

Bridging scales in complex fluids out of equilibrium

Doctoral Thesis

Author(s):

Jelić, Asja

Publication date:

2009

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005782035>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Diss. ETH No. 18216

BRIDGING SCALES IN COMPLEX FLUIDS OUT OF EQUILIBRIUM

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH
(ETH ZURICH)

for the degree of
DOCTOR OF SCIENCES

presented by

ASJA JELIĆ

Dipl. Phys. University of Belgrade
born October 11, 1978 in Belgrade, Serbia
citizen of Serbia

Accepted on the recommendation of
Prof. Dr. H.C. Öttinger, examiner
PD Dr. P. Ilg, co-examiner
Prof. Dr. P. Español, co-examiner

January, 2009

SUMMARY

The problem of coarse graining in terms of bridging time and length scales between microscopic and macroscopic levels of description is a crucial issue in the physics of complex fluids, like polymer melts, colloids, liquid crystals and emulsions, out of equilibrium. Due to the additional complexity on the mesoscopic scale arising from their internal structure, the goal of connecting different levels of description in these systems is of fundamental physical, as well as biological and technological importance. In the present work, this problem is approached by considering the phase separation of binary fluid mixtures subjected to a shear flow.

Phase separation of a binary fluid after a quench from the disorder phase and in particular the effects of a shear flow on the deformation and kinetics of domain growth are challenging and technologically important topics. Due to the presence of a complex interface and its motions through the coagulation, rupture and deformation of domains, one can identify several length and time scales associated with different theoretical approaches and simulation methods. The standard mesoscopic model which describes this system in terms of the order parameter, with a free energy functional of the Ginzburg-Landau form, is based on the formulations of Cahn and Hilliard. On the other hand, for understanding the rheological properties of binary mixtures, like polymer blends, under shear flow, the model of Doi and Ohta is commonly used. This phenomenological model suggests that the details of the morphology are not needed, rather, it is the information on the average amount of interfacial area and its orientation that is kept. However, to specify the time evolution of the relevant variables at the Doi-Ohta level, the assumptions on the interface relaxation due to interfacial tension and the empirical relaxation times must be specified. These depend on the underlying dynamics of the morphology and therefore can be obtained from the more detailed model.

The goal of this thesis is to establish a systematic, thermodynamically guided method which establishes the coarse-grained Doi-Ohta model of a phase separating binary fluid from the more detailed Cahn-Hilliard model, in the region where the considered system can be described with both approaches. To connect these two different levels of description, the General Equation for the Non-Equilibrium Reversible-Irreversible Coupling (GENERIC) framework is used. This approach allows to specify the mathematical structure which should be left invariant in the coarse-graining procedure and hence assures thermodynamically consistent results. The method is based on the idea that there is a clear separation of time scales and that the fast variables can be eliminated from the equations for the slow variables by means of a projection-operator technique.

In this thesis, a systematic coarse-graining procedure is first illustrated for the example of electromagnetic fields. The relation between microscopic fluctuations and dissipative effects in electromagnetism on the slow macroscopic scales is studied. The main conclusion is that there are additional dissipative effects of rather different origin than the Ohmic effects. These new irreversible terms on the slower time scale are obtained from a generalized fluctuation-dissipation theorem, in terms of a Green-Kubo type formula.

For a binary fluid mixture under flow, the following results are obtained. The Cahn-Hilliard model of spinodal decomposition is first expressed in the GENERIC structure from which the coarse-grained description is derived. The crucial step in this procedure is to identify the relevant coarse-grained variables and find the appropriate mapping which expresses them in terms of the more microscopic variables. In order to capture the physics of the Doi-Ohta level, the present work introduces the interfacial width as an additional variable at that level. Only in this way it was possible to account for the stretching of the interface under flow and derive analytically the convective behavior of the relevant coarse-grained variables, which in the long wavelength limit recovers the already established phenomenological Doi-Ohta model. In addition, the expression for the interfacial tension in terms of the Cahn-Hilliard parameters follows as the direct result of the developed systematic coarse-graining procedure. Finally, by analyzing the numerical results for the coarse-grained variables obtained from the simulations on the Cahn-Hilliard level, it is discussed that no new dissipation is generated in the performed coarse-graining procedure. Rather, dissipative effects are of the same origin as in the Cahn-Hilliard model, at which they arise from the reversible microscopic description. The way to connect the interface relaxation parameters of the Doi-Ohta model and the underlying morphology dynamics simulated at the Cahn-Hilliard level is established.

ZUSAMMENFASSUNG

Wie Zeit- und Längenskalen zwischen mikroskopischer und makroskopischer Beschreibungsebene überbrückt werden können ist ein zentrales Thema der Physik komplexer Fluide fernab vom Gleichgewicht, wie z.B. Polymerschmelzen, Kolloide, Flüssigkristalle und Emulsionen. Durch die zusätzliche Komplexität auf der mesoskopischen Beschreibungsebene, die von der internen Struktur dieser Fluide herrührt, ist das Ziel, die verschiedenen Beschreibungsebenen dieser Systeme zu verbinden von fundamentalem Interesse sowohl für die Physik, als auch für die Biologie und technische Anwendungen. In der vorliegenden Arbeit wird dieses Problem anhand der Phasenseparation binärer Flüssigkeiten in Scherströmung untersucht.

Die Phasenseparation binärer Flüssigkeiten in Folge einer schnellen Abkühlung der ungeordneten Phase und insbesondere der Effekt einer Scherströmung auf die Deformation und die Kinetik des Domänenwachstums stellen eine auch technologisch wichtige Herausforderung dar. Komplexe Grenzschichten und deren Bewegung durch Koagulation, Auseinanderbrechen und Deformation zeigen mehrere Zeit- und Längenskalen, die mit verschiedenen theoretischen und numerischen Methoden behandelt werden können. Solche Systeme werden meist auf einer mesoskopischen Ebene mit Hilfe eines Ordnungsparameters und einem freien Energiefunktional in der Ginzburg-Landau Form beschrieben, wie es ursprünglich von Cahn und Hilliard formuliert wurde. Andererseits wird häufig zur Beschreibung der rheologischen Eigenschaften binärer Mischungen, wie z.B. Polymergemische unter Scherströmungen, das Modell von Doi und Ohta benutzt. Dieses phänomenologische Modell nimmt an, dass die Details der Morphologie unwichtig sind und nur Information über Mittelwerte von Grösse und Orientierung der Grenzfläche benötigt wird. Jedoch müssen für die Zeitentwicklung dieses Modells Annahmen über die Relaxation der Grenzfläche durch die Oberflächenspannung getroffen und empirische Relaxationszeiten eingeführt werden. Diese hängen von der zugrunde liegenden Dynamik der Morphologie ab und können daher mit Hilfe eines detaillierteren Modells bestimmt werden.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, eine systematische Methode zu etablieren, die, geleitet von den Prinzipien der Thermodynamik, das vergrößerte Doi-Ohta Modell einer binären Flüssigkeit ausgehend vom detaillierteren Cahn-Hilliard Modell in dem Regime etabliert, in dem das System mit beiden Modellen beschrieben werden kann. Um diese beiden Beschreibungsebenen zu verbinden wird der “General Equation for the Non-Equilibrium Reversible-Irreversible Coupling (GENERIC)”-Zugang benutzt. Dieser Zugang bestimmt die mathematische Struktur, die von der Vergrößerungsprozedur respektiert werden sollte, und somit die thermodynamische Konsistenz garantiert. Dieser Methode liegt die Idee der Zeitskalen-

trennung zugrunde und dass die schnellen Variablen in den Gleichungen für die langsamen Variablen mit Hilfe des Projektionsoperator-Formalismus eliminiert werden können.

In dieser Doktorarbeit wird eine systematische Vergrößerungsprozedur zuerst am Beispiel der elektromagnetischen Felder illustriert. Dabei wird die Beziehung zwischen mikroskopischen Fluktuationen und dissipativen Effekten in der Elektrodynamik auf langsamen, makroskopischen Skalen untersucht. Das zentrale Ergebnis dabei ist, dass zusätzliche dissipative Effekte auftreten, die grundsätzlich anderer Natur sind als die Ohmschen Effekte. Diese neuen, irreversiblen Terme auf der makroskopischen Skala folgen aufgrund eines verallgemeinerten Fluktuations-Dissipations-Theorems mit Hilfe von Green-Kubo Formeln.

Für eine binäre Flüssigkeit in Strömung wurden die folgenden Ergebnisse erzielt. Das Cahn-Hilliard Modell der spinodalen Entmischung wird zuerst im Rahmen der GENERIC-Struktur ausgedrückt, von der aus die vergrößerte Beschreibung abgeleitet wird. Der entscheidende Schritt dieser Prozedur ist die Identifizierung der relevanten vergrößerten Variablen und deren Darstellung mit Hilfe verfeinerter Variablen. Um die Physik auf der Doi-Ohta Beschreibungsebene zu erfassen, wird die Dicke der Grenzfläche als zusätzliche Variable eingeführt. Nur so war es möglich, die Streckung der Grenzfläche in Strömung zu berücksichtigen und analytisch das konvektive Verhalten der relevanten, vergrößerten Variablen zu bestimmen, das im Grenzfall langer Wellenlängen das bekannte Doi-Ohta Modell reproduziert. Als direktes Ergebnis der systematischen Vergrößerungsprozedur erhält man den Ausdruck der Oberflächenspannung durch Parameter des Cahn-Hilliard Modells. Schliesslich werden numerische Ergebnisse der vergrößerten Variablen aus Simulationen des Cahn-Hilliard Modells analysiert und diskutiert, dass keine zusätzliche Dissipation durch die Vergrößerungsprozedur erzeugt wird. Stattdessen haben die dissipativen Effekte denselben Ursprung wie im Cahn-Hilliard Modell, bei welchem sie aus der zugrundeliegenden, reversiblen mikroskopischen Dynamik resultieren. Die Art die Relaxationsparameter des Doi-Ohta Modells und die zugrundeliegende Dynamik der Morphologie, die auf der Cahn-Hilliard Ebene simuliert wird, zu verknüpfen ist somit etabliert.