
DIFFUSIE IN POREUZE MATERIALEN: A RANDOM WALK

STATISTISCHE FYSICA

GEMAAKT DOOR

KRISTOF HEYNDELS



ACADEMIEJAAR: 2020-2021

Inhoudsopgave

1	Abstract	2
2	Inleiding	3
3	Simulaties van poreuze materialen	3
4	Diffusie door het materiaal	5
5	Resultaten	6
5.1	Genereren van poreuze materialen	6
5.2	Diffusie door fractale materialen	10
6	Conclusie	12
	Appendices	15
A	GitHub Link	15
B	Gesimuleerde overdrachtskans data	15
C	Gefitte en geëxtrapoleerde grafieken van de overdrachtskans	18

1 Abstract

In het eerste deel van dit project werden poreuze materialen gegenereerd op basis van een random walk. Het gebruikte algoritme werd initieel beschreven door Nowick en Mader om kristalgroei van ionen te simuleren en geïmplementeerd door de auteur. De implementatie van het algoritme produceerde fysisch identieke resultaten voor een variërende kans op aanhechting (S). Een variërende ionenconcentratie (f) produceerde wel materialen met verschillende porositeit en fractale dimensie. Deze materialen (samples) zijn geanalyseerd als een filter in een deeltjesstroom tussen een potentiaal. De overdrachtskans van het materiaal voor één deeltje werd gesimuleerd en de overdrachtskans werd gefit met een logistieke functie. De correlatie tussen de exponentiële factor k en het Sigmoid halfpunt x_0 van de logistieke functie werd kwalitatief beschreven als volgt: een hogere fractale dimensie is gecorreleerd aan een lagere absolute waarde van k en een lagere waarde van x_0 .

2 Inleiding

Poreuze materialen worden overal in de natuur teruggevonden. Ook materialen gemaakt door menselijke industrie hebben vaak poreuze eigenschappen. De microstructuren van deze poriën kunnen enorm complex worden en het exact modelleren ervan biedt een uitdaging. In functie daarvan wordt al enkele jaren onderzoek gedaan naar poreuze materialen als fractale objecten. Yu en Li [1] beschreven al dat zandsteen fractale eigenschappen bevat op lengteschalen van 10\AA tot $100\mu\text{m}$. Andere onderzoeksgroepen gebruiken ook fractale systemen als model voor poreuze materialen [2, 3]. Deze systemen kunnen gesimuleerd worden door op basis van een Random Walk [4].

De complexiteit van poreuze materialen maakt onderzoek naar transport doorheen deze media ook uitdagend. Diffusie is hierbij een belangrijk mechanisme en zou in bepaalde gevallen zelfs dominant kunnen zijn. In het algemeen kan diffusie beschreven worden als een Random Walk. Als de diameter van de poriën kleiner wordt dan de vrije weglengte overheerst Knudsendiffusie [5]. Bij het onderzoeken naar diffusie is de diffusieconstante een belangrijke eigenschap. De diffusieconstante (D) is een maat van de snelheid waarmee deeltjes kunnen diffunderen. D heeft de dimensie $[m^2s^{-1}]$. Om een volledig beeld te krijgen van D door een poreus materiaal kan gebruik gemaakt worden van de Bosanquet vergelijking [2]:

$$D = \left(\frac{1}{D_0} + \frac{1}{D_k} \right)^{-1} \quad (1)$$

Deze beschrijft diffusie waar zowel bulk diffusie, met bulkdiffusie¹ coëfficiënt D_0 , en Knudsendiffusie, met coëfficiënt D_k , een rol spelen. Deze relatie blijft gelden voor materialen met een willekeurige poriestructuur [2]. Er wordt hier van uitgegaan dat het materiaal geen deeltjes absorbeert en er geen diffusie door het oppervlakte plaatsvindt. Een volledige afleiding van de diffusieconstante voor poreuze materialen werd al gedaan door Zheng *et al.* [6].

In dit verslag wordt diffusie door gesimuleerde poreuze media gemodelleerd aan de hand van Random Walk.

3 Simulaties van poreuze materialen

Bij het simuleren van poreuze materialen met behulp van een random walk werd er beroep gedaan op een methode beschreven door Kaye in *A Random Walk Through Fractal Dimensions* [4, p. 200-203]. Deze methode werd ontwikkeld door Nowick en Mader om kristalgroei van ionen op een elektrode te simuleren. Kaye maakt in zijn tekst de opmerking dat voor bepaalde parameters de kristallen gelijken aan een poreus materiaal.

Er worden verschillende kristallen gesimuleerd door de gebruikte parameters te veranderen. In de

¹diffusie van deeltjes door een kristal

techniek beschreven door Kaye wordt al opgemerkt dat de concentratie (f) en kans op aanhechting (S) op het groeiende kristal belangrijke parameters zijn. Het zijn deze parameters die gevarieerd worden om verschillende eigenschappen van het materiaal te verkrijgen.

In het bijzonder gaat een kleinere S zorgen voor een "bemoste" kristalgroei. Het is duidelijk op de afbeelding die Kaye toont dat de waarde van S , $S \in [0, 1]$, grotendeels gaat bepalen wat de porositeit van het materiaal wordt.

Er wordt vervolgens geprobeerd een analyse te maken van het verkregen materiaal aan de hand van technieken beschreven door Yu en Li[1]. Ze beschrijven de volgende equivalente relaties tussen de fractale dimensie van de verkregen structuur en de porositeit:

$$\phi = \left(\frac{\lambda_{min}}{\lambda_{max}} \right)^{d-D_f} \quad (2)$$

$$D_f = d - \frac{\ln(\phi)}{\ln\left(\frac{\lambda_{min}}{\lambda_{max}}\right)} \quad (3)$$

D_f is de fractale dimensie en ϕ is de porositeit. De constanten λ_{min} en λ_{max} zijn respectievelijk de minimum en maximum diameter van een porie en d is de euclidische dimensie. In dit paper wordt er steeds gewerkt met 2-dimensionale ruimten, dan geldt er dat $d = 2$.

Yu en Li maken het argument dat deze toepasbaar zijn op zowel exact zelfgelijkende fractalen als statistische fractalen [1]. Het onderscheid tussen exacte fractalen en statistische fractalen wordt gemaakt door Yu en Li als volgt: exacte fractalen zijn zelfgelijkend in een globale context, terwijl statistische fractalen slechts zelfgelijkend zijn in een lokale context.

Poreuze materialen met willekeurige poriën zijn statistische fractalen [1] en de vergelijkingen (2) en (3) zijn dus toepasbaar op de systeem geproduceerd door de techniek van Nowich en Mader.

De implementatie van de techniek gebeurde in Python. Initieel wordt er een leeg raster gecreëerd. Dit wordt willekeurig (uniform) gevuld met deeltjes tot een bepaalde concentratie (f) deeltjes bereikt wordt.

Vervolgens gaan de deeltjes zich bewegen door het raster met een random walk tot ze zich hechten aan het groeiende kristal. Deze bewegende deeltjes noemen we vrije deeltjes. We nemen aan dat vrije deeltjes geen uitoefenen met elkaar. Ze kunnen wel botsen tegen de rand en ze kunnen zich vasthechten aan het kristal als ze op een loodrechte richting van een deeltje staan dat al deel uitmaakt van het kristal.

In het algoritme vertalen deze regels als volgt:

- 1) Als een deeltje beweegt naar een positie in het raster waar al een deeltje staat, gebeurt er deze iteratie niks.
- 2) Als een deeltje tegen een muur beweegt, gaat die van de muur afkaatsen. In code zeggen we dat de (horizontale of verticale) verplaatsing van teken wisselt.

3) Wanneer een deeltje beweegt langs een deeltje dat vast zit in het kristal kan het gevangen worden. "Langs" wordt gedefinieerd als zijnde een cel links, rechts, boven of onder een deeltje in het kristal. Diagonale richtingen doen voor het vangen van vrije deeltjes niet mee. Een gevangen deeltje wordt uit de lijst van vrije deeltjes gehaald en gaat in volgende iteraties niet meer mee doen aan de bewegingen.

De concentratie boven het kristal wordt constant gehouden door nieuwe deeltjes toe te voegen boven het hoogste ² gevangen deeltje. Op het einde van de simulatie gooien we alle vrije deeltjes weg en houden enkel het kristal over. Dit kristal vormt dat het gesimuleerde poreus materiaal.

Na het simuleren van de verschillende materialen kan er gekeken worden naar de fractale dimensie en de porositeit van die materialen. Porositeit kan gedefinieerd worden als [1]

$$\phi = \frac{A_p}{A_t}, \quad (4)$$

met A_p de totale oppervlakte van die poriën en A_t de totale oppervlakte van het raster. Als we stellen dat elke cel in het raster een oppervlakte 1 heeft kunnen deze makkelijk bepaald worden:

$$A_t = \sum C, \quad (5)$$

$$A_p = \sum C_u, \quad (6)$$

waar C een cel in raster is en C_u een lege cel in het raster. Gebruikmakend van (3) kan de fractale dimensie van het materiaal bepaald worden. Om deze berekening te kunnen maken moet er wel een zinnige definitie van λ_{min} en λ_{max} gevonden worden. λ_{min} is per gevolg van de simulatietechniek gelijk aan 1. Dit is de minimum ruimte die kan worden opengelaten.

Idealiter wordt voor elke set parameters verschillende simulaties uitgevoerd om een ensemble van identieke materialen te maken. De identieke macroscopische eigenschappen zijn dan de gesimuleerde parameters.

De volgende stap is de random walk van een ensemble van deeltjes door elk gesimuleerd materiaal simuleren.

4 Diffusie door het materiaal

Transport door het materiaal wordt gesimuleerd met een random walk. Een deeltje wordt vlak onder het materiaal aangemaakt en kan in één tijdstap zich oftewel voortbewegen in acht richtingen of het deeltje kan op zijn positie blijven staan.

²In de code wordt gebruik gemaakt van matrix conventies voor rijen en kolommen. De "hoogste" rij wordt gedefinieerd als de rij met de hoogste index. Het kristal groet dus eigenlijk van boven naar onder.

De kansverdeling van de stappen in de random walk is als volgt:

$$a_i = \frac{1 - a_{up}}{8}, \quad (7)$$

deze is equivalent met:

$$a_{up} = 1 - 8a_i. \quad (8)$$

In de simulatie wordt de kans om omhoog te bewegen a_{up} vastgelegd. De kans a_i om in een andere richting te bewegen, of om niet te bewegen, wordt dan gegeven door vergelijking (7). Fysisch komt deze bias overeen met een potentiaalverschil en het gesimuleerde systeem is analoog aan een filter die in een deeltjesstroom wordt gezet.

In eerste instantie wordt er gewerkt met één deeltje. Op deze manier kan de overdrachtskans door de filter voor één deeltje benaderd worden. Deze kans gaat een functie zijn van de dikte van de filter. Een algoritme werd uitgewerkt om een ensemble van honderd deeltjes door een filter te sturen van een bepaalde dikte. In werkelijkheid in deze filter een "slice" van een sample. Dit werd gedaan voor elk gegenereerd sample. De regels van de random walk zijn evident: een deeltje kan enkel bewegen naar een vrije positie en kan niet door de rand bewegen. De overdrachtskans in functie van de dikte van de filter geeft aan hoe diep een deeltje kan penetreren in het materiaal.

Een belangrijke beperking bij deze simulaties is het feit dat de minimum doorsnede van een porie gelijk is aan de breedte van de deeltjes die erdoor proberen bewegen. Dit is omdat de poreuze materialen en de diffusie van de deeltjes gesimuleerd werden met deeltjes van dezelfde grootte.

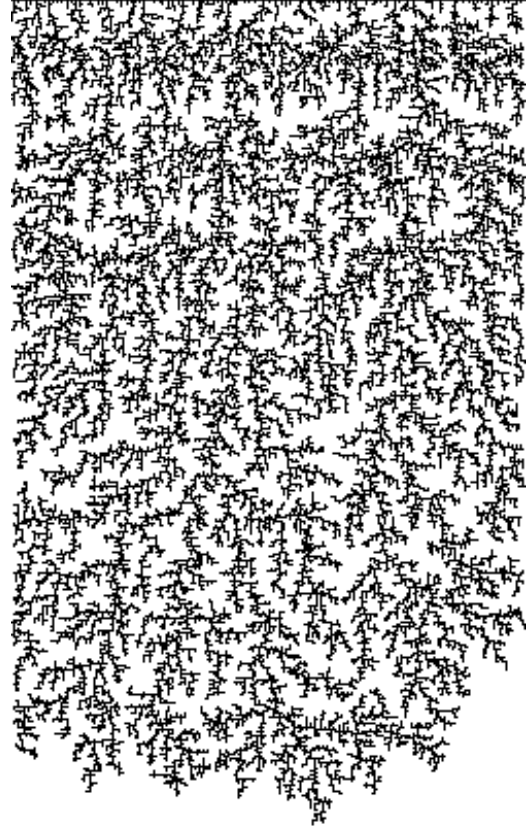
5 Resultaten

5.1 Genereren van poreuze materialen

De afhankelijkheid van S voor het aanmaken van de materialen was niet zoals verwacht. Bij visuele inspectie van de gegenereerde samples was de "mossige" aard van de samples bij lage S niet duidelijk zichtbaar.



(a) $S = 0.01$



(b) $S = 1$

Figuur 1: Samples van het gegenereerd materiaal voor verschillende S

Om dit verder te analyseren werd gekeken naar de gemiddelde fractale dimensie en porositeit van de gegenereerde samples aan de hand van formules (3) en (2) (zie tabel 1). De verwachting is dat voor $S = 1$ en $S = 0.01$ de porositeit zou verschillen. Dit is niet het geval, wat staat dat de parameter S zich inderdaad niet gedraagt zoals verwacht. Aangezien deze techniek van simuleren in het verleden wel gewerkt heeft is er vermoedelijk een probleem met de specifieke implementatie van het algoritme dat gebruikt werd.

Om toch een variatie van fractale dimensie te krijgen werd over de concentratie f geïtereerd met $S = 1$ en dezelfde analyse als hierboven gedaan. Deze resultaten staan in tabel 2. Het variëren van de concentratie heeft als effect dat er meer plaats is tussen de "boom"structuren. Dit zorgt voor zowel een hogere porositeit als een grotere λ_{max} . De verwachting is dan ook dat de fractale dimensie veranderd voor verschillende concentraties.

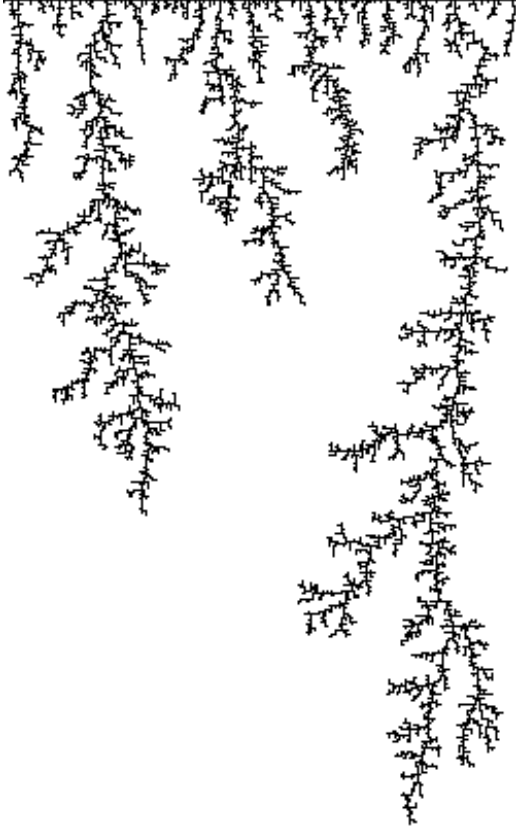
S	Porositeit (gem.)	Fractale dimensie (gem.)
0.01	0.740697	1.918370
0.02	0.740735	1.918697
0.05	0.736682	1.917208
0.10	0.738342	1.918724
0.50	0.738397	1.918122
1.00	0.742411	1.920588

Tabel 1: Gemiddelde porositeit en fractale dimensie van gegenereerde poreuze materialen voor variërende S.

S	Porositeit (gem.)	Fractale dimensie (gem.)
0.1	0.916468	1.983575
0.2	0.889770	1.977421
0.3	0.846989	1.962859
0.4	0.794969	1.943911

Tabel 2: Gemiddelde porositeit en fractale dimensie van gegenereerde poreuze materialen voor variërende f.

Om te bevestigen dat het verwachte verband tussen de concentratie en porositeit bestaat werden deze geplot in functie van de parameter f (figuur 3). Er is duidelijk een verband te zien die aansluit met de verwachtingen, dus de samples die gegenereerd zijn met variërende concentratie (f) in plaats van variërende kans op aanhechting (S) worden gebruikt voor de analyse. Een ander gevolg is dat er nu gewerkt wordt met maar 10 samples per iteratie in plaats van 50 wegens de lange simulatietijd die nodig is om samples te groeien bij lage concentraties.

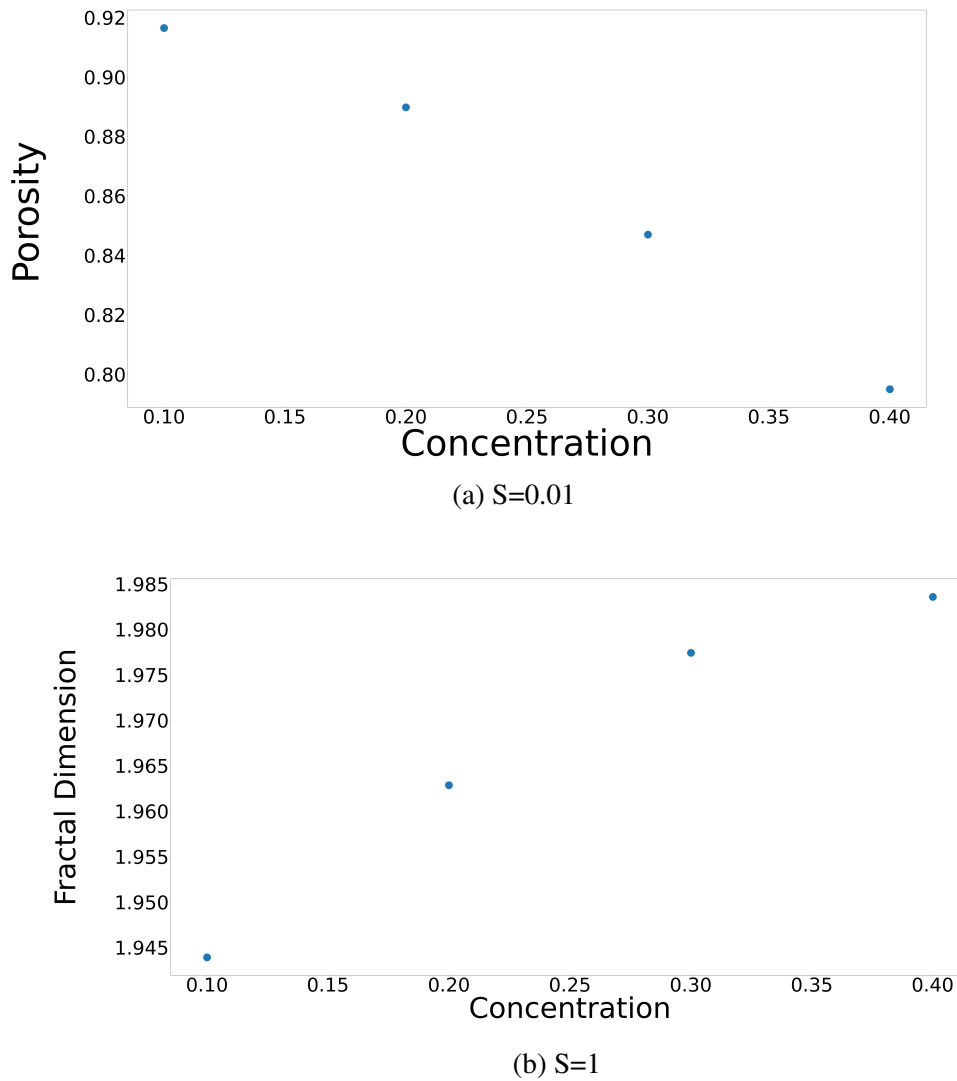


(a) $f = 0.1$



(b) $f = 0.4$

Figuur 2: Twee voorbeelden van samples gegenereerd met verschillende concentratie



Figuur 3: De gemiddelde porositeit en fractale dimensies van de samples in functie van de concentratie

5.2 Diffusie door fractale materialen

De verwachte vorm van de overdrachtskans in functie van de dikte van de sample is exponentieel dalend. Simulaties voor één bepaald sample gaven eerder een logistieke vorm:

$$f(x) = \frac{L}{1 + e^{-k(x-x_0)}}, \quad (9)$$

waar

- L, de maximum van de functie;
- k, de mate van logistieke groei;

x_0 , de waarde van x waar de curve het Sigmoid halfpunt ³ bereikt.

De logistieke functie is dan ook gebruikt om de data uit de experimenten te fitten. Om simulatietijd te beperken is een afschatting gebeurd naar hoe snel de logistieke functie gaat dalen. Er werd op basis van die eerste simulaties van uitgegaan dat bij een dikte van het sample gelijk aan 50 de logistieke functie dicht bij nul zal zitten. Voor $f=0.1$ werd de maximale dikte op 75 gezet wegens het trager dalen van de functie. Ook de andere parameters konden worden geschat als volgt:

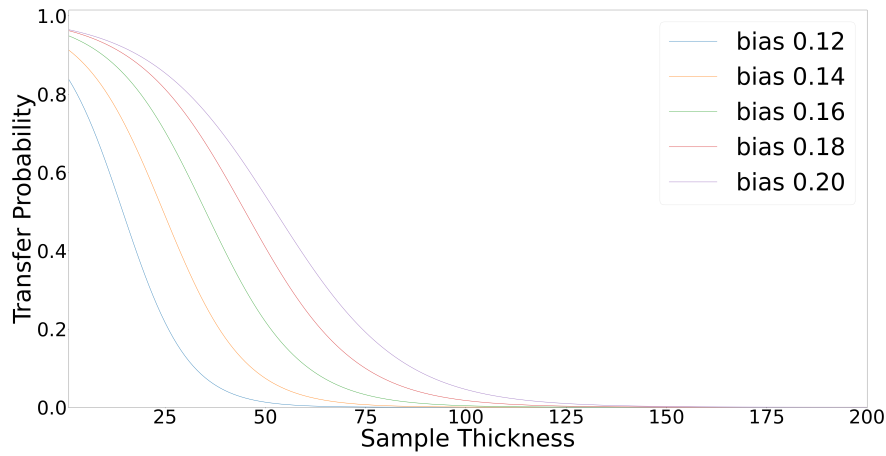
$$\begin{aligned} L &= 1, \\ k &\in [-1, 0], \\ x_0 &\in [0, 50] \text{ voor } f = 0.4, f = 0.3, f = 0.2, \\ x_0 &\in [0, 75] \text{ voor } f = 0.1 \end{aligned}$$

Dit werd gedaan voor verschillende waarden van a_{up} en geplot in dezelfde figuur. De genormaliseerde grafieken staan in appendix B, de gefitte grafieken (geëxtrapoleerd naar het bereik $[0, 200]$) voor $f = 0.4$ en $f = 0.1$ staan in figuur 4.⁴

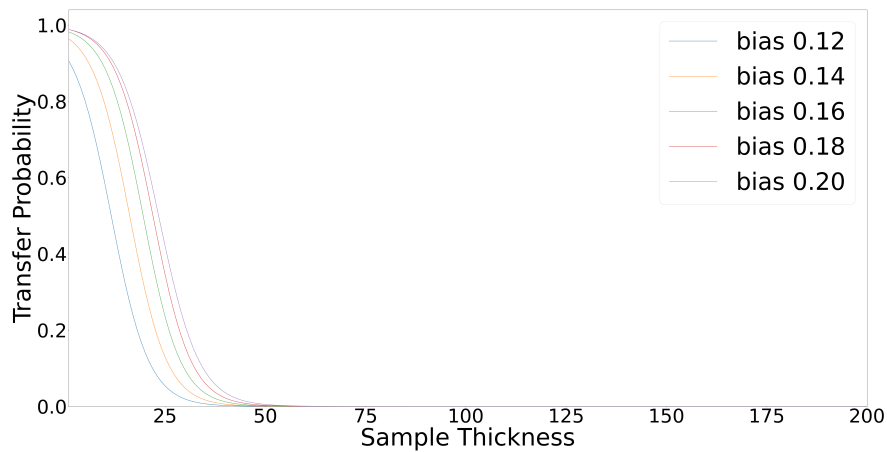
Uit de grafieken is het duidelijk dat k meer negatief wordt als de concentratie deeltjes waarmee de samples worden opgebouwd toeneemt. Aangezien de porositeit daalt bij toenemende concentratie ligt dat dus in lijn met de verwachtingen: deeltjes kunnen minder makkelijk penetreren als de porositeit lager ligt. De fractale dimensie van de samples daalt ook bij toenemende concentratie. Een hogere fractale dimensie is dus gecorreleerd aan lagere absolute waarde van de parameter k . De waarde van het Sigmoid halfpunt is gelijkaardig gecorreleerd aan een hogere fractale dimensie.

³Vermoedelijk bestaat hier een betere Nederlandse term voor... Dit is het punt waar de functie van Sigmoid de y-as snijdt. De signoid functie is een speciaal geval van de logistieke functie.

⁴De grafieken voor alle concentraties zijn terug te vinden in appendix C.



(a) $f = 0.1$



(b) $f = 0.4$

Figuur 4: De gefitte overdrachtskansen voor verschillende concentraties, geëxtrapoleerd naar het bereik $[0,200]$. De sample thickness wordt hier gegeven in een arbitraire eenheid (het aantal rijen in het raster)

6 Conclusie

Het gebrek aan invloed van S in de implementatie het algoritme, waar in het verleden dit algoritme wel de gewenste resultaten produceerde, wijst mogelijks op een fundamentele fout in de implementatie. Het laat doorhebben van deze fout geeft geleid tot verloren tijd en een analyse gebaseerd op minder data (4 maal 10 samples in plaats van 6 maal 50 samples). De analyse is dus minder betrouwbaar dan initieel de opzet was.

Desondanks kon er toch een zinnige analyse uitgevoerd worden die aansluit bij de verwachtingen. Een

interessante conclusie die kan getrokken worden is dat de samples die gemaakt werden met een hogere concentratie (wat leidde tot een lagere fractale dimensie) voorspelbaarder zijn als filter. Deeltjes kunnen minder diep doordringen in het materiaal, maar de mate van afvalling van de penetratiekans is scherper dan bij materialen die gemaakt werden met een lagere concentratie.

Referenties

1. Yu, B. & Li, J. Some Fractal Characters of Porous Media. *Fractals* **09** (nov 2011).
2. Zheng, Q., Fan, J., Li, X. & Wang, S. Fractal Modeling of Pore Structure and Ionic Diffisivity for Cement Paste. *Fractals* **26** (mrt 2018).
3. Gao, Y., Jiang, J.-y. & Wu, K. Fractal Modeling of Pore Structure and Ionic Diffusivity for Cement Paste. *Advances in Materials Science and Engineering* **2016**, 1–8 (jan 2016).
4. Kaye, B. H. *A Random Walk Through Fractal Dimensions* (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1994).
5. Malek, K. & Coppens, M.-O. Knudsen self- and Fickian diffusion in rough nanoporous media. *The Journal of Chemical Physics* **119**, 2801–2811 (2003).
6. Zheng, Q., Yu, B., Wang, S. & Luo, L. A diffusivity model for gas diffusion through fractal porous media. *Chemical Engineering Science* **68**, 650–655 (jan 2012).

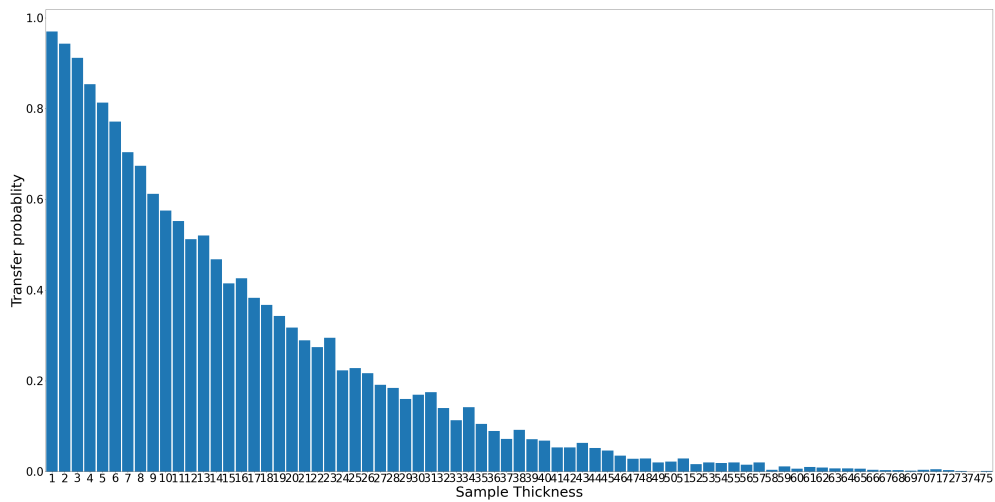
Appendices

A GitHub Link

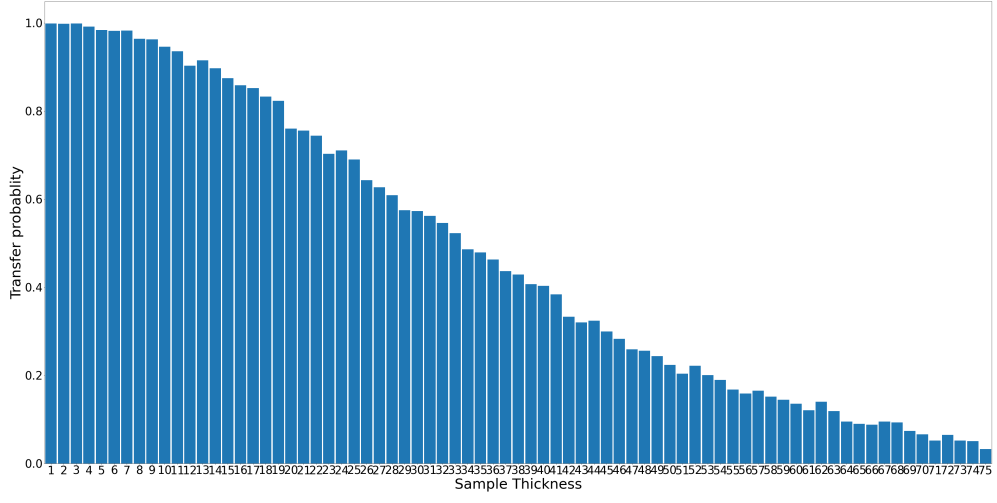
https://github.com/Kristof-Heyndels/statistische_project/

B Gesimuleerde overdrachtskans data

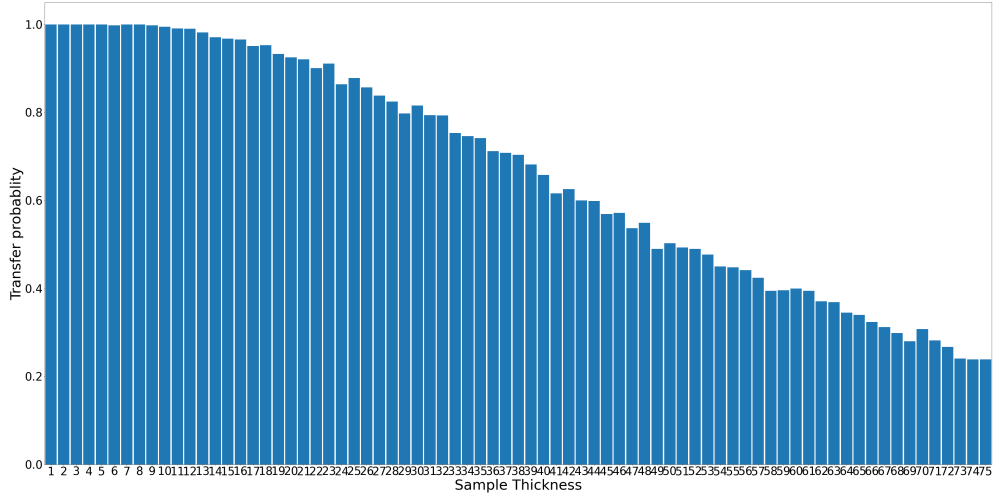
Hier staan enkele voorbeelden. De volledige data is te vinden op github.



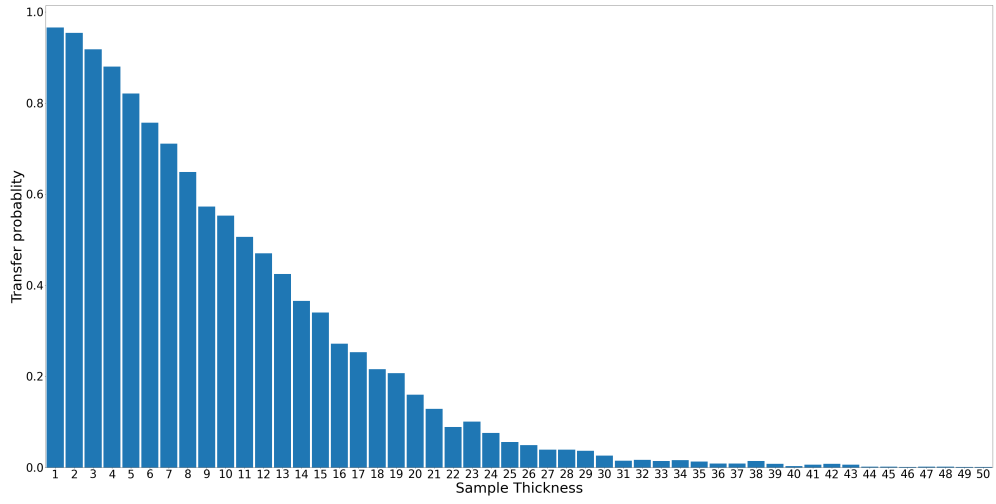
(a) $f = 0.1$, $a_{up} = 0.12$



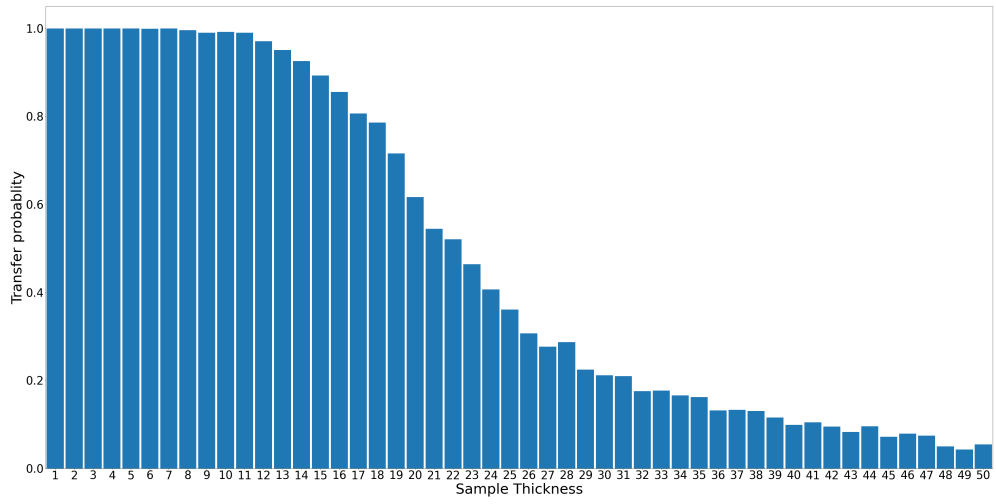
(a) $f = 0.1, a_{up} = 0.16$



(a) $f = 0.1, a_{up} = 0.20$

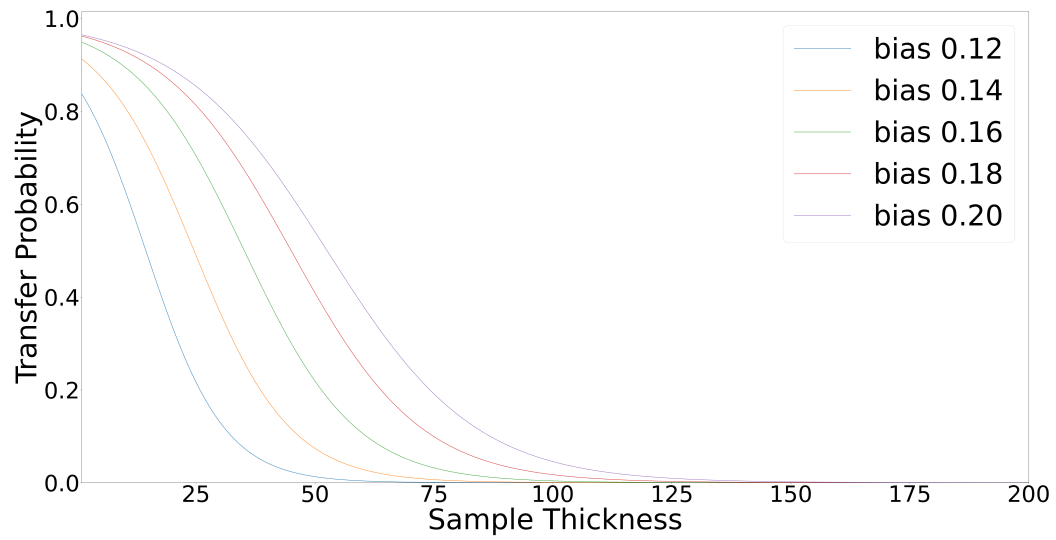


(a) $f = 0.4, a_{up} = 0.12$

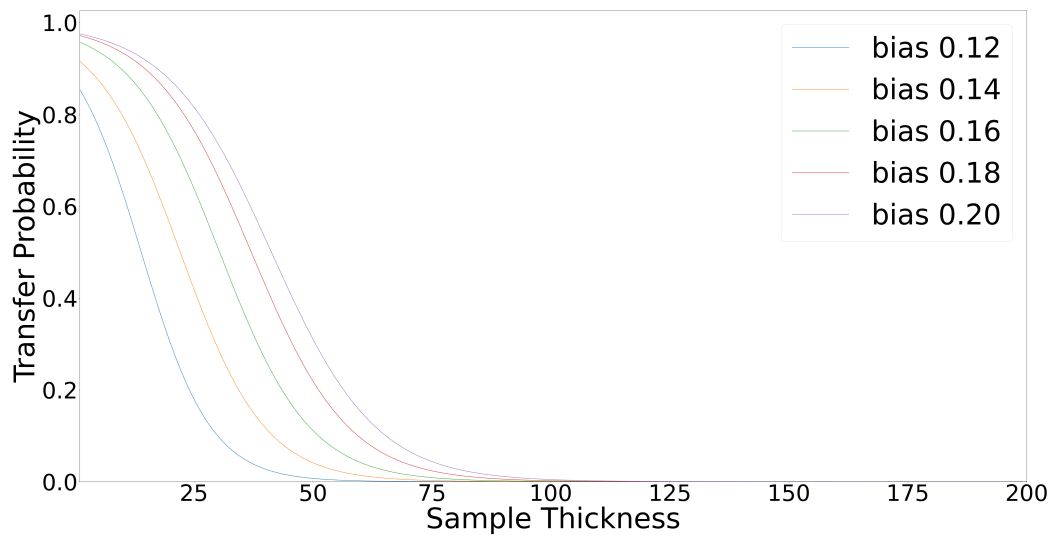


(a) $f = 0.4, a_{up} = 0.20$

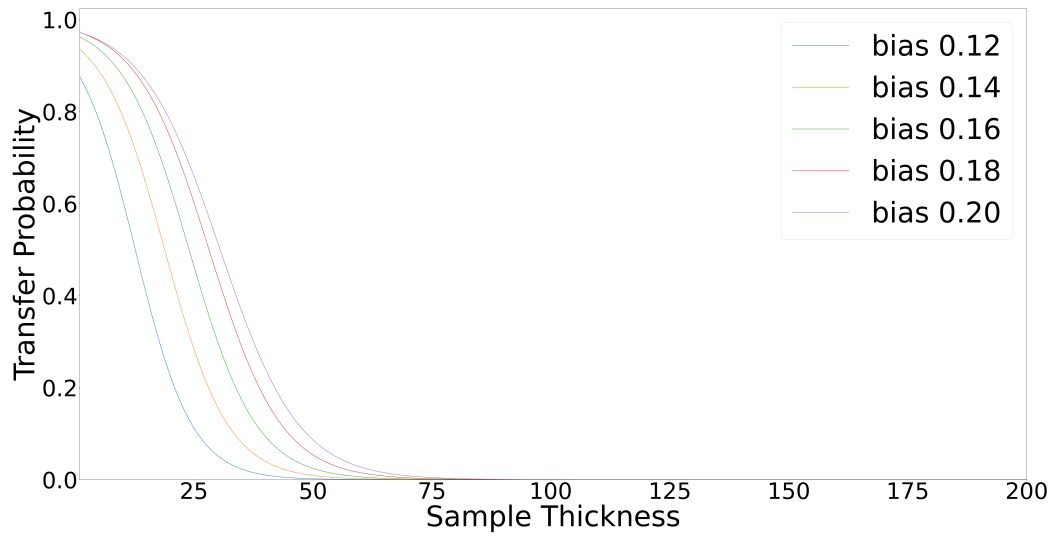
C Gefitte en geëxtrapoleerde grafieken van de overdrachtskans



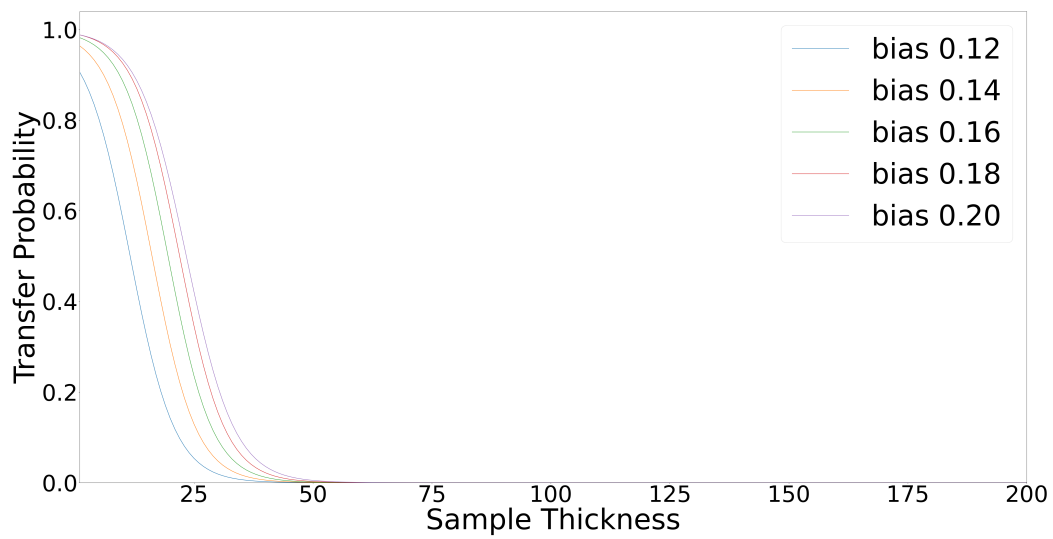
(a) $f = 0.1$



(a) $f = 0.2$



(a) $f = 0.3$



(a) $f = 0.4$

Figuur 13: De gefitte overdrachtskansen voor verschillende concentraties, geëxtrapoleerd naar het bereik [0,200].