

Han Slot

Department of Mathematics and Computer Science
 Technische Universiteit Eindhoven
 P.O. Box 513
 5600 MB Eindhoven
 j.j.m.slot@tue.nl

Oratie: Han Slot, Technische Universiteit Eindhoven, 18 januari 2008

Tussen Strengheid

Reologie is het vakgebied dat de stroming van vloeistoffen bestudeert die zich anders gedragen dan water. Het vindt belangrijke toepassingen in de geneeskunde, biologie en polymeertechnologie en bij de constructie van apparaten die op een of andere manier met vloeistoffen werken. Bijvoorbeeld: kennis van de viscositeit is essentieel bij het ontwerpen van een inktjetprinter. Han Slot, wis- en natuurkundige, die vijftien jaar lang bij DSM Research heeft gewerkt op het gebied van polymere materiaalkunde werd in 1999 benoemd tot hoogleraar in de toegepaste reologie van heterogene materialen aan de Universiteit van Twente. Per 1 september 2005 is hij benoemd tot hoogleraar in de mathematische reologie aan de faculteit van wiskunde en informatica van de Technische Universiteit Eindhoven. Op 18 januari 2008 sprak hij onderstaande oratie uit.

Op 20 september 2001 hield ik mijn intreedrede aan de Universiteit Twente. Degenen die daarbij aanwezig waren, weten wellicht de titel nog: 'Alles stroomt, maar hoe?' Net als vandaag ging die intreedrede over reologie, het deelgebied van de natuurkunde dat zich bezighoudt met de bestudering van het vervormings- en stromingsgedrag van materialen. Maar er is wel een verschil tussen mijn rede in 2001 en mijn rede vandaag: ik wil mij nu specifiek richten op de relatie tussen wiskunde en reologie. Tenslotte aanvaardde ik in 2001 een leeropdracht binnen de faculteit Technische Natuurkunde en nu een binnen de faculteit Wiskunde en Informatica. De titel van mijn voordracht, 'tussen strengheid

en stroperigheid', refereert aan mathematische reologie, mijn leeropdracht. Een vakgebied dat zich tussen de wiskunde (strengheid) en reologie (stroperigheid) in bevindt. Maar wat is mathematische reologie eigenlijk? Om deze vraag te beantwoorden, wil ik u eerst iets vertellen over reologie. Ook zal ik u het een en ander vertellen over wiskunde en in het bijzonder over de relatie van wiskunde tot natuurkunde. Er komen daarbij ook enkele wiskundige formules over het voetlicht. Er wordt wel eens gezegd dat je met iedere wiskundige formule die je toont in een lezing, de helft van je publiek verliest. Maar dat is natuurlijk een fabeltje, en gaat zeker niet op voor het gezelschap dat vandaag hier aanwezig is! Wat ik

belangrijk vind is dat ik u deelgenoot kan maken van het fascinerende vakgebied waarin ik werkzaam ben en u kan laten zien wat mij motiveert in deze leeropdracht.

Reologie

Het Nederlandse woord reologie (zonder h na de r) is de vertaling van het Engelse woord rheology (met een h na de r) dat terug te voeren is op de Griekse woorden voor stromen, rheoo ($\rho\acute{\epsilon}\omega$) en leer of wetenschap, logos ($\lambda\acute{o}\gamma\omicron\varsigma$). Het betekent dus letterlijk stromingsleer. Onder stromen wordt hier (onomkeerbaar) vervormen in de tijd verstaan. Het woord rheology is echter nog geen tachtig jaar oud. Het werd in 1929 bedacht en ingevoerd door Professor Eugene Bingham van Lafayette College in Easton, Pennsylvania in de Verenigde Staten. Bingham's officiële definitie, die nog steeds gehanteerd wordt door het respectabele American Institute of Physics, luidde: 'the science of deformation and flow of matter'. Het is niet zo dat er voor 1929 geen vorm van reologie bestond. Al eeuwen vonden er activiteiten op dit gebied plaats en verwijzingen hiernaar zijn al terug te vinden in de vroegste geschiedenis van beschavingen zo-



Han Slot

foto: Rob Stork

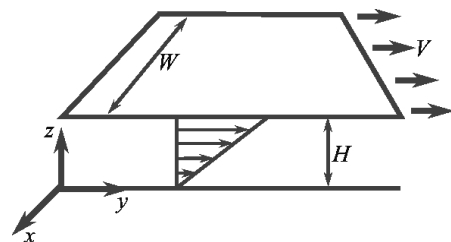
en Stroperigheid

als die van de Sumeriërs, Egyptenaren, en Chinezen. Wel kun je zeggen dat er vanaf 1929 systematisch onderzoek op het gebied van reologie plaatsvindt. Eveneens in 1929 werd de eerste beroepsvereniging van reologen opgericht, the (American) Society of Rheology, die als motto het bekende aforisme *panta rhei* (*παντα ῥεῖ*) alles stroomt, voert van de griekse filosoof Herakleitos (540–475 AD). Ook zag in dat zelfde jaar het eerste tijdschrift dat volledig op reologie gericht was, het *Journal of Rheology*, het levenslicht. De definitie die Bingham aan reologie gaf spreekt over vervormings- en stromingsgedrag van materie (*matter*). Strikt genomen is dat een nogal ruime definitie. Persoonlijk ken ik geen reologen die exotische materie zoals quark-gluon plasma's, Bose-Einstein condensaten of donkere materie bestuderen. Meer realistisch is het daarom om te spreken van, zoals ik het in de inleiding al formuleerde, vervormings- en stromingsgedrag van materialen. Volgens Wikipedia is een materiaal een natuurlijke of kunstmatig geproduceerde stof die bestemd is om verwerkt te worden tot bruikbare producten. Het belang en nut van reologie zit hem in de woorden 'verwerkt te worden tot

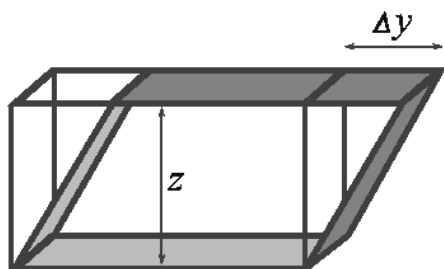
bruikbare producten'. Verwerken van een materiaal impliceert vrijwel altijd vervormen of stromen van een materiaal. De reden waarom de systematische studie van reologie betrekkelijk jong is, houdt verband met de woorden 'materiaal als zijnde een kunstmatig geproduceerde stof'. Nog geen kwart eeuw voordat Bingham het woord *rheology* bedacht, was met de introductie van bakeliet door de Belgisch-Amerikaanse uitvinder Leo Baekeland het kunststoftijdperk aangebroken. Het is vooral de enorme groei sinds die tijd in het wereldwijde gebruik van kunststoffen geweest, die ervoor gezorgd heeft dat reologie zich als wetenschap heeft weten te ontwikkelen.

Reologie is als deel van de natuurkunde op de eerste plaats een empirische wetenschap, het experiment staat centraal. Niettemin is theorieontwikkeling erg belangrijk in de reologie en hebben we de afgelopen twintig jaar een sterke groei van de numerieke reologie gezien. In de numerieke reologie worden reologische problemen bestudeerd met behulp van computersimulatiemethoden. In tegenstelling tot andere delen van de natuurkunde kent reologie een multidisciplinaire aanhang.

Het is verrassend te zien hoeveel reologie er wereldwijd in de industrie en in de academische wereld bestudeerd wordt door wetenschappers en ingenieurs die oorspronkelijk niet als natuurkundige zijn opgeleid. Veel reologen hebben een chemisch-technologische, werktuigbouwkundige of fysisch-chemische achtergrond. Zo vindt er hier aan de Technische Universiteit Eindhoven veel reologisch onderzoek plaats in de Materials Technology groep van Han Meijer binnen de faculteit Werktuigbouwkunde. Daarnaast werken er ook relatief veel wiskundigen aan reologische problemen, althans buiten Nederland.



Figuur 1 Viscositeit: de bovenste plaat beweegt met constante snelheid ten opzichte van de onderste. Er ontstaat afschuifstroming en de vloeistof oefent een constante kracht uit op de bovenste plaat. De viscositeit is gegeven door de verhouding van afschuifspanning en afschuifsneldheid.



Figuur 2 Een vaste stof ingeklemd tussen parallelle platen zal onder invloed van een niet al te grote afschuifkracht op de bovenste plaat een vervorming (afschuiving, hoekverdraaiing) vertonen die rechtsevenredig is met de opgelegde afschuifspanning.

Het woord stroperigheid uit de titel refereert in het gewone spraakgebruik aan één van de belangrijkste reologische eigenschappen van een vloeistof, namelijk haar viscositeit. Viscositeit is een maat voor de inwendige wrijving die in een stromend materiaal optreedt. Dit is misschien het beste te illustreren aan de hand van een stationaire afschuifstroming tussen twee parallelle platen (Figuur 1). In een dergelijke afschuifstroming bewegen individuele vloeistoflagen ten opzichte van elkaar. Deze stroming kan gegenereerd worden door de bovenste plaat met een constante snelheid evenwijdig te laten bewegen ten opzichte van de onderste plaat. Hierbij zal de vloeistof een constante kracht op de bovenste plaat uitoefenen. De viscositeit, of preciezer de afschuifviscositeit, wordt dan gegeven door de verhouding van de afschuifspanning en de afschuifsnellheid. De afschuifspanning is de resulterende kracht per eenheid van plaatoppervlak en de afschuifsnellheid is het onderlinge snelheidsverschil van de platen gedeeld door de afstand tussen de platen. Een dergelijke vlakke afschuifstroming is een voorbeeld van wat reologen een viscometrische stroming noemen. Viscometrische stromingen worden in de praktijk veel gebruikt om grootheden zoals een afschuifviscositeit te meten. Als een vloeistof een constante afschuifviscositeit heeft onafhankelijk van de opgelegde afschuifsnellheid dan spreken we van Newtons of lineair viskeus gedrag en van een Newtonse vloeistof. Isaac Newton (1643–1727) was namelijk de eerste die het begrip viscositeit introduceerde. Water is het prototype voorbeeld van een Newtonse vloeistof, maar ook vele andere vloeistoffen zoals allerlei oliën, suikerstroop en meer in het algemeen vloeistoffen die uit kleine moleculen bestaan, vertonen een nagenoeg constante afschuifviscositeit. Water is een zo belangrijke vloeistof op aarde dat de stromingsleer van Newtonse vloeistoffen, de hydrodynamica, zich gescheiden ontwikkeld heeft. Haar definitieve driedimensionale wis-

kundige formulering was al in de negentiende eeuw bekend door het werk van Cauchy (1789–1857) en Navier (1785–1836) in Frankrijk en Stokes (1819–1903) in Engeland. Daartoe moest het door Newton gepostuleerde verband tussen afschuifspanning en afschuifsnellheid, dat voor een vlakke afschuifstroming geldt, zodanig gegeneraliseerd worden dat ook algemene driedimensionale stromingen beschreven konden worden. Het resultaat is een voorbeeld van wat in de reologie als een constitutieve vergelijking bekend staat. Constitutieve vergelijkingen, ook wel reologische toestandsvergelijkingen genoemd, zijn wiskundige verbanden tussen spanning en vervorming die het macroscopische gedrag van een gegeven materiaal in alle mogelijke typen van driedimensionale stromingen of vervormingen beschrijven. Newtons viskeus gedrag wordt overigens in de reologie als een limietgedrag gezien en om die reden valt de hydrodynamica niet onder de paraplu van de reologie.

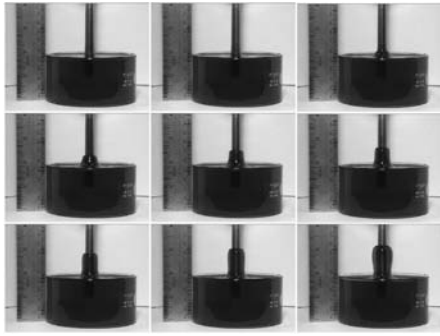
Een ander limietgedrag wordt gevormd door het zogeheten Hookse of lineair elastische materiaalgedrag, genoemd naar een tijdgenoot van Newton, Robert Hooke (1635–1703). Vrijwel alle vaste stoffen vertonen dit gedrag in de limiet van kleine spanningen en kleine vervormingen. Zo zal een vaste stof ingeklemd tussen dezelfde parallelle platen van daarnet onder invloed van een niet al te grote afschuifkracht op de bovenste plaat een vervorming (afschuiving, hoekverdraaiing) vertonen die rechtsevenredig is met de opgelegde afschuifspanning (Figuur 2). De verhouding van deze afschuifspanning en de resulterende hoekverdraaiing is de zogeheten afschuifmodulus, een materiaal constante vergelijkbaar met de eerder genoemde afschuifviscositeit. Bij Hookse vaste stoffen hebben we dus te maken met een lineair verband tussen afschuifspanning en afschuifvervorming in plaats van tussen afschuifspanning en afschuifsnellheid zoals bij Newtonse vloeistoffen. In de negentiende eeuw werd ook de constitutieve vergelijking voor het gedrag van Hookse lichamen in drie dimensies ontwikkeld. De daarop gebaseerde welbekende lineaire elasticiteitstheorie wordt eveneens niet tot de reologie gerekend.

Waar richt de reologie zich dan wel op? Simpel gezegd op alle mogelijke vormen van vervormings — of stromingsgedrag van materialen die tussen Newtons — en Hooks gedrag in liggen. Zowel Newtons als Hooks gedrag zijn geïdealiseerde vormen van materiaalgedrag. geen enkele vloeistof gedraagt zich onder alle mogelijke omstandigheden viskeus,

zelfs water niet. Evenzeer zijn er geen vaste stoffen die altijd een elastische respons vertonen, ongeacht de grootte van de belasting en al zeker geen respons die altijd evenredig is met deze grootte. Zowel natuurlijke als synthetische materialen laten altijd een combinatie van viskeus en elastisch gedrag zien. Dit gecombineerde gedrag staat bekend als visco-elastisch gedrag en we spreken van visco-elastische materialen. Een visco-elastisch materiaal reageert doorgaans niet instantaan op een externe belasting. Er treedt geen instantane vervorming op wanneer een spanning plotseling opgelegd wordt zoals bij een Hookse vaste stof, en een eventuele stroming stopt ook niet meteen wanneer de spanning weer wordt weggehaald zoals bij een Newtonse vloeistof. Preciezer geformuleerd zal een gegeven visco-elastisch materiaal afhankelijk van de tijdschaal waarop het belast of vervormd wordt, de zogeheten procestijdschaal, een respons vertonen die ergens ligt tussen de respons van een Newtonse vloeistof en die van een Hookse vaste stof.

Bij visco-elastisch gedrag spreekt men vaak in termen van een geheugen die zulk soort materialen lijken te bezitten voor hun vervormingsgeschiedenis. Dit uit zich bijvoorbeeld in het feit dat de actuele spanning, de spanning op dat moment, in een dergelijk materiaal in principe bepaald wordt door alle vervormingen die het materiaal heeft ondergaan in het daaraan voorafgaande verleden. Een Newtonse vloeistof heeft in deze zienswijze geen geheugen, terwijl het geheugen van een Hookse vaste stof perfect blijkt te zijn. Een visco-elastisch materiaal zit daar tussen in met een beperkt, dat wil zeggen vervagend, geheugen. Hoe recenter de vervorming is ondergaan, hoe meer deze bijdraagt tot de actuele spanning. Voor materialen met een vervagend geheugen is de duur en de grootte van de externe belasting of vervorming van groot belang.

Hoe kunnen we nu deze combinatie van viskeuze en elastische respons begrijpen? Ik zal daar later nog even op terugkomen, maar een dergelijk gedrag wijst op het bestaan van een karakteristieke tijdschaal in het materiaal die in het bereik ligt van de procestijdschaal, de tijdschaal waarop de belasting of vervorming zich voltrekt. Deze karakteristieke tijdschaal noemen we materiaaltijdschaal en vertelt iets over de snelheid waarmee spanningen relaxeren in het materiaal. De dimensieloze verhouding van deze materiaaltijdschaal en de procestijdschaal wordt in de reologie het Deborahgetal genoemd. Als dit Deborahgetal veel groter dan één is, dan



Illustratie: Detlef Lohse, Universiteit Twente

Figuur 3 Het Weissenbergeffect. De vloeistof klimt tegen een draaiende staaf op.

zal de spanning in het materiaal op de tijdschaal van het vervormingsproces niet kunnen relaxeren. In dat geval vertoont het materiaal een meer elastische respons. Een materiaal dat een vervormingsproces ondergaat waarbij het Deborahgetal veel kleiner is dan één, laat een meer viskeuze respons zien. Water bijvoorbeeld, gedraagt zich nagenoeg altijd viskeus omdat het Deborahgetal altijd klein is vanwege de zeer kleine materiaaltijdschaal voor water (orde van een picoseconde). De naam Deborah, geïntroduceerd door Professor Markus Reiner (1886–1976) van het Technion uit Haifa in Israël, refereert aan het lied van Deborah in het bijbelboek Richteren (vijfde vers, vijfde hoofdstuk) uit het Oude Testament waarin staat: “De bergen stromen voor de Heer.” Ofwel iemand die eeuwig de tijd heeft zal alles zien stromen. Alle materialen zijn dus in feite vloeistoffen.

In de reologie wordt dus vooral het gedrag van materialen bestudeerd waarvan de materiaaltijdschaal binnen het bereik van typische processtijdschalen ligt en waarbij de optredende Deborahgetallen van orde één zijn. Zulke materialen worden ook wel complexe vloeistoffen genoemd en vele natuurlijke en synthetische materialen kunnen we hiertoe rekenen. Belangrijke categorieën zijn polymeeroplossingen, polymeersmelten, suspensies, emulsies en gels.

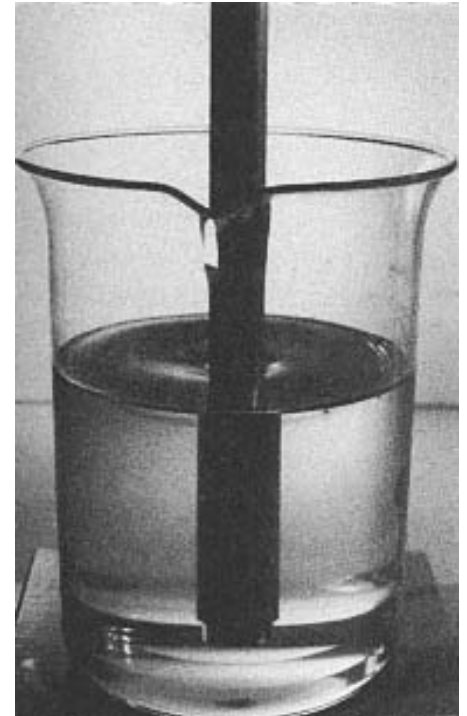
Naast visco-elasticiteit vertonen ook veel complexe vloeistoffen in afschuiving een afschuifviscositeit die verandert met afschuifsnellheid. gedrag dat inelasticiteit wordt genoemd. Zo zijn veel polymeeroplossingen en polymeersmelten afschuifverdünnend of shear-thinning: hun afschuifviscositeit wordt kleiner met toenemende afschuifsnellheid. Als je zo'n materiaal bijvoorbeeld moet verpompen dan neemt de benodigde druk minder dan evenredig toe bij toenemend debiet. Ook het tegenovergestelde gedrag komt voor. Dispersies van deeltjes in vloeistoffen, zoals bijvoorbeeld verven, laten vaak een af-

schuifverdikkend of shear-thickening gedrag zien waarbij de afschuifviscositeit juist groter wordt met toenemende afschuifsnellheid. Voor polymeerverwerking is inelasticiteit zonder twijfel het belangrijkste verschijnsel om rekening mee te houden. In de reologie wordt visco-elastisch en inelastisch gedrag collectief niet-Newton's gedrag genoemd en spreken we van niet-Newtonse vloeistoffen.

Ik wil dit gedeelte over reologie afsluiten door u twee voorbeelden te laten zien van het kwalitatieve verschil in stromingsgedrag tussen een Newtonse en niet-Newtonse vloeistof. Dit soort kwalitatieve verschillen kunnen vaak verklaard worden aan de hand van het optreden van zogeheten normaalspanningen in stromingen van niet-Newtonse vloeistoffen. In het eerste filmpje zien we het bekende Weissenberg- of staafklimmeffect dat optreedt als we een roerstaaf ronddraaien in een polymeeroplossing of een polymeersmelt (Figuur 3). De verklaring is dat krimpspanningen, die in omtreksrichting werken, de vloeistof langs de roerstaaf omhoog knijpen. Deze krimpspanningen ontstaan doordat de stroming de polymeermoleculen in omtreksrichting oriënteert. Polymeermoleculen zijn typisch lange flexibele draadvormige moleculen die georiënteerd kunnen worden langs stroomlijnen. Het vergelijkbare experiment met een Newtonse vloeistof laat zien dat tengevolge van traagheid, de vloeistof weggeslingerd wordt van de staaf (Figuur 4). Het tweede voorbeeld betreft een effect dat begrepen kan worden uit het afschuifverdünnende karakter van de vloeistof in kwestie, het zogeheten Kaye-effect. Als een dunne stroom van een afschuifverdünnende vloeistof, in het filmpje een polymeeroplossing, polyisobutyleen in decaline, in een schoteltje met dezelfde vloeistof gegoten wordt dan ontstaat er zo nu en dan een dunne straal (jet) die weer uit het schoteltje omhoog spuit. Dit effect werd in 1963 ontdekt door Alan Kaye en is nog geen twee jaar geleden door Detlef Lohse en zijn medewerkers van de Universiteit Twente verklaard [1]. Zij hebben hier een prachtig filmpje van gemaakt dat opgenomen is in gallery of Fluid Motion van het tijdschrift Physics of Fluids (Figuur 5). Misschien heeft u dit onder de douche wel eens waargenomen tijdens het spelen met de shampoofoles.

Relaties tussen wiskunde en natuurkunde

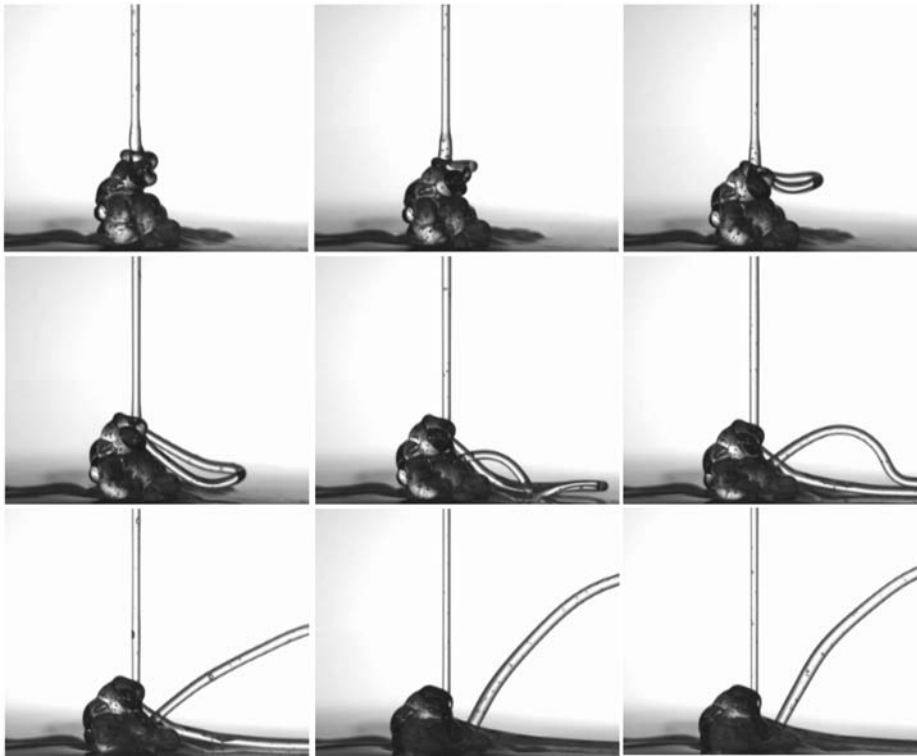
Alvorens ik aan mathematische reologie toe kom, wil ik graag even stilstaan bij de innige relatie die er bestaat tussen wiskunde en natuurkunde. Beide wetenschapsgebieden hebben de afgelopen drieduizend jaar een storm-



Figuur 4 In een Newtonse vloeistof wordt door de draaiende staaf de vloeistof weggeslingerd.

achtige ontwikkeling doorgemaakt. Een ontwikkeling die gekenmerkt wordt door perioden van intense samenwerking en wederzijdse bevruchting, maar ook door perioden van volstrekte onafhankelijke coëxistentie. Niettemin is de natuurkunde voor wiskundigen altijd een rijke bron van toepassingen geweest en heeft het tal van nieuwe ontwikkelingen in de wiskunde geëntameerd. Ook veel autonoom ontwikkelde wiskunde of wiskunde die oorspronkelijk voor niet-natuurkundige toepassingen ontwikkeld is, heeft uiteindelijk zijn weg gevonden in de natuurkunde. Bekende voorbeelden hiervan zijn differentiaalmeetkunde in de algemene relativiteitstheorie en functionaalanalyse in de quantummechanica. Met de ontwikkeling van de stringtheorie gedurende de laatste decennia, onze ultieme poging om quantummechanica en zwaartekracht te verenigen, zien we zelfs het omgekeerde plaatsvinden. Namelijk dat een ontwikkeling in de fundamentele natuurkunde tot significante voortgang op vele terreinen van de zuivere wiskunde leidt.

Door deze onderlinge vervlechting van wiskunde en natuurkunde zijn er in de loop van de geschiedenis twee categorieën van specialisten ontstaan die zich met theorievorming in de natuurkunde bezighouden, te weten theoretische natuurkundigen en wiskundige natuurkundigen. Het verschil tussen beide categorieën is subtiel. Eenvoudig gezegd laten theoretische natuurkundigen zich bij hun the-



Figuur 5 Het Kaye-effect

Illustratie: MIT Fluid Dynamics Group

orievorming iets meer inspireren door resultaten uit experimenten, terwijl wiskundige natuurkundigen iets meer belang hechten aan de strengheid van hun theoretische bevindingen. Theoretische natuurkundigen hechten daar overigens ook aan, maar maken daarnaast ook gebruik van heuristische en intuïtieve argumenten. In die zin is de typering van collega Jan de Graaf dat 'theoretische natuurkunde gewoon wiskunde is zonder bewijzen' misschien iets te kort door de bocht. Het grootste verschil is wellicht dat theoretische natuurkundigen vooral te vinden zijn op natuurkunde-afdelingen van universiteiten en wiskundige natuurkundigen op wiskunde-afdelingen. Formeel wordt de wiskundige natuurkunde tot de wiskunde gerekend en de theoretische natuurkunde tot de natuurkunde. Voor mij persoonlijk speelt het verschil niet zo.

Wiskundige theorieën uit de natuurkunde appelleren erg sterk aan ons gevoel voor schoonheid en elegantie. Hoewel vrijwel iedereen binnen de gemeenschap het daarover eens is, is elegantie als richtsnoer bij de ontwikkeling van dergelijke theorieën nogal omstreken. Zo is bijvoorbeeld van Ludwig Boltzmann (1844–1906), een beroemd Oostenrijks wis- en natuurkundige, de uitspraak bekend dat 'elegantie slechts weggelegd is voor kleermakers en schoenlappers'.

Toen Paul Dirac (1902–1984), theoretisch

natuurkundige, nobelprijswinnaar en één van de grondleggers van de quantummechanica, eens gevraagd werd wat hij bedoelde met de schoonheid van een wiskundige theorie in de natuurkunde, antwoordde hij dat als de vraagsteller een wiskundige was, hij eigenlijk geen antwoord behoefde, en dat als hij géén wiskundige was, hem dan toch niets zou kunnen overtuigen.

Wiskundige theorieën uit de natuurkunde zijn niet alleen mooi, maar ook uiterst effectief. Veelal gebaseerd op betrekkelijk ruwe experimentele bevindingen uit een beperkt ervaringsdomein, blijkt zo'n uiteindelijke wiskundige formulering vaak in staat om nieuwe verschijnselen erg nauwkeurig te kunnen voorspellen. Verschijnselen die soms ver buiten het ervaringsdomein liggen waarvoor de theorie is ontwikkeld.

Wellicht het bekendste voorbeeld hiervan is de theorie van het elektromagnetisme zoals die uiteindelijk in het midden van de negentiende eeuw door de Schotse wis- en natuurkundige James Clerk Maxwell (1831–1879) is geformuleerd. De oorspronkelijke opzet was om elementaire elektrische en magnetische verschijnselen, die eerder door Michael Faraday (1791–1867) bestudeerd waren, te beschrijven. Niettemin voorspelde Maxwell met deze theorie het bestaan van elektromagnetische golven die een paar jaar na zijn dood door Heinrich Hertz (1857–1894) experimen-

teel aangetoond werden.

Eugene Wigner (1902–1995), eveneens theoretisch natuurkundige en nobelprijswinnaar, sprak in een zeer bekend geworden essay uit 1960 [2] over de onredelijke effectiviteit van wiskunde in de natuurwetenschappen. Wiskunde was volgens hem zo onredelijk effectief dat we rustig van een mysterie kunnen spreken. Nu zouden we geen exacte wetenschappers zijn als we daar tevreden mee zouden zijn. Als er dan zo'n nauwe relatie blijkt te bestaan tussen wiskunde en natuurkunde dan moeten we toch kunnen begrijpen waar deze relatie vandaan komt.

Een hint in de richting van een verklaring werd al gegeven door de grote Italiaanse geleerde Galileo Galilei (1564–1642). Van hem is de ietwat cryptische uitspraak bekend dat het boek van de natuur in de taal der wiskunde geschreven is. In feite was dit ook het Leitmotiv van de Pythagoreërs uit de Griekse oudheid. Dit idee is in de laatste twintig jaar verder ontwikkeld in een wetenschapsfilosofische stroming die bekend staat onder de naam Structureel Realisme [3]. Wellicht de meest radicale uitwerking van dit idee is recent gegeven door de Amerikaan Max Tegmark, hoogleraar theoretische natuurkunde op het Massachusetts Institute of Technology, met de introductie van zijn zogeheten Wiskundige Universum Hypothese (WUH). In het kort komt het er op neer dat volgens hem ons universum, ons heelal, in feite een welgedefinieerde vorm van wiskunde is, een wat hij noemt, wiskundige structuur. Een wiskundige structuur is volgens hem een verzameling abstracte entiteiten met onderlinge relaties, een equivalentie klasse van beschrijvingen. In een vorig jaar verschenen essay [4] beargumenteert hij dat deze WUH volgt uit wat hij de Externe Werkelijkheid Hypothese (EWH) noemt. Deze laatste hypothese stelt dat er een externe fysische werkelijkheid bestaat buiten de mens om. Voor mij persoonlijk eerder een vaststelling dan een hypothese. In de theoretische natuurkunde bestaat het serieuze concept van de zogeheten Allesomvattende Theorie ook bekend onder de naam Theorie van Alles (TVA). Deze TVA, die we overigens nog niet kennen, beschrijft hoe onze fysische werkelijkheid opereert. Niet waarom de werkelijkheid is zoals zij is, want de TVA omvat natuurlijk geen informatie over beginvoorwaarden van het universum. Volgens Tegmark betekent dit dus dat als de EWH waar is, deze TVA volledig uit te drukken moet zijn in niet-menselijke termen en concepten, met andere woorden volstrekt wiskundig moet zijn. Het is duidelijk dat Tegmark geen aanhanger is van de ideeën

van onze grootste wiskundige Luitzen Egbertus Brouwer (1881–1966). Voor mij is het in ieder geval een serieuze poging om deze in-nige relatie tussen wiskunde en natuurkunde beter te begrijpen.

Mathematische reologie

Na het voorafgaande zal het u niet verbazen dat wiskunde ook een belangrijke rol speelt in de reologie als onderdeel van de natuurkunde. U trekt wellicht ook de conclusie dat mathematische of wiskundige reologie dat deel van de wiskundige natuurkunde moet zijn dat zich op de reologie richt. Daar heeft u gedeeltelijk gelijk in. Helaas, theorievorming in de reologie kan zich niet, of nog niet, alleen bedienen van wiskundig rigoreuze methoden en redeneerwijzen. Daarom moet de mathematische reologie evenzeer tot de theoretische natuurkunde gerekend worden en bevindt het vakgebied zich ook in deze zin echt tussen strengheid en stroperigheid in.

Hoewel je iedere toepassing van wiskunde in de reologie onder mathematische reologie zou kunnen laten vallen, zijn er in feite twee kernactiviteiten te onderscheiden. Eerder in mijn inleiding over reologie heb ik kort het begrip constitutieve vergelijking genoemd. Een constitutieve vergelijking of constitutief model is een wiskundig verband tussen spanning en vervorming die het macroscopische gedrag van een gegeven materiaal in alle mogelijke typen van driedimensionale stromingen of vervormingen beschrijft. Het ontwikkelen van constitutieve vergelijkingen, ook wel constitutieve modelvorming genoemd, is één van die kernactiviteiten en vormt naar mijn mening het centrale onderwerp van de mathematische reologie. De tweede kernactiviteit betreft de wiskundige analyse van stromingen opgevat als beginwaarde-randwaarde probleem in de theorie van partiële differentiaalvergelijkingen.

Constitutieve modellen behoren tot het domein van de macrostructurele of continuümreologie. In dit onderdeel van de reologie staat het macroscopisch reologische gedrag van materialen centraal en probeert men dit te beschrijven binnen de kaders van de continuümmechanica. Materialen worden in de macrostructurele reologie opgevat als homogene continua met zekere eigenschappen.

De toepasbaarheid van een constitutieve vergelijking in alle mogelijke typen van driedimensionale stromingen of vervormingen vereist dat zo'n soort vergelijking geformuleerd dient worden in een vorm die onafhankelijk is van het te gebruiken coördinatenstelsel. Wiskundig gezien betekent dit dat alle re-

levante macroscopische grootheden zoals de eerder genoemde spanning en vervorming, door zogeheten tensoren gerepresenteerd moeten worden. Een tensor is een wiskundig object dat niet verandert als we van coördinatenstelsel wisselen bij het beschrijven van bijvoorbeeld zo'n driedimensionale stroming. Een belangrijke klasse van constitutieve vergelijkingen wordt gevormd door constitutieve vergelijkingen van het zogeheten differentiaaltype. Een dergelijke constitutieve vergelijking bestaat uit een mogelijk niet-lineair verband waarin naast de spannings- en vervormingstensor, ook expliciet de tijdsverandering van ieder van deze tensoren voorkomt. Een dergelijke constitutieve vergelijking heeft dus de vorm van een partiële differentiaalvergelijking. In de eerste helft van de vorige eeuw waarin de continuümmechanica de reologie nog domineerde, trachtte men veelal zulk soort constitutieve vergelijkingen te ontwikkelen via formele procedures [5]. Men postuleerde mogelijke verbanden tussen spanning, vervorming en hun tijdsverandering aan de hand van een aantal zogeheten formuleringsprincipes zoals bijvoorbeeld het localiteitsprincipe of het principe van de materiële objectiviteit. Dit laatste principe stelt dat het reologische gedrag van een materiaal niet mag afhangen van de absolute bewegingstoestand van dat materiaal in de ruimte. De viscositeit gemeten in rust verandert niet als we de meting in een draaimolen uitvoeren. Echter, deze formuleringsprincipes bepalen zo'n constitutieve vergelijking niet volledig. Meestal resteren er nog een beperkt aantal vrije materiaalparameters die dan vervolgens langs experimentele weg bepaald moeten worden. Het grote probleem van deze fenomenologische aanpak is dat de verscheidenheid aan mogelijke toegestane constitutieve vergelijkingen veel te groot is en dat het experimenteel extreem moeilijk is om hier tussen te discrimineren. De beschrijving van niet-Newtons gedrag vereist namelijk constitutieve modellen die niet-lineair zijn en daar zijn er eenvoudigweg te veel van. Het simpelste voorbeeld van zo'n niet-lineair model is een constitutieve vergelijking die inelastisch gedrag beschrijft zoals de bekende 'Power-Law' wet van Ostwald en de Waele [6] in afschuiving

$$\sigma = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma} \quad , \quad \eta(\dot{\gamma}) = \eta_0\dot{\gamma}^{n-1}$$

met σ de spanning en $\dot{\gamma}$ de afschuifsnelheid. Voor $n < 1$ beschrijft dit afschuifverdundend gedrag en voor $n > 1$ afschuifverdikkend gedrag. Als $n = 1$ dan resulteert Newtons ge-

drag. Het optreden van normaalspanningen in stromingen, zoals in het voorbeeld van het Weissenbergeffect, is trouwens karakteristiek voor niet-lineair constitutief gedrag.

Om een stroming van een gegeven materiaal in een bepaald domein van de driedimensionale ruimte te beschrijven hebben we naast een constitutieve vergelijking ook nog aantal andere vergelijkingen nodig en moeten we begin- en randvoorwaarden specificeren: we moeten de beginsituatie vastleggen en aangeven wat er op de randen van het stromingsdomein gebeurt. Deze andere vergelijkingen die we nodig hebben zijn vergelijkingen die uitdrukken dat er in de stroming geen materiaal kan verdwijnen, dat er overall in het materiaal dynamisch krachtenevenwicht heerst en dat er nergens energie verloren kan gaan. De gedaante van deze drie laatste behoudswetten is in tegenstelling tot het constitutieve model onafhankelijk van het te beschouwen materiaal. Deze behoudswetten worden meestal ook als partiële differentiaalvergelijking geschreven. De volledige wiskundige beschrijving van zo'n stroming heeft daarmee de gedaante van een zogeheten beginwaarde-randwaarde probleem van een stelsel partiële differentiaalvergelijkingen in drie dimensies. Het bestuderen van dit soort problemen vormt, zoals gezegd, de andere kernactiviteit van de mathematische reologie. Echter door het niet-lineaire karakter van de constitutieve vergelijkingen komen we niet meer uit op de welbekende Navier-Stokes vergelijkingen die voor Newtonse vloeistoffen gelden. Van dit Navier-Stokes probleem is wiskundig veel bekend. Zo is er een redelijk goed ontwikkelde theorie over existentie van oplossingen van deze vergelijkingen, ook al is het probleem van globale existentie in drie dimensies, een van de befaamde Millenium Prijs Problemen [7], nog steeds niet opgelost. Helaas kan dit niet gezegd worden van de generalisatie van deze Navier-Stokes vergelijkingen zoals die optreden bij niet-Newtonse vloeistoffen. Met name van beginwaarde-randwaarde problemen van visco-elastische vloeistoffen zijn weinig strenge resultaten bekend. Vrijwel alles dat we weten over bijvoorbeeld existentie van oplossingen is alleen bewezen voor constitutieve modellen die het gedrag van een zwak elastische verstoorde Newtonse vloeistof beschrijven [8]. In dit deel van de mathematische reologie is er weinig voortgang geboekt de laatste jaren. Omdat wiskundig rigoreuze resultaten alleen bewezen kunnen worden voor de eenvoudigste constitutieve modellen, modellen die vaak tal van fysische artefacten vertonen

of niet in staat zijn om experimenteel waargenomen gedrag te beschrijven, is de interesse van de reologische gemeenschap voor deze activiteit zeer gering. Daar komt bij dat het oorspronkelijke concept van constitutieve vergelijking uit de continuümmechanica enigszins in onbruik is geraakt en vervangen door een nieuwer concept dat meer op microstructuur geënt is. Ik doel hierbij op de ontwikkeling en het gebruik van constitutieve vergelijkingen waarin naast de oorspronkelijke spannings- en vervormingsvariabelen ook variabelen voorkomen die met de microstructuur verband houden, zoals macrovariabelen die bijvoorbeeld de lokale oriëntatie van de microstructuur representeren. Deze nieuwere constitutieve modellen worden large state space descriptions genoemd en de hiermee te associëren beginwaarde-randwaarde problemen vormen nagenoeg een volstrekt wiskundig terra incognita.

Niet-evenwichtsthermodynamica

Het ontwikkelen van constitutieve modellen op basis van criteria en overwegingen die afkomstig zijn uit de niet-evenwichtsthermodynamica stamt al uit de glorie-dagen van de continuümmechanica. Sinds zo'n tien jaar, echter, is daar een duidelijke opleving van te zien in de mathematische reologie. Ik doel hier in het bijzonder op de ontwikkeling van het zogeheten GENERIC formalisme, of de GENERIC theorie door Hans Christian Öttinger van de Eidgenössische Technische Hochschule in Zürich, Zwitserland en Miroslav Grmela van de École Polytechnique de Montréal in Canada [9]. GENERIC is een acroniem en staat voor general Equation for the Non-Equilibrium Reversible Irreversible Coupling. Een stromend materiaal bevindt zich niet in thermodynamisch evenwicht en ondergaat wat we noemen een onomkeerbaar of irreversibel proces. Ook warmtegeleiding is een voorbeeld van zo'n proces. De niet-evenwichtsthermodynamica bestudeert dit soort tijdsevolutieprocessen van materiële systemen en bevat de reologie als deelgebied. Deze processen worden beschreven door zogeheten kinetische vergelijkingen. De GENERIC theorie vormt in feite een metatheorie van dit soort kinetische vergelijkingen in de zin dat het hun wiskundige structuur voorschrijft. Een structuur die zodanig is dat deze processen niet in strijd zijn met één van de allerheiligste principes uit de natuurkunde, te weten de tweede hoofdwet van de thermodynamica. Hoewel ik het eens ben met de beroemde Engelse schrijver en natuurkundige C.P. Snow (1905–1980) die ooit stelde dat iedereen Shake-

speare moet hebben gelezen, maar eveneens zou moeten weten wat de tweede hoofdwet van de thermodynamica inhoudt, zal ik hierover niet te veel uitweiden. Kort gezegd geeft deze tweede hoofdwet aan welke soort processen van materiële systemen toegestaan zijn. Zo stroomt warmte alleen van een plaats met een hogere temperatuur naar een plaats met een lagere temperatuur en niet omgedraaid. We kunnen een grootheid definiëren, entropie genaamd, die in dit soort processen altijd in waarde moet toenemen. Deze entropie die we aanduiden met de letter S is een centrale grootheid in het GENERIC formalisme. Naast entropie speelt ook de energie van het systeem, die we met de letter E weergeven, een centrale rol hierin.

Het GENERIC formalisme is vooral geschikt om toegepast te worden op materiële systemen die binnen die eerder genoemde 'large state space description' klasse vallen. Als we nu alle toestandsvariabelen collectief weergeven met de letter x dan schrijft het GENERIC formalisme voor dat de kinetische vergelijking, de eigenlijke GENERIC, de volgende vorm dient te bezitten:

$$\frac{dx}{dt} = L(x) \cdot \frac{\delta E(x)}{\delta x} + M(x) \cdot \frac{\delta S(x)}{\delta x}.$$

In het rechterlid van deze vergelijking zien we twee bijdragen staan die gezamenlijk de verandering van x in de tijd t teweeg brengen. De eerste term, de reversibele bijdrage, is evenredig met de verandering van de energie $E(x)$ met de toestand x en de irreversibele bijdrage, de tweede term, is evenredig met de verandering van de entropie $S(x)$ met de toestand x . Deze 'evenredigheidsfactoren' $L(x)$ en $M(x)$, die respectievelijk Poisson matrix en dissipatieve matrix worden genoemd, spelen eveneens een centrale rol in de GENERIC theorie. Deze beide matrices moeten aan bepaalde condities voldoen om er voor te zorgen dat de bovenstaande GENERIC zowel behoud van energie respecteert als de tweede hoofdwet niet schendt. Wiskundig worden deze beide eisen als volgt uitgedrukt:

$$\frac{dE(x)}{dt} = 0, \quad \frac{dS(x)}{dt} \geq 0.$$

Als we nu voor een concreet systeem het GENERIC formalisme willen gebruiken om de juiste kinetische vergelijking te vinden dan moeten we x kennen, ofwel welke macrovariabelen nodig zijn om het systeem buiten evenwicht te beschrijven. Dit centrale probleem van de niet-evenwichtsthermo-

dynamica lost de GENERIC theorie niet voor ons op. Voor een systeem in thermodynamisch evenwicht weten we wel welke deze variabelen zijn, maar daarbuiten tasten we in het duister.

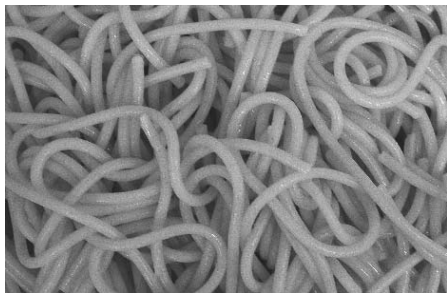
Niet weten wat x precies voorstelt betekent ook dat de GENERIC theorie weliswaar een kinetische vergelijking suggereert, maar in feite niet specificiert met welk type vergelijking we in wiskundig opzicht te maken hebben. Afhankelijk van de aard van het systeem dat we beschouwen kunnen dit gewone differentiaalvergelijkingen, partiële differentiaalvergelijkingen of nog meer exotische vergelijkingen zijn. Zelfs al kennen we x dan moeten we nog steeds $E(x)$, $S(x)$, $L(x)$ en $M(x)$ bepalen. Met name bepaling van de laatste twee grootheden is niet triviaal en er zijn sterke aanwijzingen dat de condities waaraan de Poisson en dissipatieve matrix moeten voldoen, niet restrictief genoeg zijn om deze beide matrices volledig te bepalen. Het formalisme is daarom tot nog toe vooral in situaties gebruikt waarin x bekend is en we ook een kinetische vergelijking voor x hebben. In zulke gevallen kunnen we controleren of deze kinetische vergelijking niet strijdig is met de tweede hoofdwet, door na te gaan of de vergelijking in de GENERIC vorm te schrijven is.

Een belangrijk resultaat is daarom dat de vorm van de GENERIC afgeleid kan worden uit de microscopische dynamica van het materiële systeem. Zo'n reductieprocedure levert tevens expliciete microscopische uitdrukkingen op voor de energie, de entropie en de twee koppelmatrixen en opent daarmee de weg voor de ontwikkeling van nieuwe kinetische vergelijkingen.

Er is ook een versie van het GENERIC formalisme waarin thermische fluctuaties meegenomen kunnen worden. In samenwerking met Martien Hulsen uit de groep van Han Meijer, gebruik ik deze versie van GENERIC om generalisaties van de welbekende 'Fluctuerende Hydrodynamica' te ontwikkelen die thermische fluctuaties in visco-elastische media beschrijven. Het GENERIC formalisme is zeer geschikt om de correcte statistische eigenschappen van deze fluctuaties te vinden. Deze stochastische continuümtheorieën willen we gebruiken voor stromingssimulaties van nanocomposietssystemen, polymersmelten waarin submicron deeltjes zijn gedispergeerd.

Microstructurele reologie

Dit laatste voorbeeld brengt ons in feite al bij die andere methodologische aanpak uit de reologie, de zogeheten microstructurele reo-



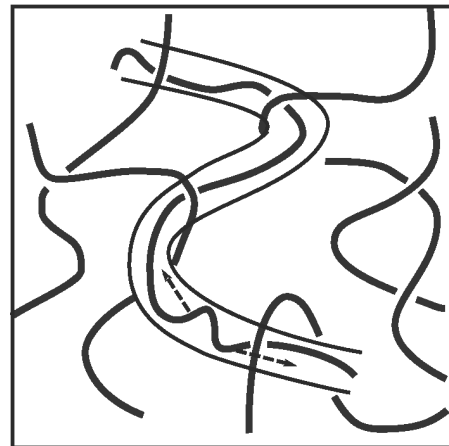
Figuur 6 Een entangled systeem

logie. Hoewel de continuümmechanica de reologie lange tijd gedomineerd heeft is het accent de afgelopen vijftig jaar toch duidelijk verschoven richting deze microstructurele reologie. In deze aanpak die misschien beter mesoscopische reologie zou kunnen heten, probeert men het macroscopisch reologisch gedrag van een materiaal te begrijpen op grond van de veranderingen in de microstructuur tengevolge van stroming. Wat er precies met deze microstructuur bedoeld wordt hangt van het te bestuderen type materiaal af. In polymeersmelten en polymeeroplossingen bijvoorbeeld, wordt onder microstructuur het geheel van ruimtelijke conformaties van de polymeermoleculen verstaan. In deeltjesdispersies daarentegen, refereert microstructuur aan het geheel van ruimtelijke posities van de gedispergeerde deeltjes. Het uitgangspunt in de microstructurele reologie is de dynamica van de microstructuur. De materiaal-tijdschaal waar ik eerder over sprak is een voorbeeld van een zogeheten relaxatietijd. Zo'n karakteristieke tijd wordt geassocieerd met een relaxatieproces van de microstructuur. Als in dit soort relaxatieprocessen veranderingen in de microstructuur optreden op een karakteristieke lengteschaal die van de orde van een micron of kleiner is, dan spelen thermische fluctuaties een rol en moeten die verdisconteerd worden in de dynamica. De theorie van de Brownse beweging speelt daarom een belangrijke rol in de microstructurele reologie en maakt dat deze discipline tot de niet-evenwichts statistische mechanica gerekend wordt.

Referenties

- 1 Michel Versluis, Cor Blom, Devaraj van der Meer, Ko van der Weele and Detlef Lohse, 'Leaping shampoo and the stable Kaye effect', *J. Stat. Mech.* (2006) P07007.
- 2 Eugene P. Wigner, 'The Unreasonable Effectiveness of Mathematics in the Natural Sciences', *Comm. Pure Appl. Math.* 13 (1960), no. 1, 1-14.
- 3 James Ladyman, 'What is Structural Realism', *Stud. Hist. Phil. Sci.*, Vol. 29, No. 3, pp. 409-424, 1998.
- 4 Max Tegmark, 'The Mathematical Universe', *Found. Phys.* 10.1007/s10701-007-9186-9 (2007).

Oplossingen en smelten van lineaire polymeren zijn verreweg het meest bestudeerd in de microstructurele reologie. Als het moleculaire gewicht, de 'lengte' van de polymeren, in zo'n oplossing of smelt voldoende groot is dan raken de polymeermoleculen onderling in de knoop, *entangled* zoals we zeggen. U moet bij zo'n entangled systeem maar even aan een bord gekookte spaghetti denken (Figuur 6). Zo'n in de knoop geraakt systeem als geheel gedraagt zich als een tijdelijk elastisch netwerk dat spanning op kan bouwen en weer kan relaxeren. Individuele polymeren in een entangled systeem zijn weliswaar niet echt verknoot, maar verliezen wel veel van hun beweeglijkheid. Wat hun in feite alleen nog resteert, is te bewegen langs hun eigen contour, zoals een slang dan doet. Deze vorm van bewegen wordt reptatie genoemd en is afgeleid van reptare, het Latijnse woord voor kruipen. Pierre Gilles de Gennes (1932-2007), Frans theoretisch natuurkundige en nobelprijswinnaar, heeft dit concept wiskundig verder uitgewerkt en op grond hiervan een Brownse polymeerdynamica geformuleerd. Het beeld dat achter deze dynamica schuil gaat is dat van een polymeerketen die kan bewegen in een buis gevormd door andere ketens uit zijn omgeving (Figuur 7). De theoretische natuurkundigen Masao Doi uit Japan en Sir Sam Edwards uit Engeland hebben vervolgens met behulp van deze polymeerdynamica een theorie geformuleerd voor het reologische gedrag van geconcentreerde polymeeroplossingen en smelten. Deze theorie, die bekend staat als de buistheorie van Doi, Edwards en De Gennes [10], was de eerste succesvolle theorie in de microstructurele reologie. De theorie is later door vele reologische uitgebreid met additionele spanningsrelaxatie mechanismen en toegepast op onder meer smelten van simpel vertakte polymeren, zoals ster- en kampolymeren. Mijn eigen interesse gaat vooral uit naar het verder ontwikkelen van deze theorie voor smelten van algemene vertakte polymeren en van geconcentreerde oplossingen van semiflexibele vloeibaar kristallijne polymeren. Voor dat laatste on-



Figuur 7 Buis gevormd door andere ketens uit de omgeving.

derwerp ben ik momenteel druk op zoek naar een goede promovendus. In 2005 is Mikhail Tchesnokov bij Jaap Molenaar en mij in Twente gepromoveerd op modelvorming van polymerslip aan vaste oppervlakken op basis van dit soort buistheorieën.

Onderwijs

Onderwijs en in het bijzonder service-onderwijs is voor onze faculteit van levensbelang. Ook ik draag daar graag mijn steentje aan bij. Ik geef momenteel het analysevak 'functies van meerdere variabelen' aan eerstejaars natuurkunde studenten. Dit was even wennen voor mij omdat ik nooit college had gegeven aan zulke jonge mensen. Aan de UT was dit voorrecht alleen voor zeer ervaren docenten weggelegd. Ik heb er al veel van geleerd. Verder heb ik ruim een jaar proef gedraaid met een reeks colleges over GENERIC binnen de vakgroep. Dit wordt een keuzecollege voor gevorderde studenten van onze eigen faculteit en studenten uit de faculteiten Werktuigbouwkunde, Scheikundige Technologie en Technische Natuurkunde. Een gecondenseerde vorm hiervan zal ook aangeboden worden aan promovendi van het J.M. Burgerscentrum, de landelijke onderzoeksschool op het gebied van stromingsleer, waar ik ook in participeer.

- 5 zie bijvoorbeeld A.S. Lodge, 'On the description of rheological properties of viscoelastic continua', *Rheol. Acta*, 11, 106-118, 1972 of J.g. Oldroyd, 'An approach to non-Newtonian fluid mechanics', *J. non-Newtonian Fluid Mech.*, 14, 9-46, 1984.
- 6 W. Ostwald, *Kolloid-Z.*, 36, 99-117 (1925); A. de Waele, *Oil Color Chem. Assoc. J.* 6, 33-88 (1923).
- 7 <http://www.claymath.org/millennium/> of ook Keith Devlin, *The Millennium Problems*, granta Books, London, ISBN 1-86207-735-5, 2002.

- 8 zie bijvoorbeeld Michael Renardy, 'Mathematical Analysis of Viscoelastic Flows', in *CBMS-NSF Regional Conference Series in Applied Mathematics*, No. 73, SIAM, Philadelphia, ISBN 0-89871-457-5, 2000.
- 9 zie bijvoorbeeld Hans Christian Öttinger, *Beyond Equilibrium Thermodynamics*, Wiley Interscience, New Jersey, ISBN 0-471-6658-0, 2005.
- 10 M. Doi and S.F. Edwards, 'The Theory of Polymer Dynamics', in *International Series of Monographs on Physics*, No. 73, Clarendon Press, Oxford, ISBN 0-19-851976-1, 1986.