu erhalten, wurden in der Literatur mehrere ‘closure approximations’ vorgeschlagen. Es ist wohlbekannt, dass ‘closure approximations’ das physikalische Verhalten stark beeinflussen und manchmal sogar grundlegende Eigenschaften des Systems ruinieren können. Die reduzierte Beschreibung bietet einen vielversprechenden Zugang zu dieser Problematik, da sie eine makroskopische Beschreibung des Systems und

nicht nur abgeschlossene makroskopische Gleichungen liefert.

In der vorliegenden Arbeit wird ein allgemeiner Zugang zu der reduzierten Beschreibung vorgeschlagen, der sowohl den neulich entwickelten, sogenannten GENERIC Formalismus der Nichtgleichgewichts-Thermodynamik berücksichtigt [Ött99a, GÖ97, ÖG97], als auch die in [GK94] vorgestellte sogenannten Methode der invarianten Mannigfaltigkeiten benutzt. Der GENERIC Formalismus stellt sicher, dass die mit der reduzierten Beschreibung verbundenen Näherungen im Einklang mit der Thermodynamik stehen und die Methode der invarianten Mannigfaltigkeiten bietet ein Mass für die Genauigkeit dieser Näherungen. Eine geeignete Wahl für die Näherungen in der reduzierten Beschreibung ist die sogenannte Quasi-Gleichgewichts Näherung (QEA), auch Maximum Entropie Prinzip genannt.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass der hier vorgeschlagene Zugang zu der reduzierten Beschreibung erfolgreich auf kinetische Modelle angewandt werden kann. Gleichzeitig wird gezeigt, dass dieser Zugang die Vorteile einer thermodynamisch konsistenten Formulierung verbindet mit einem Mass für die Genauigkeit der reduzierten Beschreibung. Veranschaulicht wird dieser Zugang zu der reduzierten Beschreibung an der Herleitung konstitutiver Gleichungen aus der *kinetischen Theorie der Polymere*. Mehrere neue Resultate werden erzielt:

- Die exakte invariante Mannigfaltigkeit einer bestimmten Klasse von kinetischen Modellen der Dynamik von Polymeren wird identifiziert. Sie entspricht der exakten Lösung dieser Modelle.
- Diese invariante Mannigfaltigkeit kann in Gegenwart starker Strömungen instabil werden, was analytisch gezeigt wird.
- Die Instabilität wird auch in numerischen Simulationen turbulenter Strömungen von Polymerlösungen beobachtet.
- Das exakte Spektrum der Relaxationszeiten eines spezifischen kinetischen Modells der Polymerdynamik, das die endliche Dehnbarkeit der Polymere berücksichtigt, wird berechnet.
- An einem konkreten Beispiel wird gezeigt, dass die Liste der makroskopischen Variablen in Gegenwart starker Strömungen erweitert werden muss.
- Die allgemeine Form sogenannter Konformationstensor-Modelle verdünnter Lösungen flexibler und steifer Polymere wird aus der kinetischen Theorie abgeleitet.

- Ein direkter Zugang zur makroskopischen Dynamik flüssig–kristalliner Polymere wird vorgeschlagen, der das Onsager Potential des ausgeschlossenen Volumens beinhaltet.

Neben diesen Ergebnissen werden auch neue Methoden vorgeschlagen, wie die hier abgeleiteten makroskopischen Gleichungen numerisch integriert werden können. Dazu werden verschiedene Strategien entwickelt auf Modellsysteme angewandt. Schliesslich wird eine Verbindung von mikroskopischen und makroskopischen Simulationen vorgeschlagen, die das Einsetzen und den Zusammenbruch der makroskopischen Beschreibung erfasst.