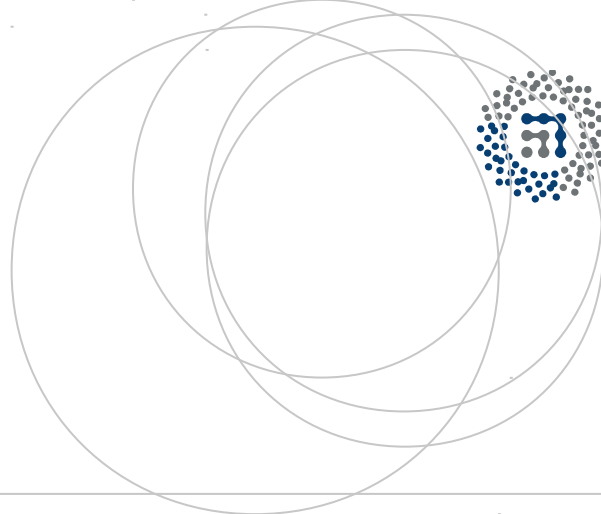


eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología



Gradu Amaierako Lana / Trabajo Fin de Grado
Fisikako Gradua / Grado en Física

***Pickering* Emultsioen Simulazioa Langmuir Xurgapen Eredua Erabiliz**

Egilea/Autor/a:
Mikel Arruabarrena Larrarte
Zuzendaria/Director/a:
Josu M. Igartua

Laburpena

Lan honetan Langmuir xurgapen eredua aztertuko da. Eredua emulsiioen arloan aplikatuko da, eta honen erabilgarritasunaz jabetzeko zenbakizko simulazio batzuk egin. Hasteko, sarrera labur bat aurkezten da, lanaren testuingurua eta honen helburuak aipatuz. Jarraian, oinarri teorikoan, emulsiioen inguruko teoria eta lanaren formalismo matematikoa aurkezten dira. Oinarri praktikoan, simulazioak egiteko behar izan diren metodoak garatzen dira. Ondoren, lortutako emaitzak ageri dira irudi moduan, eta hauen inguruko iruzkinak. Bukatzeko, ondorioak eta izandako arazo nagusiak komentatu dira, eta erabilitako kodearen eskema bat atxiki.

Aurkibidea

Irudien Zerrenda	V
1 Sarrera eta helburuak	1
2 Oinarri teorikoa	2
2.1 Koloideak eta emultsioak	2
2.1.1 Pickering emultsioak	2
2.2 Fisika estatistikoa.	3
2.2.1 Multzo kanonikoa	3
2.2.2 Multzo makrokanonikoa	3
2.2.3 Gas ideala	4
2.3 Langmuir xurgapen eredua	5
2.3.1 Beste Langmuir isoterma bat	6
2.3.2 Langmuir isotermak Boltzmann banaketan kasurako	7
2.4 Poisson-en eta Boltzmann-en ekuazioa	8
2.5 Dentsitatearen funtzionalaren teoria (DFT)	10
2.5.1 DFT: Adibideak	10
3 Emultsioen azterketa termodinamikoa	13
3.1 Partikula solidorik gabeko emultsioak: Responsive Oils	13
3.1.1 Potentzial grankanonikoaren kalkulua	14
3.1.2 Potentzialaren minimizazioa	15
3.2 Metanol iturriarekin kontaktuan	17
3.3 Partikula solidoak gehituz	18
3.3.1 Potentzialaren minimizazioa	20
4 Oinarri praktikoa	21
4.1 Poisson Boltzmann ekuazioaren ebazpen numerikoa: Lasaikuntza metodoa	21
4.1.1 Diskretizazioa	21
4.1.2 Lasaikuntza metodoa	22
4.1.3 Aplikazioa Poisson Boltzmann ekuazioari	22
4.2 Integralaren ebazpena: Trapezioaren erregela	24
4.2.1 Trapezioaren erregela	24
4.2.2 Trapezioaren erregela konposatua	24
5 Emaitzak	26
5.1 Responsive oil model	26
5.1.1 ρ_s aldatuz	28
5.1.2 x olio-frakzioa aldatuz	29
5.1.3 Erreakzio bakarra kontsideratuz	31
5.2 Hondoko metanol kontzentrazioarekin	32
5.3 Emaiza esperimentalekin alderaketa	34
5.4 Partikula solidoak gehituz	35
6 Ondorioak	38

7 Bibliografia	40
Eranskina A 3.1 eta 3.2 ataletako ereduaren kodea	41
Eranskina B 3.3 ataleko ereduaren kodea	45

Irudien Zerrenda

1	<i>Responsive oil</i> ereduaren irudi kualitatiboa, katioi eta anioien xurgapen erreakzioak adierazita.	13
2	<i>Pickering</i> emulsio bateko olio tanta baten irudi kualitatiboa.	18
3	f funtzioaren integralaren hurbilketa [a,b] tartean.	24
4	Trapezioaren erregela konposatua (n=4).	25
5	Potentzial grankanonikoa 1.Taulako parametroen kasurako.	26
6	Potentzial grankanonikoa eta osagaiak	27
7	Karga dentsitateak.	28
8	Potentzial grankanonikoa ioien kontzentrazioa aldatuz.	28
9	a minimoa ioien kontzentrazioa aldatuz.	29
10	Potentzial grankanonikoa olio frakzioa aldatuz.	30
11	a minimoa olio frakzioa aldatuz.	30
12	Katioi-xurgapena bakarrik kontsideratuz.	31
13	Anioi-xurgapena bakarrik kontsideratuz.	32
14	Metanol-iturriarekin kontaktuan.	33
15	Metanol kontzentrazioa aldatuz.	33
16	Erradio esperimental eta zenbakizkoaren arteko alderaketa, zenbait (K_c, K_a) bikotetarako	34
17	Potentzial grankanonikoa a erradioaren menpe.	36
18	Karga-dentsitateak, $h = -2 \text{ nm}$. Partikulen gainazaletako karga dentsitateak dira $\sigma_{Katioi c}$ eta $\sigma_{Anioi c}$	36
19	Olio gainazalean katioien xurgapena eta partikulen gainazalean anioien xurgapena bakarrik kontsideratuz. (K^+, K_c^-) = ($10^{-3}, 5 \cdot 10^{-3}$) mM. Potentziala minimoa da $a = 34 \text{ nm}$ -tan.	37
20	Olio gainazalean anioien xurgapena eta partikulen gainazalean katioien xurgapena bakarrik kontsideratuz. (K^-, K_c^+) = (40,49 mM). Hemen, $\rho_s = 2 \text{ mM}$, eta potentzialak minimoa ageri du $a = 90 \text{ nm}$ -tan.	37

1 Sarrera eta helburuak

Emultsioen erabilera zabala da gaur egun. Elikadura arloan, sendagaien prestakuntzan zein petrolioaren fintzean, emultsioek garrantzi nabarmena dute. Honengatik, aspalditik aztertu dira, baina horien konplexutasuna dela eta oraindik ez dago edozein emultsiori aplikatu dakioken eredu unibertsalik.

Lan honetan *Pickering* motako emultsioak aztertzen dira, *Spontaneous emulsification of Pickering emulsions without additives* [1] eta *Looking deeper into emulsions and suspensions ionic screening, fractionation and adsorption* [2] lanetan garatutako eredu teorikoak erabiliz. *Fortran* hizkuntzan idatzitako kode batez, sistemaren zenbait magnitude zenbakiz ebatzi dira, emultsio hauen oreka-egoera eta egonkortasuna aztertzeko, besteak beste. Partikula solidorik gabeko eredu ebatzi da lehenbizi, eta eredu orokortuz, partikula solidodun Pickering emultsioak aztertu dira jarraian.

Funtsean, gradu amaierako lan honen helburua Langmuir xurgapen eredu ezagutu eta haren aplikagarritasunaz jabetzea da, fisika estatistikoaren testuinguruan. Emultsioen azterketa interes handikoa da honetarako, aukera ematen baitu eredu teoriko bat garatzeaz gain esperimenduetan lortutako emaitzekin alderatzeko. [1] eta [2] irakurri eta gero, erabaki zen lan hauetako zenbait emaitza errepikatzea, honetarako kode propio bat idatziz. Lortutako zenbakizko emaitza batzuk [3]-ko emaitza esperimentalekin aldera daitezke, ereduaren baliagarritasuna berresteko.

2 Oinarri teorikoa

2.1 Koloideak eta emultsioak

Koloide bat da fase jarraitu batez (dispertsio ingurunea) eta fase ez-jarraitu batez (dispertsatutako fasea) osatutako nahastea. Oro har, koloideko elementuak partikula solidoak, likidoak zein gas-burbuilak izan daitezke, eta $10 - 10^4 \text{ \AA}$ bitarteko tamaina dute.

Nahastezinak diren bi likidok osatutako koloideari emultsio deritzo. Adibide ohikoena ura eta olioaren nahastea da. Nahasteari energia kantitate jakin bat emanez gero (astinduz esate baterako), nahaste lauso bat sortzen da, pausagunean utziz gero banandu eta hasierako egoerara itzuliko dena.

Emultsioen fisika ez da tribiala, ordea. Bi likido nahastezinen sistemari ematen zaion energia beharrezkoa da dispertsatutako fasea elementu txikiagotan banatu eta bi likidoen arteko gainzala handitzeko. Izan ere, zenbat eta handiagoa izan bi likidoen arteko azalera orduan eta handiagoa da sistemaren energia. Emultsioa sortarazi ostean, hau egonkorra izan dadin, fase dispertsatuko tantek bereizita mantendu behar dute eta, honetarako, gainazaleko geruzak nahiko biskosoa izan behar du eta tantek, nahiko txikiak. Gehienetan, beharrezkoa da agente emultsifikatzaileak erabiltzea emultsioak bere horretan iraun dezan.

Emultsifikatzaileak gainazalean eragiten duten substantziak dira gehienetan, bertan xurgatuak direnean geruza bat sortu eta fase dispertsatuko tanten arteko nahastea ekidinez. Xaboa, kasurako, emultsifikatzailea da, olio-ur gainazalean eragin eta hauen "nahastea" ahalbidetzen baitu, emultsioa sortuz.

2.1.1 Pickering emultsioak

Pickering emultsioak dira nanopartikula solidoen bidez egonkortutako emultsioak. Esate baterako, esne homogeneousatua Pickering emultsioa da, proteinak emultsifikatzaileak direlarik. Emaizta esperimental batzuen arabera [3], existitzen dira alde batetik, partikula solidorik gabe zinetikoki egonkorak diren Pickering emultsioak, eta bestetik, partikula solidoak gehituz termodinamikoki egonkorak direnak.

[3]-n burututako esperimentuetan, olio jakin bat eta gatz jakin baten soluzio akuosoa nahasi ziren, beren kasa emultsio bat eratu zutelarik (egun bateko tartean). Emultsio hau bi egunez izan zen egonkorra, osterantzean olio eta soluzio akuosoa bereizten hasi zirelarik. Bestetik, emultsioari partikula solidoak gehituz, behatu zen emultsioa egonkorra zela urte erdi baino gehiagoz. Gainera, tamaina desberdineko olio-tantadun emultsioak nahasita, erdibideko tamainako tantadun emultsio bat lortu zen, oreka termodinamiko iradokiz. [1]-eko ereduari jarraituz, lan honetako simulazioek emaitza esperimental hauek lortzea da helburua.

2.2 Fisika estatistikoa.

Aztergai den sistemak partikula kopuru oso handia (10^{24}) duenez, multzo estatistiko bezala azter daiteke. Multzo estatistikoak multzo mikrokanonikoa, kanonikoa eta makrokanonikoa dira. Multzo mikrokanonikoak V bolumen, N partikula kopuru eta E energia konstanteak dauzka. Multzo kanonikoaren energia ez da finkoa, energia trukatzeko baitu T tenperaturaren dagoen bero-iturriarekin. Multzo makrokanonikoak honez gain, partikulak trukatzeko dituen, μ potentzial kimikoa finkatzeko duen iturriarekin.

Atal honetan, tenperatura finkoan dagoen sistema deskribatzeko egokiak diren multzo kanoniko eta grankanonikoaren azalpen labur bat egingo da.

2.2.1 Multzo kanonikoa

Sistema baten partizio-funtzio kanonikoa hurrengoa da N partikula identikoko, V bolumeneko eta T tenperatura finkoko egoeran,

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} e^{-\beta H(\mathbf{r}, \mathbf{p})}, \quad (2.1)$$

$\mathbf{p} = (\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ eta $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, hurrenez hurren, momentu- eta posizio-banaketak direlarik. h Planck-en konstantea da. Sistema mikrogoera batean, H energiakoa bera, egoteko probabilitatea da p_c .

$$p_c = \frac{1}{N!h^{3N}} \frac{e^{-\beta H}}{Z}. \quad (2.2)$$

Batezbesteko energia eta entropia partizio-funtzioaren menpe idatz daitezke:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} p_c e^{-\beta H(\mathbf{r}, \mathbf{p})} = \frac{1}{N!h^{3N}Z} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} H e^{-\beta H(\mathbf{r}, \mathbf{p})} \\ &= -\frac{1}{N!h^{3N}Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} e^{-\beta H(\mathbf{r}, \mathbf{p})} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}, \end{aligned} \quad (2.3)$$

$$\begin{aligned} S &= -k_B \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} p_c \ln p_c = \frac{-k_B}{N!h^{3N}Z} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} e^{-\beta H} \ln \frac{e^{-\beta H}}{Z} \\ &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} + k_B \ln Z = k_B (\ln Z + \beta \langle E \rangle). \end{aligned} \quad (2.4)$$

Helmholtz energia-askea da multzo kanonikoan konstanteak diren (V, N, T) aldagaien menpeko potentzial termodinamikoa. (2.5) ekuazioak definitzen du.

$$F = \langle E \rangle - TS = -k_B T \ln Z \quad (2.5)$$

2.2.2 Multzo makrokanonikoa

Partizio-funtzio kanonikoen (2.6) baturak ematen du sistemaren partizio-funtzio makrokanonikoa, V bolumeneko, T tenperatura finkoko eta μ potentzial kimiko konstanteko egoeran.

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z(N, V, T) \quad (2.6)$$

Sistema N partikulako, $H(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ energiako (\mathbf{r}, \mathbf{p}) mikroegoeran egoteko probabilitate grankanonikoa hurrengoa da:

$$p_{GK} = \frac{1}{N!h^{3N}} \frac{e^{-\beta H + \beta \mu N}}{\Xi}. \quad (2.7)$$

Batez besteko partikula kopurua, berriz,

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \sum_{N=0}^{\infty} N \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} p_{GK} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} N \frac{e^{\beta \mu N}}{N!h^{3N}\Xi} \int d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{p} e^{-\beta H} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} N \frac{e^{\beta \mu N} Z}{\Xi} = \frac{1}{\Xi} \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \left(\sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \ln \Xi \end{aligned} \quad (2.8)$$

Potentzial grankanonikoa multzo makrokanonikoan konstanteak diren (μ, V, T) aldagaien menpeko potentzial termodinamikoa da. Definizioz,

$$\Omega = \langle E \rangle - TS - \mu N = F - \mu N = -k_B T \ln \Xi \quad (2.9)$$

2.2.3 Gas ideala

Gas ideala kontzeptu teoriko bat da, zorizko higadura duten eta euren artean elkarrekiten ez duten partikulaz osatutako sistema hipotetikoa. Zenbait sistema fisikok, hala ere, hurbilketa onean gas ideal portaera dute. Aurrerago garatzen den eredu teorikoan ugaritan agertzen dira gas idealaren energia-askea zein potentzial kimikoa.

Euren artean elkarrekintzarik gabe, V bolumenean eta T tenperaturan higitzen diren N partikula klasikoren Z partizio-funtzioa da

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \prod_{i=1}^N \int d^3\mathbf{p}_i e^{-\frac{\beta \mathbf{p}_i^2}{2m}} = \frac{V^N}{N!\Lambda^{3N}}, \quad (2.10)$$

m partikula baten masa eta $\Lambda = \frac{h}{2\pi m k_B T}$ De Broglie uhin-luzera termikoa izanik. Hurrenez hurren, F energia-askea eta μ potentzial kimikoa dira

$$\beta F = -\ln Z = N \left(\ln \left(\frac{N\Lambda^3}{V} \right) - 1 \right) \quad (2.11)$$

$$\beta \mu = \ln \rho \Lambda^3, \quad (2.12)$$

$\rho = \frac{N}{V}$ partikulen dentsitatea delarik. Energia-askearen adierazpenera heltzeko Stirlingen hurbilketa erabili da:

$$\ln N! \simeq N \ln N - N. \quad (2.13)$$

2.3 Langmuir xurgapen ereduak

Langmuir xurgapen ereduak ioien xurgapena deskribatzen du gainazal batean. Ereduak hurrengo onarpenak egiten ditu:

1. Gainazalean M xurgatze-toki identiko daude. M finkoa da.
2. Toki bakoitzean partikula bakarra lotu daiteke.
3. Lotura edo xurgapen hau inguruko xurgatze-tokien egoeraren independentea da.

Izan bedi S xurgatze-tokien, P^+ ioien eta SP^+ ioi bat xurgatu duten tokien arteko oreka-egoera. Xurgapena hurrengo erreakzioak emango du:



Betetako tokien kopurua $Z \leq M$ bada, (2.15) adierazpenak ematen du Z partikula xurgatuta dituen sistemaren partizio funtzio kanonikoa

$$Z_p = \frac{M!}{Z!(M-Z)!} e^{(-\beta FZ)}, \quad (2.15)$$

F betetako toki baten energia askea izanik. Betetako tokien kopuru aldakorreko sistema deskribatzen duen μ potentzial kimikoko sistemaren partizio-funtzio grankanonikoa honela definitzen da:

$$\Gamma = \sum_{Z=0}^M e^{-\beta FZ} Z_p = (1 + e^{\beta(\mu-F)})^M \quad (2.16)$$

Sistemaren Ω potentzial grakanonikoa da

$$\beta\Omega = -\ln \Gamma = -M \ln(1 + e^{\beta(\mu-F)}), \quad (2.17)$$

eta beraz, batez beste xurgatutako ioi kopurua

$$\langle Z \rangle = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \frac{M}{1 + e^{\beta(F-\mu)}}. \quad (2.18)$$

Langmuir isoterma da adierazpen hau. M eta F finkoetarako, $\langle Z \rangle \simeq 0$ eta $\langle Z \rangle \simeq M$ balioen artean aldatzen da, $\mu \ll F$ eta $\mu \gg F$ direnean, hurrenez hurren.

Betetako toki kopurua esperimentalki neur daitezkeen magnitudeekin lotu daiteke. Xurgapenaren (2.14) oreka-konstantearen adierazpenetik

$$K = \frac{[S][P^+]}{[SP^+]} = \frac{M - \langle Z \rangle}{\langle Z \rangle} \rho_{surf}, \quad (2.19)$$

eta hemendik $\langle Z \rangle$ askatuz,

$$\langle Z \rangle = \frac{M}{1 + \frac{K}{\rho_{surf}}} \quad (2.20)$$

Langmuir isoterma berresuratzen da, gainazal inguruko ioien dentsitatearen, xurgatze-tokien eta oreka-konstantearen menpe. Aurreko (2.18) eta (2.20) ekuazioak berdinduz,

$$e^{\beta(F-\mu)} = \frac{K}{\rho_{surf}} \quad (2.21)$$

eta

$$\beta F = \beta\mu + \ln \frac{K}{\rho_{surf}} \quad (2.22)$$

erlazioak lortzen dira.

2.3.1 Beste Langmuir isoterma bat

Izan bedi S xurgatze-toki, P- ioien, SP- ioi bat xurgatutako tokien eta A molekula neutroen arteko oreka.



Eredu honetan, Z_1 P⁻ ioi xurgatzen dira gainazalean, eta Z_1 molekula neutro askatu. Honez gain, A molekula neutroen ρ_m kontzentrazio bat dago, eta molekula neutroen kopurua $Z_2 = Z_1 + \rho_m V$ da, V molekula neutroak higi daitezkeen ingurunearen bolumena izanik. Xurgatze-toki finko (M) eta V bolueneko sistemaren partizio funtzioa hurrengoa da:

$$Z_p = \frac{M!}{Z_1!(M-Z_1)!} e^{-\beta F_1 Z_1} \frac{V^{Z_2}}{Z_2! \Lambda_2^{3Z_2}} \quad (2.24)$$

$F_1 = F + F_f$, F betetako toki baten energia askea eta F_f A partikula baten sorkuntza energia askea izanik. Λ_2 molekula neutroen uhin-luzera termikoa da. Molekula neutroak gas ideal moduan kontsideratu dira. Aurreko adierazpenetik abiatuz, partizio-funtzio grankanonikoa:

$$\Gamma = \sum_{Z_1=0}^M \sum_{Z_2=0}^{\infty} e^{\beta(\mu_1+\mu_2)Z_1} Z_p = (1 + e^{\beta(\mu_r-F_1)})^M \frac{V^{Z_2}}{Z_2! \Lambda_2^{3Z_2}} \quad (2.25)$$

Hemen μ_1 , μ_2 eta $\mu_r = \mu_1 + \mu_2$ SP⁻, A eta euren baturaren potentzial kimikoak dira, hurrenez hurren. Stirling-en hurbilketa erabiliz, sistemaren potentzial grankanonikoa lortzen da.

$$\beta\Omega = -\ln \Gamma = -M \ln(1 + e^{\beta(\mu_r-F_1)}) + Z_2 \ln \frac{Z_2 \Lambda_2^3}{V} - Z_2 \quad (2.26)$$

Aurreko atalean egin den moduan, posiblea da hemendik batez beste xurgatutako eta sortutako molekula neutroen kopurua lortzea.

$$\langle Z \rangle = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_r} = \frac{M}{1 + e^{\beta(F_1-\mu_r)}}, \quad (2.27)$$

Orekan, $\mu_s + \mu_{P^-} = \mu_{SP^+} + \mu_A = \mu_r$, eta dimentsiorik gabeko oreka-konstantea hurrengo ekuazioak definitzen du:

$$K = \frac{[S][P^-]}{[SP^-][A]} = \frac{(M - \langle Z_1 \rangle)\rho_{surf}}{\langle Z_1 \rangle(\rho_m V + \langle Z_1 \rangle)/V} \quad (2.28)$$

Bi ekuazioetatik abiatuz, $\langle Z \rangle$ kalkulatzen da, ρ_{surf} gainazaleko ioien, M toki kopuruaren, K oreka-konstantearen, ρ_m molekula neutroen kontzentrazioaren eta V bolumenaren menpe:

$$\langle Z_1 \rangle = \frac{1}{2}(-1 + \sqrt{1 + x_i})V(\rho_0 + \rho_m) \quad (2.29)$$

$x_i = \frac{4M\rho_0}{V(\rho_0 + \rho_m)^2}$ eta $\rho_0 = \frac{\rho_{surf}}{K}$ izanik.

Kasu limiteak

$x_i \ll 1$ tanta erradio handi edo M toki kopuru txikietarako gertatzen da. Taylor-en garapenetik,

$$\langle Z_1 \rangle \simeq \frac{M}{1 + \frac{\rho_m}{\rho_0}} = \frac{M}{1 + \frac{K\rho_m}{\rho_{surf}}}. \quad (2.30)$$

Ikusten denez, adierazpen hau xurgatze erreazio sinplearen oso antzekoa da.

$x_i \gg 1$ aurkako kasuetan gertatzen da, tanta erradio txiki edo olio bolumen frakzio handietarako.

$$\langle Z_1 \rangle \simeq \sqrt{M\rho_0 V} \quad (2.31)$$

Kasu honetan, xurgapena ez da ρ_m kontzentrazioaren menpekoa.

2.3.2 Langmuir isotermak Boltzmann banaketan kasurako

Izan bedi ρ_{surf} gainazaleko partikulen dentsitatea, hurrengo Boltzmann-en banaketek emandakoa.

$$\rho_{surf\pm} = \rho_s e^{\mp\phi(a)} \quad (2.32)$$

Hala, (2.20) eta (2.29) adierazpenak berridazten dira, ρ_{surf+} eta ρ_{surf-} erabiliz, hurrenez hurren:

$$\langle Z \rangle = \frac{M}{1 + \frac{K}{\rho_s} e^{\phi(a)}} \quad (2.33)$$

$$\langle Z' \rangle = \frac{1}{2}(-1 + \sqrt{1 + x_i})V(\rho_0 + \rho_m), \quad (2.34)$$

Hemen

$$x_i = \frac{4M\rho_0}{V(\rho_0 + \rho_m)^2} \quad (2.35)$$

eta

$$\rho_0 = \frac{\rho_s}{K'} e^{\phi(a)}. \quad (2.36)$$

2.4 Poisson-en eta Boltzmann-en ekuazioa

Karga puntualez inguratutako a erradioko esfera kargatu baten kasuan, Poisson-en ekuazioak (2.37) ematen du potentzial elektrostatikoa.

$$\nabla^2 \Phi(r) = -\frac{4\pi e Q(r)}{\epsilon} \quad (2.37)$$

Potentzial elektrostatikoa da $\Phi(r)$. Karga banaketa da $Q(r) = \rho(r) + q(r) = \rho_+(r) - \rho_-(r) + \sigma\delta(r-a)$, $\rho(r)$ batez besteko ioien karga banaketa eta $q(r)$ gainazaleko karga banaketa izanik. $\rho(r) = \rho_s(g_+(r) - g_-(r))$ moduan idatz daiteke, $g_+(r)$ eta $g_-(r)$ ioi positibo zein negatiboen banaketa erradialaren funtzioak izanik. Boltzmann-en legetik $g_{\pm}(r) = e^{\mp\beta e\Phi(r)}$ hartuz, karga dentsitatearen adierazpena berridazten da:

$$\begin{aligned} \rho(r) &= \rho_+(r) - \rho_-(r) = \rho_s(g_+(r) - g_-(r)) \\ &= -2\rho_s \sinh(\beta e\Phi(r)) \end{aligned} \quad (2.38)$$

Poisson-en eta Boltzmann-en ekuazioan (PB aurrerantzean) kargaren adierazpena ordezkatzuz,

$$\nabla^2 \Phi(r) = \frac{8\pi e \rho_s}{\epsilon} \sinh(\beta e\Phi(r)) - \frac{4\pi e \sigma}{\epsilon} \delta(r-a). \quad (2.39)$$

eta $\phi(r) = \beta e\Phi(r)$ aldagai aldaketa eginez, potentzial adimentsionalaren menpeko PB ekuazioa lortzen da:

$$\nabla^2 \phi(r) = \kappa^2 \sinh(\phi(r)) - 4\pi \lambda_b \sigma \delta(r-a). \quad (2.40)$$

Bjerrum uhin-luzera da λ_B , bi karga unitarioren arteko elkarrekintza elektrostatikoa $k_B T$ balioa dueneko distantzia. *Debye* uhin-luzera da κ , karga ionikoak esferaren gainazaleko karga pantailatzen duen distantzia.

$$\lambda_B = \frac{e^2}{\epsilon k_B T} \quad (2.41)$$

$$\kappa^{-1} = \frac{1}{\sqrt{8\pi \lambda_B \rho_s}} \quad (2.42)$$

Ekuazioa ebazteko, beharrezkoa da mugalde baldintza egokiak finkatzea, eta a erradioko esfera kargatuaren kasuan,

$$\left. \frac{d\Phi(r)}{dr} \right|_{r \rightarrow \infty} = 0 \quad (2.43)$$

$$\left. \frac{d\Phi(r)}{dr} \right|_{r=a} = -4\pi \lambda_B \sigma. \quad (2.44)$$

Gainazaleko karga-dentsitatea $\sigma = \frac{Z}{4\pi a^2}$ izanik.

Laplacearraren terminoa garatuz, eta $x = r/a$ aldagai adimentsionala erabiliz, Poisson Boltzmann ekuazioa berridatz daiteke

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d\phi(x)}{dx} = \kappa^2 a^2 \sinh \phi(x), \quad (2.45)$$

(2.46) eta (2.47) mugalde baldintza adimentsionalekin.

$$\left. \frac{d\Phi(x)}{dx} \right|_{x \rightarrow \infty} = 0 \quad (2.46)$$

$$\left. \frac{d\Phi(x)}{dx} \right|_{x=1} = -4\pi a \lambda_B \sigma = -\frac{\lambda_B Z}{a} \quad (2.47)$$

Ekuazioaren ez linealtasuna dela eta, zenbakizko metodo bat beharrezkoa da soluzioak lortzeko. Hala ere, karga txikiko gainazalen kasurako, ekuazioa linealizatu eta adierazpen analitiko egokiak lor daitezke.

2.5 Dentsitatearen funtzionalaren teoria (DFT)

Hasiera batean, metaletan elektroien higidura aztertzeko sortu bazen ere, Dentsitatearen funtzionalaren teoria (aurrerantzean DFT) eraginkorra da fluido ez homogeenok aztertzeko. Lan honetan disoluzio bateko ioi eta partikula kargatuen azterketarako erabiliko da. Teoriaren garapena eta azalpen sakonago bat [5]-n aurki daiteke.

DFT-ak gorputz anitzeko sistema baten egitura deskribatzen du, sistema honen funtzionalak erabiliz (elektroi-dentsitatea adibidez). Teoriaren barruan, hurrengo bi printzipioak garrantzi handikoak dira:

- Sistemaren oreka egoerako propietateak partikula-dentsitate batek soilik zehazten ditu. Funtzionalak erabiliz, $3N$ aldagai espazialeko sistema 3 aldagai espazialeko sistema batera murrizten da.
- Sistemaren energia funtzional bat definitu eta deribatuz, sistemaren oreka-egoerako dentsitatea lortzen da.

Izan bedi Ω potentzial grankanonikoaren funtzionala, $\phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ elkarrekintzaren eta $V = \sum_{i=1}^N V_{ext}(\mathbf{r}_i)$ kanpo-potentzialaren menpe dauden N partikula identikoz osatutako sisteman. Izan bedi, gainera, $u(\mathbf{r}) = \mu - V_{ext}(\mathbf{r})$ potentzial kimiko lokal intrintsekoa, μ potentzial kimikoa delarik. Deribatu funtzionala erabiliz, potentzial grankanonikoaren aldaketa

$$\frac{\delta\Omega}{\delta u} = -\rho_0(\mathbf{r}) \quad (2.48)$$

da, ρ_0 orekako dentsitatea izanik. Helmholtz-en energia aske intrintsekoa hurrengo Legendreren transformazioak ematen du

$$F[\rho_0] = \Omega[u] + \int d\mathbf{r} \rho_0(\mathbf{r}) u(\mathbf{r}), \quad (2.49)$$

eta potentzial termodinamikoa aldatuz, aurreko adierazpena

$$\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = u(\mathbf{r}) \quad (2.50)$$

moduan berridazten da. Hau da, kanpo potentzial jakin bat duen sistemak oreka-dentsitate bat bakarrik du, eta alderantziz.

2.5.1 DFT: Adibideak

1. Gas ideala

Potentzial kimikoa $\beta\mu = \ln \rho_s \Lambda^3$ eta partikula idealen dentsitatea ρ_s izanik, Helmholtz energia-askearen eta potentzial grankanonikoaren funtzionalak honela idazten dira:

$$\beta F[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) (\ln \rho_s \Lambda^3 - 1) \quad (2.51)$$

$$\beta \Omega[\rho] = \int d\vec{r} \rho(\mathbf{r}) \left(\ln \frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_s} - 1 \right) \quad (2.52)$$

2. Mean Field Approximation

Partikulen artean elkarrekintza bat existitzen deneko kasuetan, potentzial termodinamikoaren funtzionala ezin da zehazki kalkulatu, eta hurbilketak egitea beharrezkoa da. Elkarrekintza Coulombdarrari dagokionez, *Mean Field Approximation* (aurrerantzean MFA) hurbilketa erabiltzen da.

Perturbazio-teoria erabiliz, $\nu(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ elkarrekintza bi zatitan banatzen da

$$\nu(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \nu_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \lambda \nu_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (2.53)$$

ν_0 distantzia handiko terminorik ez duen elkarrekintza da (erreferentzia-sistema), eta ν_1 distantzia handiko terminoak dituen perturbazioa. $\lambda \in (0, 1)$.

Gas ideala kontsideratuz gero, $\nu_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 0$. Energia askea $\nu_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ elkarrekintzaren funtzional bezala hartuz gero, eta deribatu funtzionalaren adierazpenetik

$$2 \frac{\delta F}{\delta \nu_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}')} = \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle_\lambda - \rho(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \rho_\lambda^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (2.54)$$

$\rho_\lambda^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ partikula bikotearen dentsitatea da. Hala, funtzionala berridatz daiteke, aurreko adierazpenaren integraziotik.

$$F[\rho] = F[\rho_0] + \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \rho_\lambda^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nu_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (2.55)$$

$F[\rho_0]$ $\nu = \nu_0$ erreferentzia-sistemako energia askearen funtzionala da. Partikula bikotearen dentsitatea korrelazio funtzio orokorrak ordezkatuz,

$$h^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')} - 1 \quad (2.56)$$

funtzionala hiru zatitan banatzen da (2.57)

$$F[\rho] = F[\rho_0] + \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \rho_\lambda(\mathbf{r}) \nu_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_\lambda(\mathbf{r}') + \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' h_\lambda^{(2)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_\lambda(\mathbf{r}) \nu_1(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_\lambda(\mathbf{r}'), \quad (2.57)$$

azken terminoa korrelazio terminoa izanik. *Mean field approximation*-ean gai hau arbuatzen da, eta $\rho_\lambda(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$ onartu.

3. **Elkarrekintza Coulombdarra** Izan bedi ρ_\pm ioi-dentsitateak dituen eta $q(\mathbf{r})$ kanpo eremuaren menpe dagoen sistema, $eq(\mathbf{r})$ bere karga dentsitatea delarik. MFA hurbilketa erabiliz, eta gas ideala erreferentzia sistematzat hartuz, distantzia handitarako elkarrekintza idazten da.

$$\nu_{1\alpha,\alpha'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^2}{\epsilon} \frac{\alpha\alpha'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.58)$$

$$\nu_{1\alpha,q}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{e^2}{\epsilon} \frac{\alpha}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.59)$$

$\nu_{1\alpha,\alpha'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ bi ioi moten arteko distantzia handiko elkarrekintza da, eta $\nu_{1\alpha,q}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ioien eta kanpo eremuaren artekoa.

Energia askearen funtzionala (2.49) eta (2.57) erlazioak erabiliz, potentzial gran-kanonikoaren funtzionala kalkula daiteke

$$\begin{aligned} \beta\Omega[\rho] &= \beta\Omega[\rho_0] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\alpha'=\pm} \int_V d\mathbf{r} \int_V d\mathbf{r}' \rho_\alpha(\mathbf{r}) \nu_{1\alpha,\alpha'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_{\alpha'}(\mathbf{r}') \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\alpha'=\pm} \int_V d\mathbf{r} \int_V d\mathbf{r}' \rho_\alpha(\mathbf{r}) \nu_{1\alpha,q}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') q(\mathbf{r}'), \end{aligned} \quad (2.60)$$

eta potentzialaren osagaiak ordezkaturaz,

$$\beta\Omega[\rho] = \sum_{\alpha=\pm} \int_V d\mathbf{r} \rho_\alpha(\mathbf{r}) \left(\ln \frac{\rho_\alpha(\mathbf{r})}{\rho_s} - 1 \right) + \frac{1}{2} \int_V d\mathbf{r} Q(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}). \quad (2.61)$$

Adierazpen honetan $Q(\mathbf{r}) = \rho_+(\mathbf{r}) - \rho_-(\mathbf{r}) + q(\mathbf{r})$ karga-dentsitate totala da, eta $\phi(\mathbf{r})$ jarraian definitzen den potentzial elektrostatisiko dimentsiorik gabea.

$$\phi(\mathbf{r}) = \lambda_B \int_V d\mathbf{r}' \frac{Q(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.62)$$

Hemen, λ_B (2.41) ekuazioan definitu den Bjerrum uhin-luzera da. Potentzial gran-kanonikoaren (2.61) funtzionala ρ_\pm dentsitateekiko minimizatuz, $\rho_\pm = \rho_s \exp \mp \phi(\mathbf{r})$ Boltzmann banaketak lortzen dira. Hauek Poisson ekuazioarekin (2.37) konbinatuz, PB (2.63) ekuazioa ondorioztatzen da,

$$\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = \kappa^2 \sinh(\phi(\mathbf{r})) - 4\pi \lambda_B q(\mathbf{r}), \quad (2.63)$$

eta (2.61) funtzionalean ordezkaturaz, berriz, orekako potentzial gran-kanonikoa lortzen da

$$\beta\Omega = 2\rho_s \int_V d\mathbf{r} \left(\frac{1}{2} \phi(\mathbf{r}) \sinh \phi(\mathbf{r}) - \cosh(\phi(\mathbf{r})) \right) + \frac{1}{2} \int_V d\mathbf{r} q(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}). \quad (2.64)$$

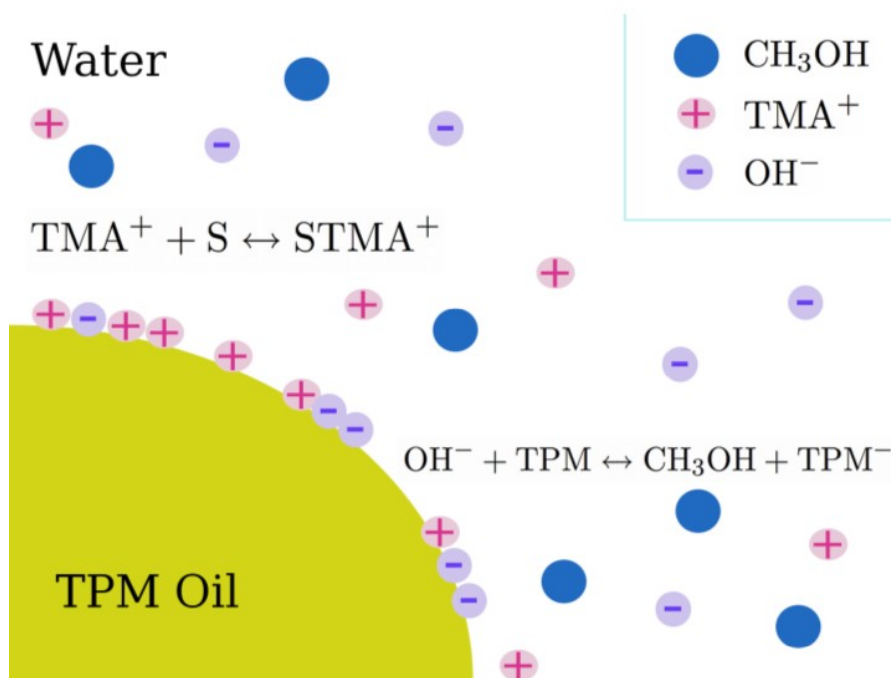
3 Emultsioen azterketa termodinamikoa

Arestian aipatu den bezala, Pickering emultsioak partikula solidoen bidez egonkortutako emultsioak dira. Partikula hauek bi substantzien arteko gainazalean xurgatzen dira. Emaitza esperimental batzuen arabera [3], Pickering emultsioak termodinamikoki egonkorak izan daitezke, eta honek fenomeno hau azaltzeko eredu bat bilatzera bultzatu ditu zientzialariak. Honez gain, behatu da partikularik gabe denbora-tarte batez egonkorak diren emultsioak ere lor daitezkeela.

Lan honetan partikula koloidalik gabeko ereduaz aztertuko da aurrena, ondoren partikula solidoak kontutan hartzen dituen eredu orokorragoa garatzeko.

3.1 Partikula solidorik gabeko emultsioak: Responsive Oils

Izan bitez N_d a erradioko olio tanta, V bolumen batean, ioien disoluzio akuoso batez inguratuta. Olio tanta bakoitza karga neutro eta R erradioko gelaxka baten zentroan dago. $R = ax^{-1/3}$, x olio tanten bolumen frakzioa $x = 4\pi a^3 N_d / 3V$ izanik. Gelaxkaren bolumena $V_{cell} = 4\pi R^3 / 3$ da.



Irudia 1: *Responsive oil* ereduaren irudi kualitatiboa, katioi eta anioien xurgapen erreakzioak adierazita.

Emultsioa TPM olioaren eta TMAOH gatzaren disoluzio akuosoaren arteko nahastea da. TMAOH gatzaren disoziazioa dela eta (≤ 10 mM, base sendoa baita) sortutako ingurune alkalinoak TPM olioaren hidrolisia eragiten du, negatiboki kargatutako TPM⁻ molekulak sortuz. TMA⁺ katioiak zein TPM⁻ anioiak anfifilikoak dira, eta beraz, joera dute olio-ur interfasean xurgatu eta gainazal tentsioa murrizteko.

Olio tantek $e\sigma$ gainazaleko karga daukate, honetan gertatzen den ioien xurgapena dela eta. Bi erreakzio kontsideratuko dira, katioi eta anioien xurgapena deskribatzeko.

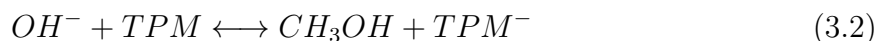
Katioiak:

TMA⁺ ioiak gainazalean xurgatzen dira, (3.1) erreakzioaren arabera.



Anioiak:

TPM molekulek hidroxidoarekin erreakziona dezakete, metanola askatuz eta TPM⁻ anioi bat gainazalean geratzen delarik, (3.2) erreakzioa betez.



3.1.1 Potentzial grankanonikoaren kalkulua

Atal honetan $\beta\Omega$ potentziala lortuko da, aurretik azaldutako ereduaren kasurako. Onartuz potentzial grankanoniko totala $\Omega_{tot} = N_d\Omega_{cell}$ idatz daitekeela,

$$\frac{\Omega_{tot}}{V_{tot}} = \frac{N_d\Omega_{cell}}{N_dV_{cell}} = \frac{\Omega_{cell}}{V_{cell}}, \quad (3.3)$$

eta nahikoa da gelaxkako potentziala kalkulatzeko.

Potentzial osoa $\rho_{\pm}(\mathbf{r})$ ioi dentsitateen eta xurgatutako Z_c eta Z_a katioi eta anioi kopuruaren menpe dago. Hauek x bolumen frakzioaren eta a olio tantaren tamainaren menpekoak dira. Hala,

$$\begin{aligned} \beta\Omega_{cell} = & 4\pi \sum_{\alpha=\pm} \int_a^R dr \rho_{\alpha} r^2 \left(\ln \frac{\rho_{\alpha}}{\rho_s} - 1 \right) + \frac{1}{2} 4\pi \int_a^R dr \phi(r) r^2 Q(r) \\ & + 4\pi a^2 \beta \gamma_{ow} + \beta\Omega_1 + \beta\Omega_2. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Adierazpen honetan, $Q(r) = \rho_+(r) - \rho_-(r) + \sigma\delta(r - a)$ karga banaketa da, $\sigma = (Z_c - Z_a)/4\pi a^2$ gainazaleko karga banaketa izanik. γ_{ow} gainazaleko tentsioa da, eta $\phi(r)$ Poisson Boltzmann ekuazioa betetzen duen potentzial elektrostatikoa. $\beta\Omega_1$ eta $\beta\Omega_2$ gaiak jarraian definituko dira, eta katioi eta anioien xurgapenarekin lotuta daude, hurrenez hurren.

$$\beta\Omega_1 = Z_c(\beta F_c - \beta\mu) - \ln \left(\frac{M}{Z_c} \right) \quad (3.5)$$

Katioien lotura-energia da $\beta F_c = \ln K_c \Lambda^3$, K_c (2.19) erako oreka konstantea izanik,

$$K_c = \frac{[TMA^+][S]}{[STMA^+]}, \quad (3.6)$$

eta $\beta\mu = \ln \rho_s \Lambda^3$ Λ uhin-luzera termikoko katioien potentzial kimikoa.

$$\beta\Omega_2 = Z_a(\beta F_a - \beta\mu) - \ln \left(\frac{M}{Z_a} \right) + Z_a \left(\ln \frac{Z_a \Lambda^3}{V_a} - 1 \right) \quad (3.7)$$

Anioien lotura-energia da $\beta F_a = \ln K_a \Lambda^3$, K_a (2.28) motako oreka konstantearekin,

$$K_c = \frac{[OH^-][TPM]}{[CH_3OH][TPM^-]} \quad (3.8)$$

$V_a = 4\pi R^3(1-x)/3$ metanolak bete dezakeen bolumena izanik, eta Ω_2 -ko hirugarren gaia metanolaren energia askea, azken hau gas idealtzat hartuz gero.

3.1.2 Potentzialaren minimizazioa

Potentziala ρ_{\pm} , Z_c eta Z_a magnitudeekiko minimizatuz:

$$\frac{\delta\beta\Omega}{\delta\rho_{\pm}(r)} = \ln \frac{\rho_{\pm}}{\rho_s} \pm \phi(r) = 0 \quad (3.9)$$

$$\frac{\delta\beta\Omega}{\delta Z_c} = \ln \frac{Z_c}{M - Z_c} + \phi(a) + \beta F_b - \beta\mu = 0 \quad (3.10)$$

$$\frac{\delta\beta\Omega}{\delta Z_a} = \ln \frac{Z_a}{M - Z_a} - \phi(a) + \beta F_a - \beta\mu + \ln \frac{Z_a \Lambda^3}{V_a} = 0 \quad (3.11)$$

Lehenengo ekuaziotik, (3.12) Boltzmann banaketak ondorioztatzen dira, $\phi(r)$ lehenago aztertu dugun Poisson Boltzmann ekuazioaren soluzioa izanik, $\phi'(a) = -4\pi\lambda_B\sigma$ eta $\phi'(R) = 0$ mugalde baldintzekin.

$$\rho_{\pm} = \rho_s e^{\mp\phi(r)} \quad (3.12)$$

Bigarren ekuaziotik,

$$Z_c = \frac{M}{1 + \frac{K_c}{\rho_s} e^{\phi(a)}} \quad (3.13)$$

Langmuir isoterma lortzen da, eta hirugarrenetik,

$$Z_a = \frac{1}{2}(-1 + \sqrt{1 + x_i})V_a\rho_0, \quad (3.14)$$

non $x_i = \frac{4M}{V_a\rho_0}$ eta $\rho_0 = \frac{\rho_s e^{\phi(a)}}{K_a}$. Isoterma biak 2.3 atalean lortutakoen baliokideak dira, definitu berri diren K_c eta K_a oreka-konstanteekin.

Ioi dentsitateak eta Langmuir isotermak erabiliz, eta koefiziente binomialak Stirling-en hurbilketa bidez ordezkaturik, potentzial grankanonikoa berriedatuz daiteke:

$$\begin{aligned} \beta\Omega &= \rho_s \int d^3r (\phi(r) \sinh \phi(r)) - 2 \cosh \phi(r)) \\ &+ 4\pi a^2 \beta \gamma_{ow} - \frac{1}{2} \phi(a) (Z_c - Z_a) - Z_a \\ &+ M \ln \left(1 - \frac{Z_c}{M}\right) + M \ln \left(1 - \frac{Z_a}{M}\right) \end{aligned} \quad (3.15)$$

$$= \text{ioiak} + \text{gainazal} + \beta\Omega_1 + \beta\Omega_2 \quad (3.16)$$

$$\mathbf{ioiak} = \rho_s \int d^3r (\phi(r) \sinh(r) - 2 \cosh(r)) + \frac{1}{2} \phi(a) (Z_c - Z_a) \quad (3.17)$$

$$\mathbf{gainazal} = 4\pi a^2 \beta \gamma_{ow} \quad (3.18)$$

$$\beta \Omega_1 = -\phi(a) Z_c + M \ln \left(1 - \frac{Z_c}{M} \right) \quad (3.19)$$

$$\beta \Omega_2 = \phi(a) Z_a - Z_a + M \ln \left(1 - \frac{Z_a}{M} \right) \quad (3.20)$$

3.2 Metanol iturriarekin kontaktuan

Azpiatal honetan, aurreko sistema aztertuko da, metanol iturri batekin kontaktuan dagoela. Metanol kontzentrazio gehituak erreakzio-tasa, eta beraz, olio tanten karga aldatuko du. Hau dela eta, sistema osoaren oreka-egoera aldatuko da. Metanolaren kontzentrazioak, x bolumen frakzioak eta ρ_s gatz-kontzentrazioak ahalbidetzen dute olio tanten orekako erradioa kontrolatzea, eta baita sistemaren oreka-egoera ere.

Aurreko ataleko analisiari jarraituz, $\beta\Omega_2$ terminoa berridazten da,

$$\beta\Omega_2 = Z_a(\beta F_a - \beta\mu) - \ln\left(\frac{M}{Z_a}\right) + (\rho_m V_a + Z_a) \left(\ln \frac{(\rho_m V_a + Z_a)\Lambda^3}{V_a} - 1 \right), \quad (3.21)$$

$V_a = V_{cell}(1 - x)$ metanolak eskuragarri duen bolumena izanik. Potentziala Z_a -rekiko minimizatuz,

$$\frac{\delta\beta\Omega}{\delta Z_a} = \ln \frac{Z_a}{M - Z_a} - \phi(a) + \beta F_a - \beta\mu + \ln \frac{(\rho_m V_a + Z_a)\Lambda^3}{V_a} = 0. \quad (3.22)$$

Hemendik, Z_a Langmuir isoterma lortzen da

$$Z_a = \frac{1}{2}(-1 + \sqrt{1 + x_i})V_a(\rho_0 + \rho_m), \quad (3.23)$$

non $x_i = \frac{4M\rho_0}{V_a(\rho_0 + \rho_m)^2}$ eta $\rho_0 = \frac{\rho_s e^{\phi(a)}}{K_a}$ diren. Potentzian Langmuir isoterma ordezkatzuz eta koefiziente binomialak Stirling-en hurbilketarekin garatuz,

$$\begin{aligned} \beta\Omega &= \rho_s \int d^3r (\phi(r) \sinh(r)) - 2 \cosh(r) \\ &+ 4\pi a^2 \beta\gamma_{ow} - \frac{1}{2}\phi(a)(Z_c - Z_a) - \rho_m V_a - Z_a \\ &+ M \ln\left(1 - \frac{Z_c}{M}\right) + M \ln\left(1 - \frac{Z_a}{M}\right) \end{aligned} \quad (3.24)$$

$$= \text{ioiak} + \text{gainazal} + \beta\Omega_1 + \beta\Omega_2. \quad (3.25)$$

$$\text{ioiak} = \rho_s \int d^3r (\phi(r) \sinh(r)) - 2 \cosh(r) + \frac{1}{2}\phi(a)(Z_c - Z_a) \quad (3.26)$$

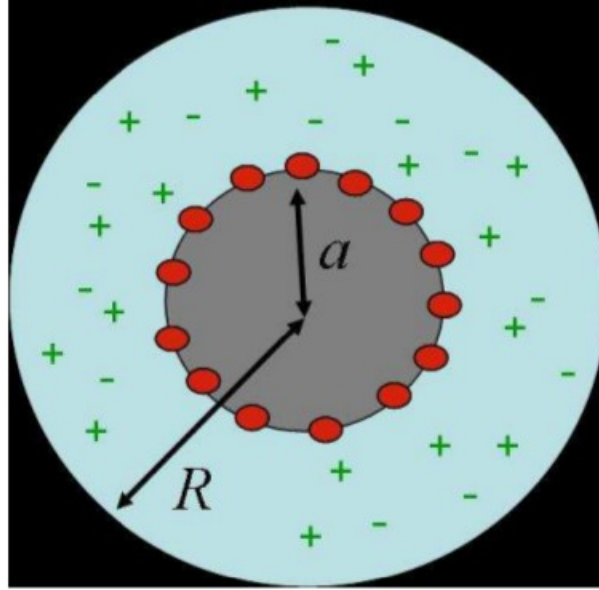
$$\text{gainazal} = 4\pi a^2 \beta\gamma_{ow} \quad (3.27)$$

$$\beta\Omega_1 = -\phi(a)Z_c + M \ln\left(1 - \frac{Z_c}{M}\right) \quad (3.28)$$

$$\beta\Omega_2 = \phi(a)Z_a - (\rho_m V_a + Z_a) + M \ln\left(1 - \frac{Z_a}{M}\right) \quad (3.29)$$

Aurreko atalarekiko aldeak Z_a anioien kargaren adierazpen berria (3.23) eta $\beta\Omega_2$ ekarpeneko $-\rho_m V_a$ gaia dira. Zentzuzkoa denez, anioien kargaren menpekota izanik, $\phi(r)$ potentziala ere 3.1 atalekoaren desberdina da.

3.3 Partikula solidoak gehituz



Irudia 2: *Pickering* emulsio bateko olio tanta baten irudi kualitatiboa.

Atal honetan, 3.1 ataleko eredu bera kontsideratzen da, baina x olio frakziozko V bolu-menean N_c partikula esferiko hasiera batean neutral daude, a_c erradiokoak. Partikulek ingurunearekin elkarrekiten dute, olioaren gainazalean xurgatuz, eta euren karga ioien xurgapenak induzitua dela onartzen da. Hau dela eta, zenbait magnitude berri definitzen dira.

Partikuletan xurgatutako ioi/anioien karga zenbakiak: Z_c^+ , Z_c^-

Erreakzio-konstanteak: K_c^+ , K_c^-

Partikula solidoetan dagoen xurgatzeko toki libre kopurua: M_c

Horrez gain, partikula solidoak olioaren gainazalean h altueran xurgatzen direla onartzen da. h potentzialaren aldagai bat izango da. Hau dela eta, partikulak Pieranski potentzial [6] baten eraginpean daude:

$$V_p = A_{cw}(a, h)\gamma_{cw} + A_{co}(a, h)\gamma_{co} + A_{ow}(a, h)\gamma_{ow} \quad (3.30)$$

A_{cw} , A_{co} eta A_{ow} partikula-ur, partikula-olio eta olio-ur gainazalak dira, hurrenez hurren, eta jarraian definitu diren modukoak.

$$A_{cw} = \pi a_c \frac{a^2 - (a_c - h - a)^2}{h + a} \quad (3.31)$$

$$A_{co} = \pi a_c \frac{(a_c + h + a)^2 - a^2}{h + a} \quad (3.32)$$

$$A_{ow} = \pi a \frac{a_c^2 - h^2}{h + a} \quad (3.33)$$

Ioien xurgapena ur-olio gainazalean zein nanopartikulen gainazalean emango da. Ur-olio gainazalean, xurgatze-toki kopurua urarekin kontaktuan dagoen gainazalaren proportzionala dela onartzen da.

$$M(a, h) = M(a, a_c)(1 - \theta(a, h)), \quad (3.34)$$

$\theta(a, h) = \frac{N_c}{N_d} \frac{a_c^2 - h^2}{4a(h+a)}$ partikulek betetzen duten frakzioa izanik. Partikuletan gertatzen den xurgapenean ere, tokien kopurua hauek urarekin kontaktuan duten gainazalaren proportzionala da, eta beraz,

$$M_c(a, h) = M_c(a, a_c) \frac{(h + a + a_c)^2 - a^2}{4a_c(h + a)}. \quad (3.35)$$

Honez gain, azalerako xurgatze-toki kopurua 10 nm^{-2} balioarekin hurbiltzen da:

$$\frac{N_d M_c(a, a_c)}{N_c 4\pi a_c^2} = \frac{M(a, a_c)}{4\pi a^2} = 10 \text{ nm}^{-2} \quad (3.36)$$

Potentzial grankanonikoa

Eredu orokortuan, potentziala berridazten da

$$\begin{aligned} \beta\Omega[\rho_{\pm}, Z^{\pm}, Z_c^{\pm}, a, h] &= \sum_{\alpha=\pm} \int_a^R dr 4\pi r^2 \rho_{\alpha}(r) \left(\ln \frac{\rho_{\alpha}(r)}{\rho_s} - 1 \right) \\ &+ \frac{1}{2} \int_a^R dr 4\pi r^2 \phi(r) Q(r) + 4\pi a^2 \beta\gamma_{ow} \\ &+ \beta\Omega_1(Z^+) + \beta\Omega_2(Z^-) + \beta\Omega_1(Z_c^+) + \beta\Omega_1(Z_c^-) \\ &+ n(a)\beta V_p. \end{aligned} \quad (3.37)$$

$$= \text{ioiak} + \text{gainazal} + \beta\Omega_1 + \beta\Omega_2 + \text{pieranski} \quad (3.38)$$

$$\text{ioiak} = \rho_s \int d^3r (\phi(r) \sinh(r) - 2 \cosh(r)) + \frac{1}{2} \phi(a) (Z^+ - Z^- + Z_c^+ - Z_c^-) \quad (3.39)$$

$$\text{gainazal} = 4\pi a^2 \beta\gamma_{ow} \quad (3.40)$$

$$\begin{aligned} \beta\Omega_1 &= -\phi(a) (Z^+ + Z_c^+ - Z_c^-) + M \ln \left(1 - \frac{Z^+}{M} \right) \\ &+ M_c \ln \left(1 - \frac{Z_c^+}{M} \right) \left(1 - \frac{Z_c^-}{M_c} \right) \end{aligned} \quad (3.41)$$

$$\beta\Omega_2 = \phi(a) Z^- - Z^- + M \ln \left(1 - \frac{Z^-}{M} \right) \quad (3.42)$$

$$\text{pieranski} = n(a)\beta V_p \quad (3.43)$$

Hemen, $Q(r) = \rho_+ - \rho_- + \sigma\delta(r - a)$ gainazaleko karga da, $\sigma = \sigma_{regular} + \sigma_{colloidal} = (Z^+ - Z^-)/(4\pi a^2) + (Z_c^+ - Z_c^-)/(4\pi a^2)$ delarik. $n(a) = N_c/N_d = \frac{a^3 \eta_c}{a_c^3 x}$ olio tantako nanopartikula kopurua da, $\eta_c = (4\pi/3)a_c^3 N_c/V$ frakzioarekin.

3.3.1 Potentzialaren minimizazioa

Aurretik egindako moduan, potentziala sistemaren parametro desberdinekiko minimizatu da. ρ_{\pm} dentsitateekiko minimizaziotik Boltzmann banaketak (3.12) lortzen dira, eta Z^+ eta Z^- kargen minimizaziotik (3.13), (3.14) Langmuir isotermak, hurrenez hurren. Z_c^+ eta Z_c^- isoterma berriak hurrengoak dira:

$$Z_c^+ = \frac{M_c}{1 + \frac{K_c^+}{\rho_s} e^{\phi(a)}} \quad (3.44)$$

$$Z_c^- = \frac{M_c}{1 + \frac{K_c^-}{\rho_s} e^{-\phi(a)}} \quad (3.45)$$

Aipatu beharrekoa da (3.41) adierazpeneko $\beta\Omega_1$ terminoa (idatzita dagoen moduan) lortzeko, (3.44) eta (3.45) isoterma hauek ordezkatu direla. Azkenik, potentziala h-
rekiko minimizatuz, partikulek gainazaletik neurtuta duten altuera egokiena kalkulatzeko da sistemako gainerako aldagaien menpe. Ekuazioen ez-linealtasuna dela eta, azken minimizazio hau numerikoki burutzea beharrezkoa da.

4 Oinarri praktikoa

Lan honen helburu nagusia Langmuir xurgapen ereduaren aplikagarritasuna egiaztatzea da, honetarako *Pickering* emultsioen eredu teoriko bat simulatuz. Kalkulu garrantzitsu bat potentzial grankanonikoaren funtzionala da, DFT-aren arabera, honen minimoak ematen baitu sistemaren oreka egoera. Ideia honetatik abiatuz, potentziala kalkulatu da numerikoki, zenbait parametro eta baldintza desberdinetarako, eta a olio-tantaren erradioaren menpe irudikatu, sistemaren oreka-egoera lortzeko. Atal honetan, simulazioa egiteko beharrezkoak izan diren zenbait ideia aipatzen dira. Simulazioak egiteko erabilitako kodea lanaren amaieran atxikita dago.

4.1 Poisson Boltzmann ekuazioaren ebazpen numerikoa: Lasai-kuntza metodoa

Aurretik ondorioztatu diren potentzialaren adierazpenek zenbait zailtasun planteatzen dituzte, nabariena $\phi(r)$ Poisson-Boltzmann ekuazioaren soluzio den potentzial elektrostati-koaren menpe egotea delarik. Hau dela eta, beharrezkoa da aurrena ekuazio ez-lineal hau ebaztea.

4.1.1 Diskretizazioa

Zenbakizko metodo ugariaren helburua ekuazio jarraitu baten ebazpena lortzea da hau ekuazio algebraikozko sistema batez hurbilduz.

Honetarako, ekuazioaren izate-eremua diskretizatzen da. Lan honetan aztertuko den ereduaren baliagarritasuna dela eta, dimentsio bakarreko kasua bakarrik aztertuko da. u funtzioa $\Omega = [a, b]$ tarte itxian definituta badago, tartearen n eremutan zatitu daiteke, bakoitzaren "luzera" $\delta x = \frac{b-a}{n}$ delarik. Hala, n -garren puntuaren abszisa $x_n = a + n\delta x$ adierazpenak emango du.

Deribatuei dagokienez, formula diskretuen bidez hurbiltzen dira. Deribatuaren adierazpenetik, $\frac{du}{dx} = \lim_{\delta x \rightarrow 0} \left(\frac{u(x+\delta x) - u(x)}{\delta x} \right)$. Hala, x_n puntuan operadore diferentziala hurbiltzen da:

$$\left[\frac{du}{dx} \right]_n^r = \frac{u(x_{n+1}) - u(x_n)}{\delta x} \quad (4.1)$$

$x_{n+1} = x_n + \delta x$ x_n -ren eskuineko sare-puntua da. Adierazpen hau aurreranzko diferentzia-finituko formula bezala ezaguna da. Antzera, atzeranzko (4.2) zein diferentzia-finitu zentratuzko (4.3) formulak defini daitezke.

$$\left[\frac{du}{dx} \right]_n^l = \frac{u(x_n) - u(x_{n-1})}{\delta x} \quad (4.2)$$

$$\left[\frac{du}{dx} \right]_n^c = \frac{u(x_{n+1}) - u(x_{n-1})}{2\delta x} \quad (4.3)$$

Begi bistakoa denez, tarte kopurua handitu ahala, δx txikituz, deribatuaren adierazpena hobetzen da, eta baita errorea murriztu ere.

Antzeko eran, posiblea da bigarren deribatuaren adierazpena lortzea zentratutako diferentzia-finituko formulen bidez:

$$\left[\frac{d^2 u}{dx^2} \right]_n = \frac{1}{\delta x} \left(\left[\frac{du}{dx} \right]_{n+\frac{1}{2}}^c - \left[\frac{du}{dx} \right]_{n-\frac{1}{2}}^c \right) = \frac{u(x_{n+1}) - 2u(x_n) + u(x_{n-1}))}{\delta x^2} \quad (4.4)$$

4.1.2 Lasaikuntza metodoa

Lasaikuntza-metodoak denborarekiko menpekotasunik ez duen ekuazioari menpekotasun hau ezartzen dio, hasierako konfigurazio batetik abiatuz iteratiboki eboluziona dezan. Eboluzio hau mugalde-baldintzen menpekota da, eta soluzio egonkor bat lortzean bukatzen da.

Izan bedi, adibidez, $\nabla^2 \phi(x) = 0$, dimentsio bakarreko Laplace ekuazioa. Esangura fisikorik gabeko α difusio-parametro bat aplikatuz gero, lortzen dugun ekuazioa hurrengoa da:

$$\nabla^2 \phi(x) = \alpha \frac{d\phi(x)}{dt} \quad (4.5)$$

Deribatuen adierazpen diskretizatuetatik (koordinatu esferikoetan eta simetria esferikoa hartuz), potentziala kalkulatzen da i puntuan t aldiune baterako.

$$\phi_n^{m+1} = \phi_n^m - \frac{dt}{\alpha} \left[\phi_{n+1}^m \left(\frac{1}{dr^2} + \frac{2}{r dr} \right) - \phi_n^m \left(\frac{2}{dr^2} - \frac{2}{r dr} \right) + \phi_{n-1}^m \frac{1}{dr^2} \right] \quad (4.6)$$

Hemen n eta m espazio eta denborako diskretizazioak dira, hurrenez hurren. Lortutako (4.6) ekuazio-sistemak $[2, n-1]$ puntuetan aplikagarriak dira, mugalde baldintzek emandako bi ekuazioak gehituz, potentzialaren balioa kalkulatzea posiblea delarik espazioko puntu bakoitzerako aldiune jakin batean.

Funtsean, bi dimentsioko sistema da askatu beharrekoa. Denbora aldiune bateko potentziala baliatuz, hurrengo aldiuneko balioa kalkulatzen da puntuz-puntu. Lasaikuntza metodoa erabiliz, denboran aurrera egiten uzten zaio sistemari, ezarritako egonkortasun baldintza (zehaztasun minimoa edo iterazio kopuru maximoa) bete arte.

4.1.3 Aplikazioa Poisson Boltzmann ekuazioari

Ebatzi beharreko ekuazio diferentzial ez lineala Poisson Boltzmann ekuazioa da,

$$\frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d\phi(x)}{dx} - \kappa^2 a^2 \sinh \phi(x) = 0, \quad (4.7)$$

$\frac{d\Phi(x)}{dx} \Big|_{x=R/a} = 0$ eta $\frac{d\Phi(x)}{dx} \Big|_{x=1} = -4\pi a \lambda_B \sigma = -\frac{\lambda_B Z}{a}$ mugalde baldintzekin. Hemen a erradioko esfera inguratzen duen eremu neutroaren erradioa da R . x magnitude adimentsionala $[1, R/a]$ tartean dago definituta. $x_n = 1 + n\delta x$, $\delta(x) = \frac{R/a-1}{n}$ delarik n puntutan zatitutako tartearen kasuan. Denborarekiko menpekotasuna ezarriz ekuazio diferentziala (4.8) adierazpenak ematen du:

$$\frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} + \frac{2}{x} \frac{d\phi(x)}{dx} - \kappa^2 a^2 \sinh \phi(x) = \alpha \frac{d\phi(x)}{dt}. \quad (4.8)$$

Deribatuak aurretik ikusitako diferentzia-finituzko formulekin hurbilduz gero,

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} \simeq \frac{\phi_{n+1}^m - 2\phi_n^m + \phi_{n-1}^m}{\delta x^2} \quad (4.9)$$

$$\frac{d\phi(x)}{dx} \simeq \left[\frac{d\phi}{dx} \right]_n^m = \frac{\phi_{n+1}^m - \phi_n^m}{\delta x} \quad (4.10)$$

$$\frac{d\phi(x)}{dt} \simeq \left[\frac{d\phi}{dx} \right]_n^m = \frac{\phi_n^{m+1} - \phi_n^m}{\delta t} \quad (4.11)$$

adierazpenak lortzen dira, "espazioko" n puntuko eta denborako m aldiuneko potentzialaren menpekoak. Denboraren menpeko gaiaren esangura fisikorik eza dela eta, dt parametroaren balio arbitrario bat hartuko da, α difusio konstantearenarekin batera. Egonkortasuna egon dadin, komenigarria da $\frac{\delta t}{\alpha \delta x^2} \leq \frac{1}{2}$ betetzea.

Ekuazio diskretizatua garatuz, (4.12) ekuazio-sistema lortzen da

$$\phi_n^{m+1} = k_1 \phi_{n+1}^m + k_2 \phi_n^m + k_3 \phi_{n-1}^m + k_4 \sinh(\phi_n^m), \quad (4.12)$$

konstanteak hurrengo moduan definituta daudelarik:

$$k_1 = \frac{\delta t}{\alpha} \left(\frac{1}{\delta x^2} + \frac{2}{x \delta x} \right) \quad (4.13)$$

$$k_2 = \frac{\delta t}{\alpha} \left(1 - \frac{2}{\delta x^2} - \frac{2}{x \delta x} \right) \quad (4.14)$$

$$k_3 = \frac{\delta t}{\alpha} \frac{1}{\delta x^2} \quad (4.15)$$

$$k_4 = -\frac{\delta t}{\alpha} (\kappa a)^2 \quad (4.16)$$

Mugalde baldintzei dagokienez,

$$\left. \frac{\phi_{n+1}^m - \phi_n^m}{\delta x} \right|_{x \rightarrow 1} = -\frac{\lambda_B Z}{a} \implies \phi_1^m = \phi_2^m + \frac{\delta x \lambda_B Z}{a} \quad (4.17)$$

$$\left. \frac{\phi_{n+1}^m - \phi_n^m}{\delta x} \right|_{x \rightarrow R/a} = 0 \implies \phi_n^m = \phi_{n-1}^m. \quad (4.18)$$

Hemendik abiatuz, bi iterazio egin dira, bata denboran eta beste espazioan. Denboran aurrera egin du programak, aldiune bakoitzean espazioko puntu guztietarako potentziala kalkulatu. Honetarako, (denbora, espazioa) = (3, n) tamainako bektore bat erabili da, aldiune jakin bakoitzeko espazioko puntu bakoitzeko potentzialaren baloreak gordetzeko. Denboran 3 aldiune soilik erabiltzen dira memoria aurrezteko (puntu bakoitzeko potentziala jakiteko, nahikoa da aurreko aldiuneko balioak edukitzea). Honez gain, espazioko [2, n - 1] puntuetan zuzenean aplikatu da (4.12) formula; 1 eta n puntuetan, berriz, mugalde baldintzak.

4.2 Integralaren ebazpena: Trapezioaren erregela

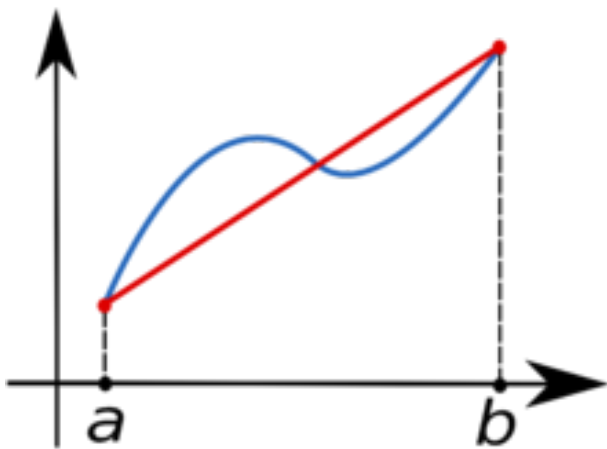
Izan bedi (3.1) atalean aurkeztutako potentzial grankanonikoa.

$$\begin{aligned} \beta\Omega &= \rho_s \int_a^R dr 4\pi r^2 (\phi(r) \sinh \phi(r) - 2 \cosh \phi(r)) \\ &+ 4\pi a^2 \beta \gamma_{ow} - \frac{1}{2} \phi(a) (Z_c - Z_a) - Z_a \\ &+ M \ln \left(1 - \frac{Z_c}{M}\right) + M \ln \left(1 - \frac{Z_a}{M}\right) \end{aligned} \quad (4.19)$$

Lehen lerroko integrala numerikoki ebatzi den Poisson-Boltzmann potentzialaren menpe dago, eta funtzio honen adierazpen analitikoa ezaguna ez denez, beharrezkoa da berriz ere zenbakizko metodo bat erabiltzea. Potentziala $[a, R]$ tarte diskretizatuko puntuetan ezaguna dela aprobeztatuz, eta metodoaren erraztasun eta konputazio-karga txikia direla eta, trapezioaren erregela izeneko metodoa erabili da integralaren ebazpenerako.

4.2.1 Trapezioaren erregela

Trapezioaren erregela integral baten hurbilketa kalkulatzeko zenbakizko metodo bat da. Erregelaren oinarria $\int_a^b f(x) dx$ integrala hurbiltzea da $(a, f(a))$ eta $(b, f(b))$ puntuetatik igarotzen den funtzio linealararen integrala erabiliz. Integral hau funtzio linealaren grafikoaren azpiko trapezioaren azaleraren berdina da.

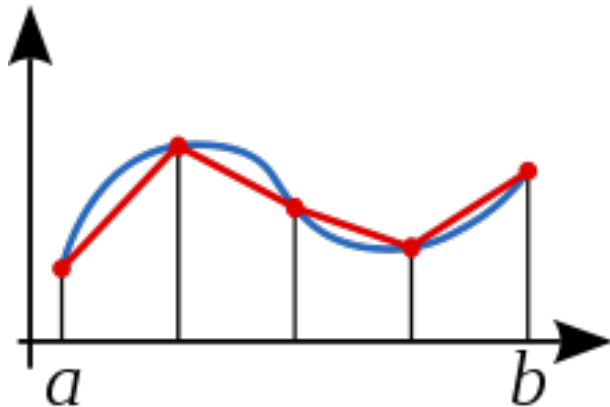


Irudia 3: f funtzioaren integralaren hurbilketa $[a, b]$ tartean.

Integralaren balio hurbildua $\int_a^b f(x) dx \simeq (b-a) \frac{f(a)+f(b)}{2}$ da, $R = -\frac{1}{12} f''(\xi)(b-a)^3$ errorea izanik ($\xi \in [a, b]$).

4.2.2 Trapezioaren erregela konposatua

Aurreko ataleko trapezioaren erregelaren oinarrituz, posiblea da integrala hurbiltzea n trapezio erabiliz. $[a, b]$ tartea $\Delta x = \frac{b-a}{n}$ luzerako n zatitan banatuz, (4.20) adierazpena lortzen da.



Irudia 4: Trapezioaren erregela konposatua (n=4).

$$\int_a^b f(x)dx \simeq \frac{\Delta x}{2}[f(a) + 2f(a + \Delta x) + 2f(a + 2\Delta x) + \dots + f(b)] \quad (4.20)$$

Trapezioaren erregela konposatuaren $R = -\frac{(b-a)^3}{12n^2}f''(\xi)$ errorea tarte kopurua handitu ahala txikitzen da, zehaztasun handia emanez n handietarako.

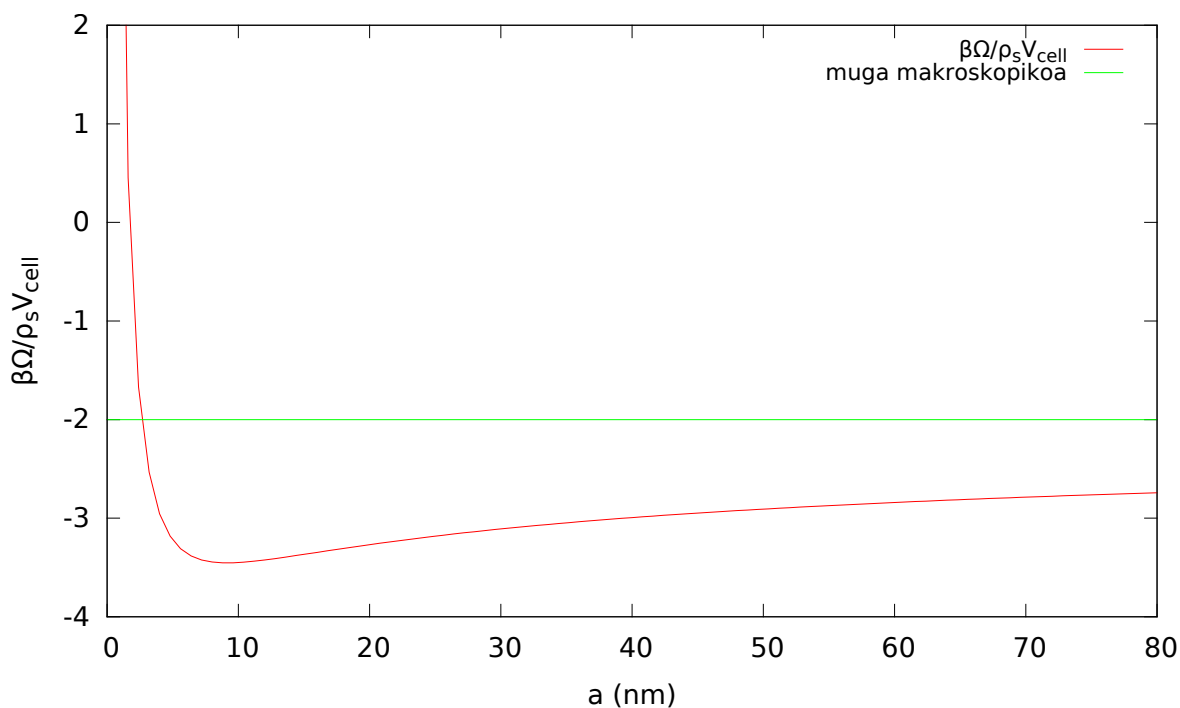
(5.20) ekuaziotik abiatuz, eta espazioko n puntutan potentzialaren balioa jasotzen duen bektorea erabiliz, berehalakoa da (4.19) adierazpenaren lehen lerroko integrala ebatzea, puntuz puntuko $f_i = 4\pi a^3 x_i^2 dx (\phi_i \sinh \phi_i - 2 \cosh \phi_i)$ erabiliz. Potentziala $x \in [1, R/a]$ tarte adimentsionalean kalkulatu da, $x_i = 1 + i dx$ izanik. Integrala x tartean egin denez, $r = ax$ aldagai aldaketa erabili da, bertatik agertzen delarik a^3 gaia.

5 Emaitzak

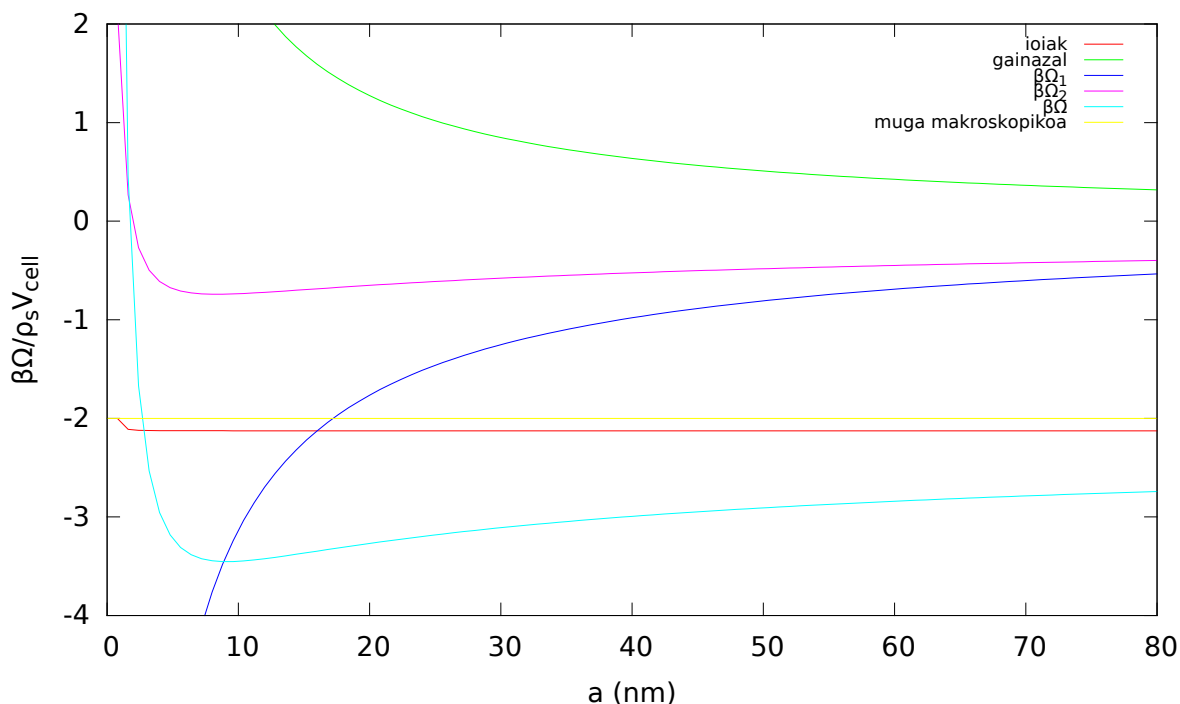
5.1 Responsive oil model

Garatutako oinarriko eredu teorikoa simulatzen duen kodeaz, sistemaren potentzial grankanonikoa irudikatu da bolumen unitateko ($\beta\Omega/\rho_s V_{cell}$), 1. taulako parametroak erabiliz.

1. Taula: Parametroak		
Bjerrum uhin-luzera	λ_B	0.71 nm
Ur-olio gainazal tentsioa	γ_{ow}	$8.2 \cdot 10^{-12} N/nm$
Olio bolumen frakzioa	x	0.002
Ioi kontzentrazioa	ρ_s	$5 \cdot 10^{-4} M$
Olio-katioi oreka-konstantea	K_c	$10^{-3} M$
Olio-anioi oreka-konstantea	K_a	30
Boltzmann konstantea	k_B	$1.38 \cdot 10^{-14} Nnm/K$
[1,R/a] espazioaren diskretizazioa	n	100
Denborako eboluzio parametroa	$\delta t/\alpha$	10^{-4}



Irudia 5: Potentzial grankanonikoa 1.Taulako parametroen kasurako.

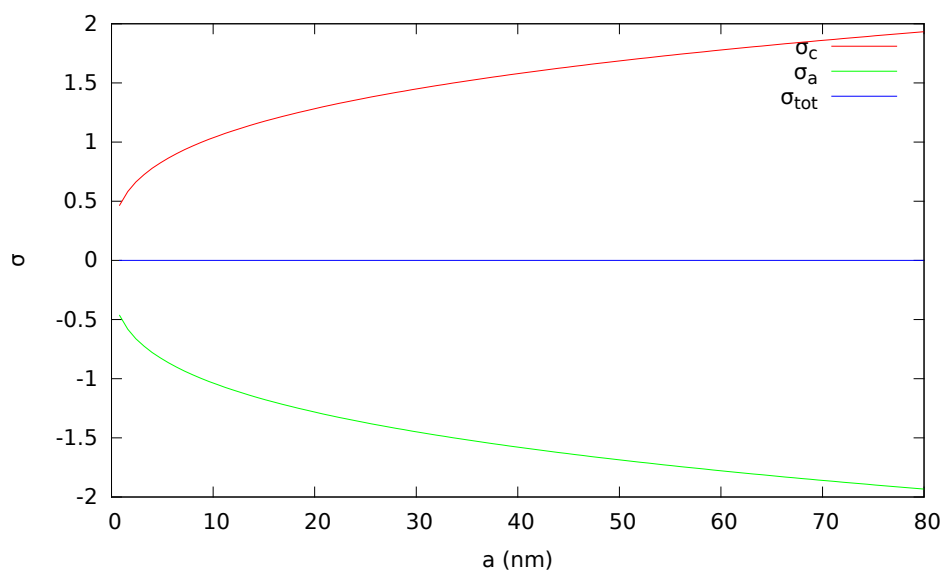


Irudia 6: Potentzial grankanonikoa eta osagaiak

5. irudian ikusten den moduan, potentzialak minimo bat dauka $a = 10$ nm erradioaren inguruan, sistemaren egoera egonkorrena erradio horretako olio tantek osatutakoa dela adieraziz. Horrez gain, potentzialaren limite makroskopikoa irudikatu da (lerro horizontala), zeinera funtzioa monotonoki hurbiltzen den. Logikoaenez, minimoaren energia limite makroskopikoarena baino txikiagoa da, oreka-egoera adieraziz.

Bestalde, potentzial grankanonikoa osagaiekin batera marraztu da. Lerro berdea gainazaleko ekarpena da, (3.18) adierazpenean emana, zeina $1/a$ faktorearekin txikiagotzen den (zenbat eta erradio handiagoa, ur-olio gainazalaren azalera txikiagoa da, eta beraz, baita gainazal tentsioarekin loturiko energia). Lerro arrosa eta urdina (3.19) eta (3.20) adierazpenetan emandako potentzialak dira, eta katioi eta anioi xurgapenarekin lotuta daude. Hauen konbinazioak, gainazaleko terminoarekin batera, ahalbidetzen du minimo baten existentzia. Azkenik, lerro gorria ioien arteko elkarrekintza elektros-tatikoaren terminoa (3.17) da, limite makroskopikoaren oso gertu dagoena a -ren balio oso txikietarako izan ezik. [1] iturrian lortzen duten ioien terminoaren eta lan honetan kalkulaturakoaren arteko aldea definizioetan dago, eta (3.17) adierazpenaren ordez $ioiak = \rho_s \int_a^R dr 4\pi r^2 (\phi(r) \sinh \phi(r) - 2 \cosh \phi(r)) - \frac{1}{2}(Z_c - Z_a)\phi(a)$ erabiliz, [1] tesikoaren antzeko grafikoa lortzen da.

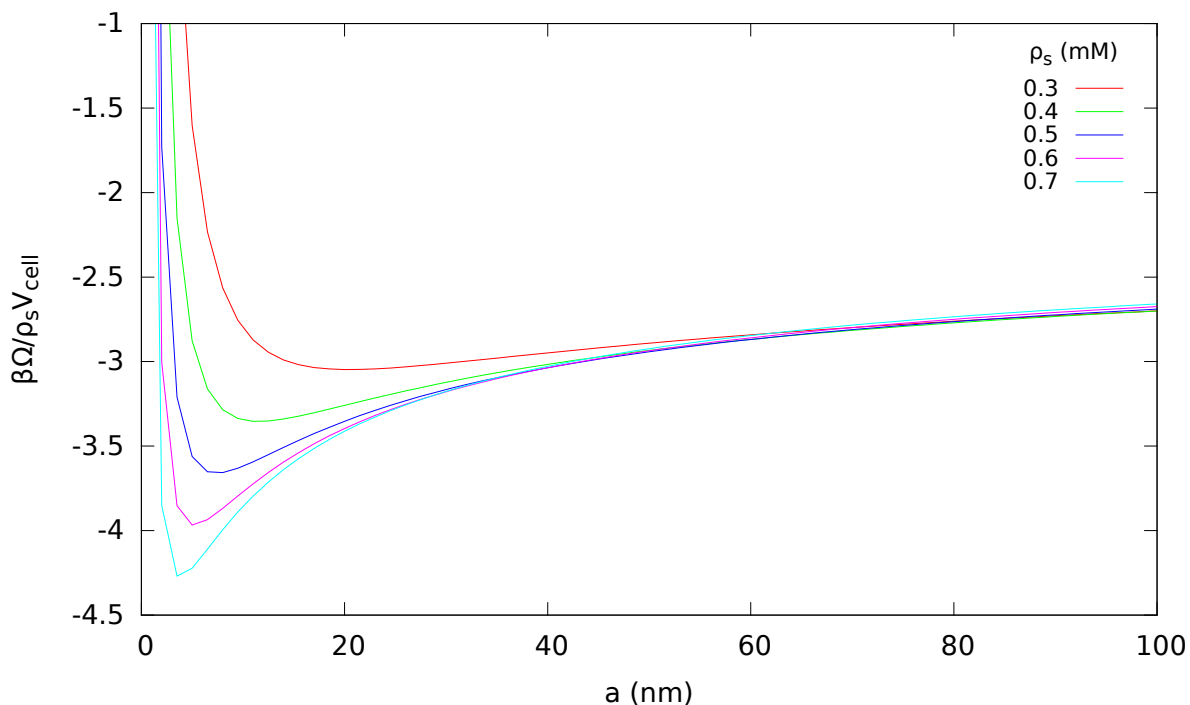
7. irudian σ_c eta σ_a katioi eta anioi xurgatuen karga-dentsitateak irudikatu dira, σ_t karga-dentsitate totalarekin batera. Begi bistakoaenez, bi karga densitateak modu baliokidean hazten dira, $|\sigma_t| \simeq 0$ betetzen delarik edozein a -rako.



Irudia 7: Karga dentsitateak.

5.1.1 ρ_s aldatuz

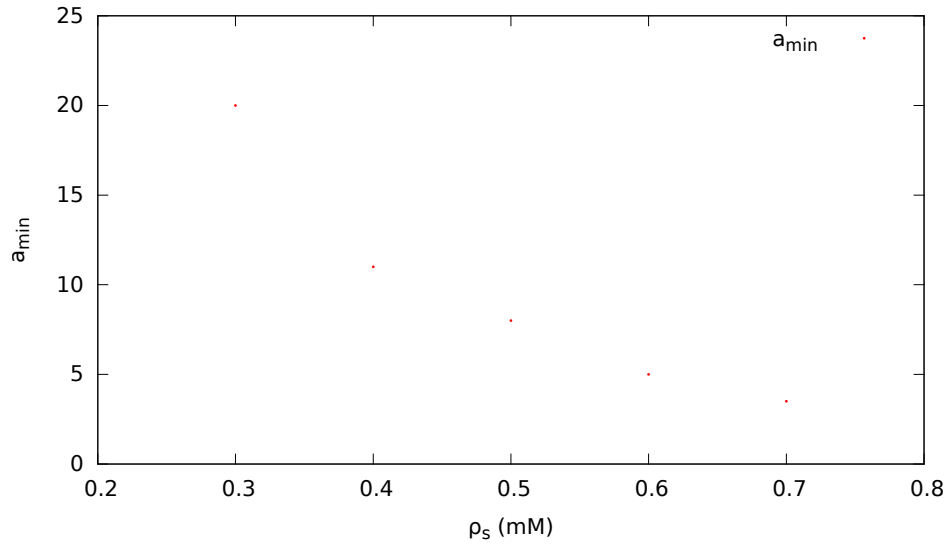
1. taulako gainerako parametroak mantenduz, bolumen unitateko potentzial grankanonikoa irudikatu da ρ_s ioi-kontzentrazioaren zenbait baliotarako.



Irudia 8: Potentzial grankanonikoa ioien kontzentrazioa aldatuz.

Ioien kontzentrazioa handitu ahala, potentzialaren minimoa a txikiagoetan agertzen da, eta are sakonagoa da. Honen ondorio nagusia da, soluzio akuosoaren gatz kontzentrazioa

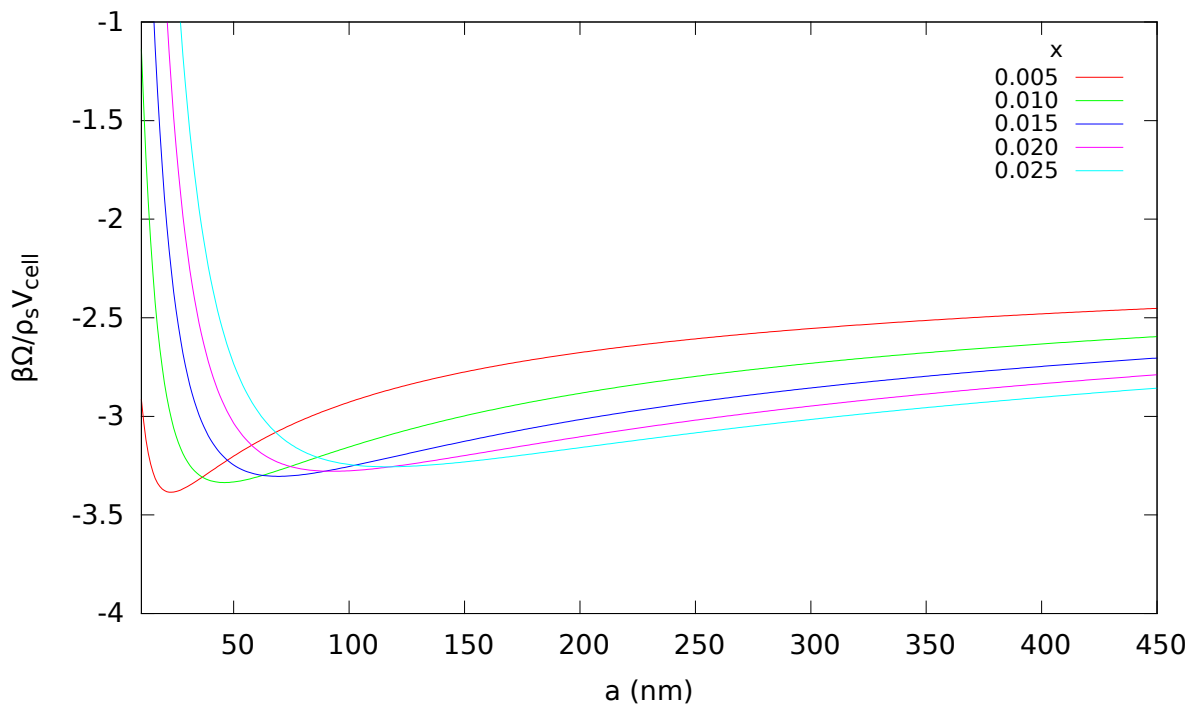
handitu ahala, sistemak joera duela olio-tanta txikiago eta egonkorragoak sortzeko. Bestalde, erradio minimoa kontzentrazioaren menpe irudikatu da (9. irudia), aipatu berri den joera hau erakutsiz.



Irudia 9: a_{\min} minimoa ioien kontzentrazioa aldatuz.

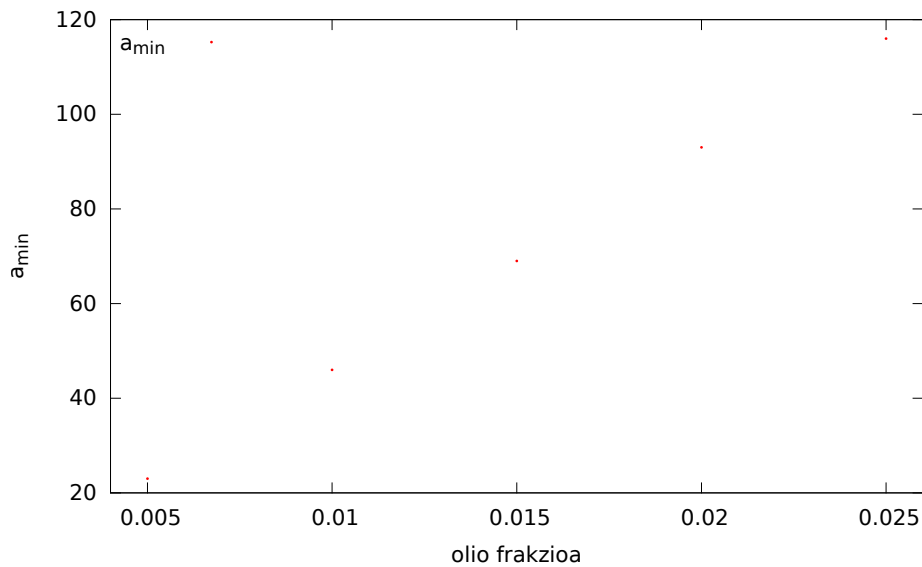
5.1.2 x olio-frakzioa aldatuz

Aurreko azpiatalean egin den antzera, 1. taulako gainerako parametroak erabiliz, potentziala irudikatu da x olio-frakzioaren zenbait baliotarako.



Irudia 10: Potentzial grankanonikoa olio frakzioa aldatuz.

Ioien kontzentrazioarekin gertatu denaren alderantziz, olio-frakzioa handitzeak potentzialaren minimoa a handietara desplazatzen du, minimo gero eta ahulagoak agertuz. Bestela esanda, x handitu ahala, olio-tanta handiagoak eta ezegonkorragoak dira sistemaren egoera optimoa. a minimoa x frakzioaren menpe irudikatuz, joera hau ikusten da, olio-frakzioaren eta erradio minimoaren arteko erlazioa ia lineala delarik.

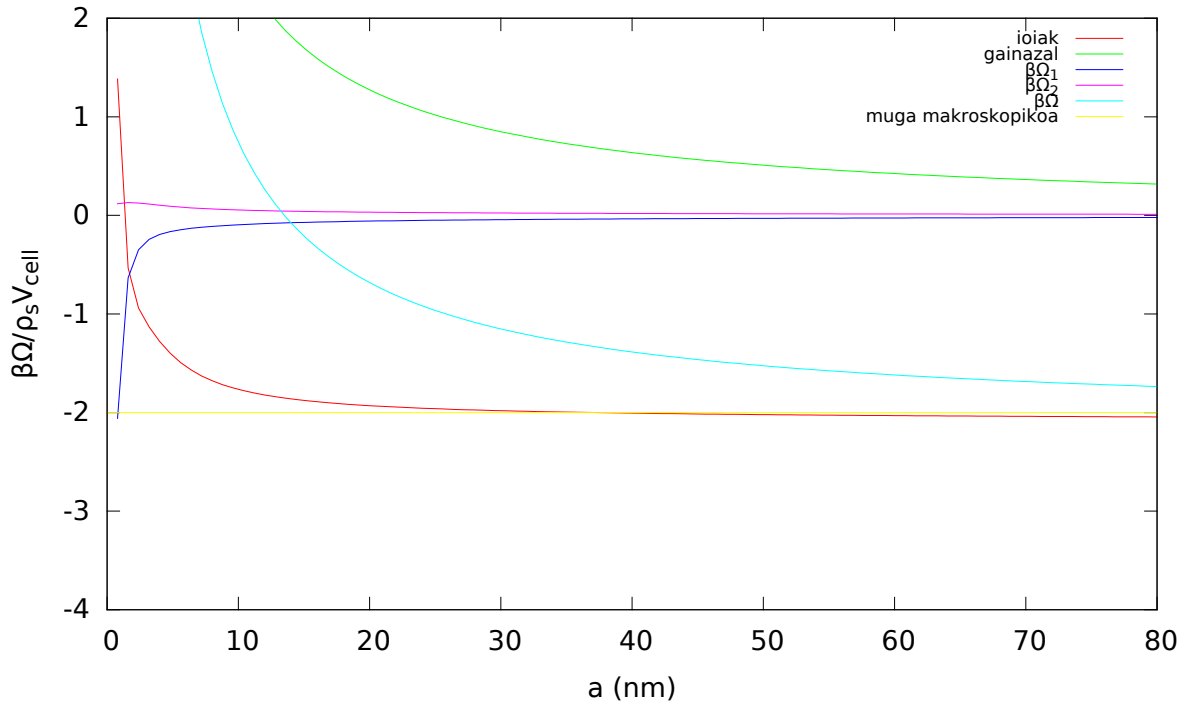


Irudia 11: a minimoa olio frakzioa aldatuz.

5.1.3 Erreakzio bakarra kontsideratuz

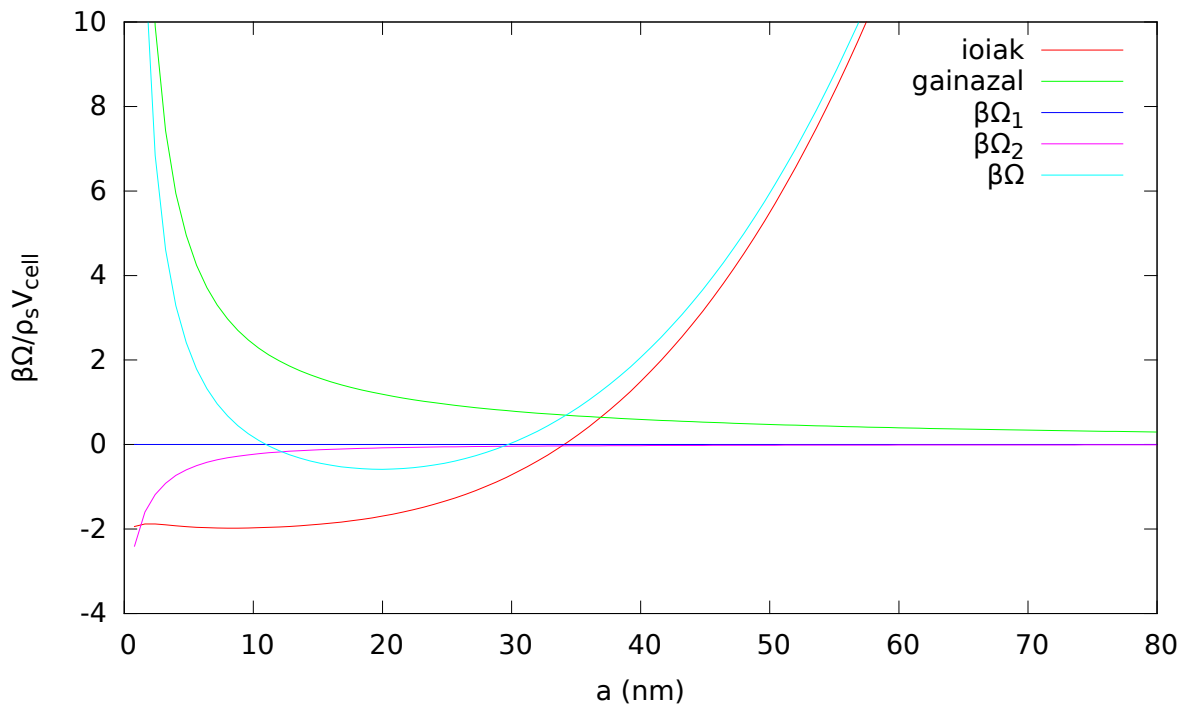
3.1 atalean aurkeztutako erreakzioetatik bakarra gertatzen deneko kasua aztertzea posiblea da. Honetarako, nahikoa da erreakzio bietako baten konstantea infinitutzat hartzea.

Katioien erreakzioa bakarrik kontsideratuz ($K_a \rightarrow \infty$), 12. irudia, potentzialak ez du minimorik ageri a erradio finituetarako (monotonoki doa limite makroskopikora). Bestela esanda, katioien xurgapena bakarrik erabiliz, ezin da azaldu emultsioen egonkortasuna.



Irudia 12: Katioi-xurgapena bakarrik kontsideratuz.

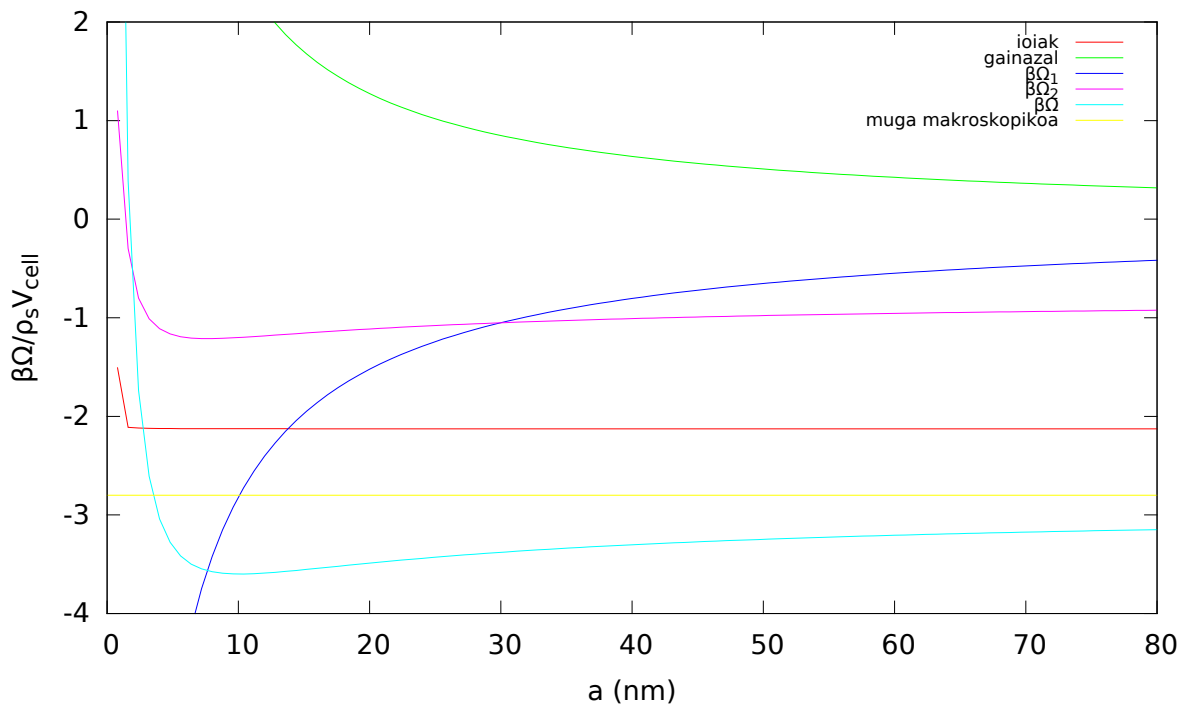
Bestetik, anioien xurgapena bakarrik kontutan hartuz ($K_c \rightarrow \infty$), 13. irudia, ikusten da existitzen dela potentzialaren minimo bat a finiturako. Hala ere, minimo hau ez da bi erreakzioak gertatzen direnean ageri dena bezain sakona.



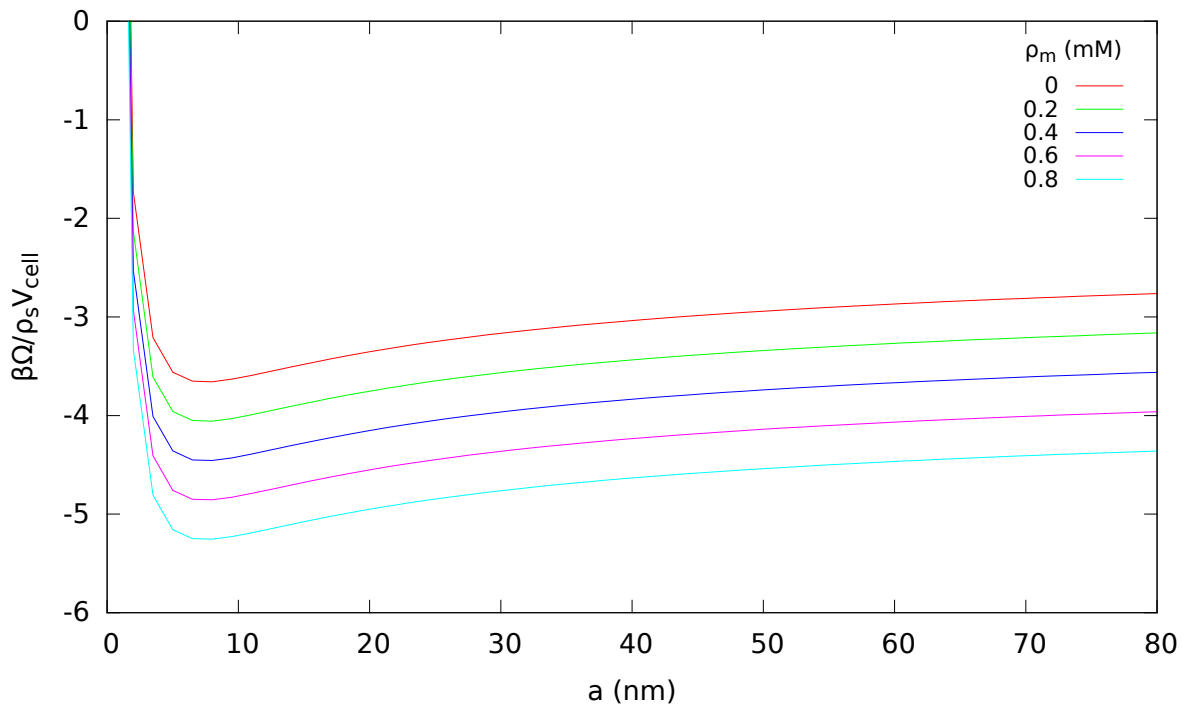
Irudia 13: Anioi-xurgapena bakarrik kontsideratuz.

5.2 Hondoko metanol kontzentrazioarekin

3.2 atalean garatutako eredu teorikoan oinarrituz, bolumen unitateko potentziala irudikatu da a erradioaren menpe, $\rho_m = 0.4$ mM metanol kontzentrazioarekin (14. irudia). Ondoren, metanol kontzentrazio desberdineko potentziala alderatu da (15. irudia).



Irudia 14: Metanol-iturriarekin kontaktuan.



Irudia 15: Metanol kontzentrazioa aldatuz.

Metanol kontzentrazioak sistemaren oreka egoera aldatzen du, (3.20) adierazpeneko $\beta\Omega_2$ gaian $-\rho_m V_a$ sartuz (3.29). Eredu neurri batean orokortu honi dagokionez, emaitzarik

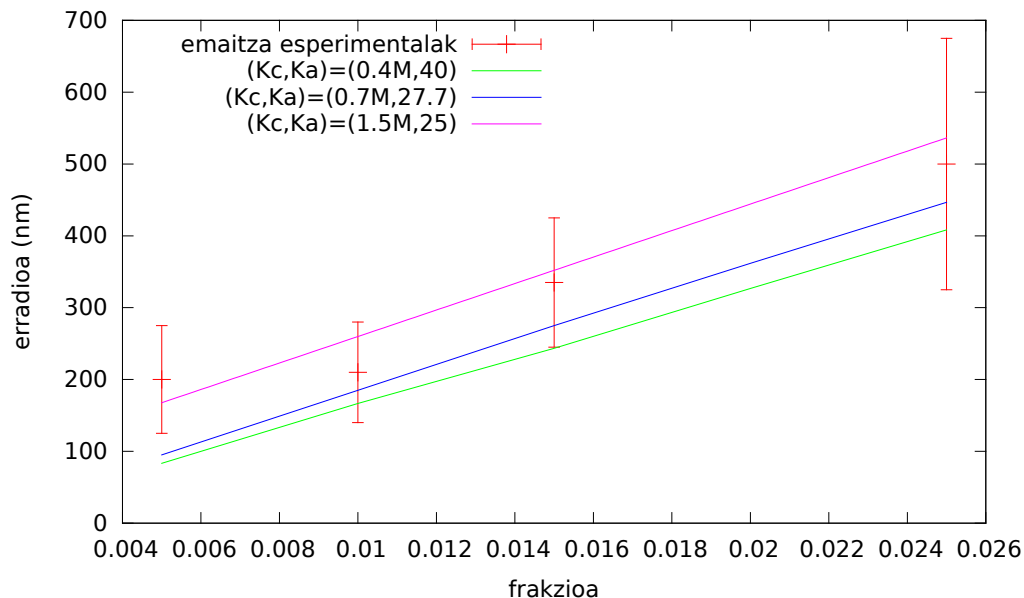
aipagarriena potentzialaren minimoa are nabariagoa izatea eta ezkererago egotea da. ρ_m handitu ahala, sistemak joera du olio-tanta txiki eta egonkorragoak osatzeko (5.1.1) atalean ioien kontzentrazioarekin gertatu den moduan. Azpimarratu behar da halaber, lortu diren emaitzek ez dutela alde handirik aurreko atalekoekin. Iturrrian [1] alde hau nabarmenagoa da.

5.3 Emaitza esperimentalekin alderaketa

Azpiatal honetan, zenbakiko emaitzak emaitza esperimentalekin alderatzen dira. Iturrietan K_c eta K_a konstanteen balio esperimentalik ez dagoenez, hauek aldagai aske moduan hartuko dira.

[3] esperimentuko emaitzak 16. irudian ageri dira, errorearekin batera. Irudi honetan, halaber [1] laneko 4.6.b irudian egin den moduan, lortutako zenbakizko emaitzak marraztu dira. Bertan, neurtutako olio-tanten erradioa olio-frakzioaren menpe irudikatu da, 2. taulako parametroen kasurako, eta $(K_c, K_a) = (0.4M, 40)$, $(K_c, K_a) = (0.7M, 27.7)$ ([1]-en bezala) eta $(K_c, K_a) = (1.5M, 25)$ hartuz.

2. Taula: Alderaketa, parametroak		
Bjerrum uhin-luzera	λ_B	0.71 nm
Ur-olio gainazal tentsioa	γ_{ow}	$8.2 \cdot 10^{-12} N/nm$
Ioi kontzentrazioa	ρ_s	$6 \cdot 10^{-3} M$



Irudia 16: Erradio esperimentala eta zenbakizkoaren arteko alderaketa, zenbait (K_c, K_a) bikotetarako

4.6.b irudiko erreakzio-konstante bikoteak erabilia ez dira emaitza esperimentalekin bateragarriak diren erradio/frakzio zuzenak lortu, olio bolumen-frakzio txikitarako balio bateraezinak lortu direlarik. Hala ere, $(K_c, K_a) = (1.5M, 25)$ hartuta ikusten denez,

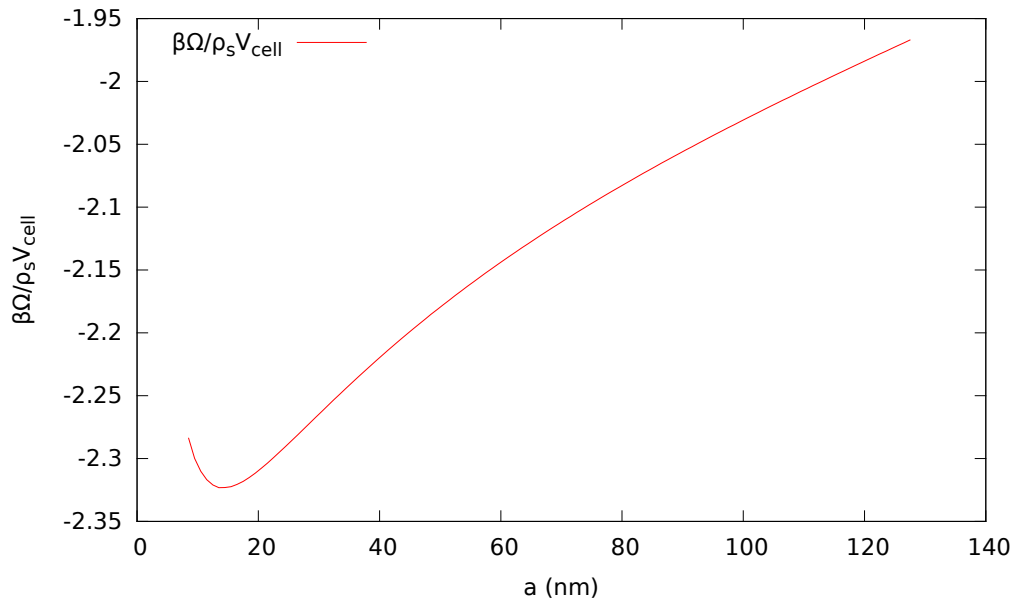
posiblea da emaitza esperimentalekin bateragarriak diren erreakzio-konstanteen bikoteak aukeratzea.

5.4 Partikula solidoak gehituz

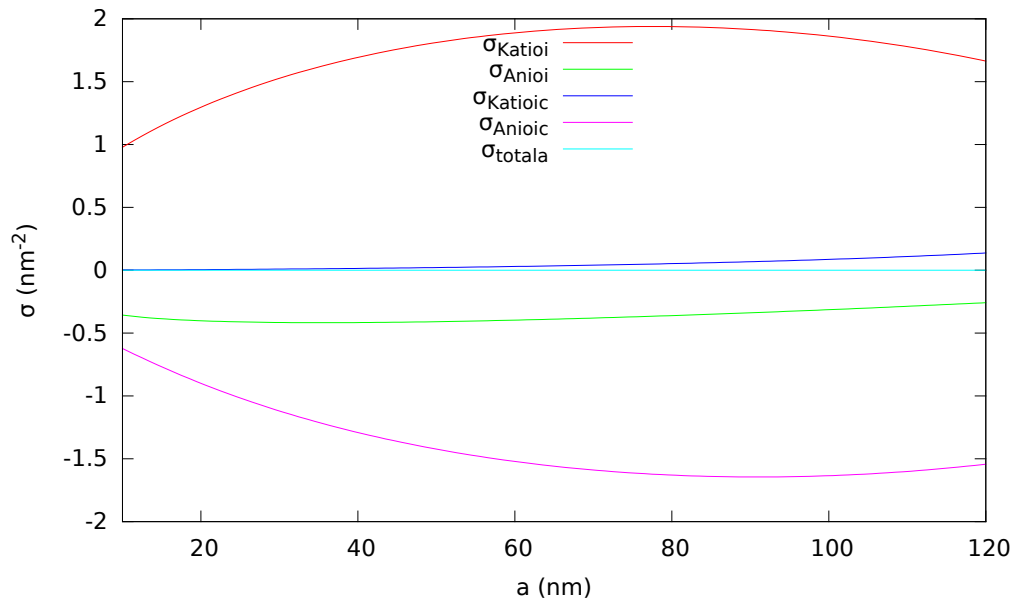
Partikula solidoen bidez egonkortutako Pickering emulsioen eredu bat aurkeztu da 3.3 atalean, [2]-ko 8.4 kapitulua oinarritzat hartuz. Eredu honetatik abiatuz, eta 3. taulako parametroak hartuta, irudikatu da sistemaren gelaxkako potentzial grankanonikoa, a erradioaren zenbait baliotarako.

3. Taula: Partikuladun eredu, parametroak		
Bjerrum uhin-luzera	λ_B	0.71 nm
Ur-olio gainazal-tentsioa	γ_{ow}	$8.2 \cdot 10^{-12} N/nm$
Partikula-ur gainazal-tentsioa	γ_{pw}	$6.1 \cdot 10^{-12} N/nm$
Partikula-olio gainazal-tentsioa	γ_{po}	$2.0 \cdot 10^{-12} N/nm$
Ioi kontzentrazioa	ρ_s	$2 \cdot 10^{-3} M$
Katioi-olio erreakzio-konstantea	K	$10^{-3} M$
Anioi-olio erreakzio-konstantea	K'	10^3
Katioi-partikula erreakzio-konstantea	K_c	$6 \cdot 10^{-2} M$
Anioi-partikula erreakzio-konstantea	K'_c	$5 \cdot 10^{-3} M$
Partikulen frakzioa	η_c	0.00023
Partikulen erradioa	a_c	4 nm
Olio bolumen frakzioa	x	0.002

Oinarri teorikoan garatu denez, potentzialak h aldagaiaren menpekotasuna dauka. 17. irudian potentzial grankanonikoa irudikatu da a -ren menpe. Halaber, 18. irudian olio-eta partikula-gainazaletako ioien karga-dentsitateak irudikatu dira. Kodearekin izandako arazoak direla eta, ezin izan da potentziala h -rekiko minimizatu, eta $h = -2 \text{ nm}$ balio konstantea hartu da hurbilketa moduan. Balio honetarako agertzen du minimoa *Pieranski*-ren potentzialak. a minimizatzen duen h hartuz gero, potentzial grankanonikoaren kurba negatiboago bihurtuko litzateke.

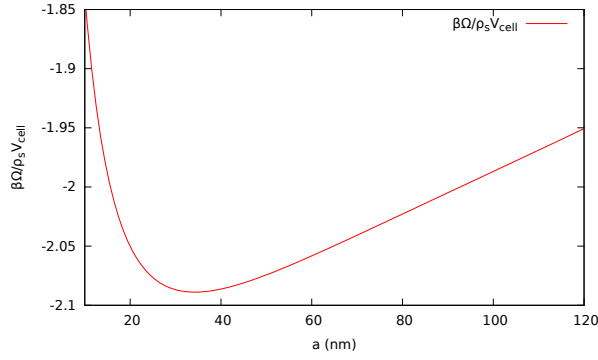


Irudia 17: Potentzial grankanonikoa a erradioaren menpe.

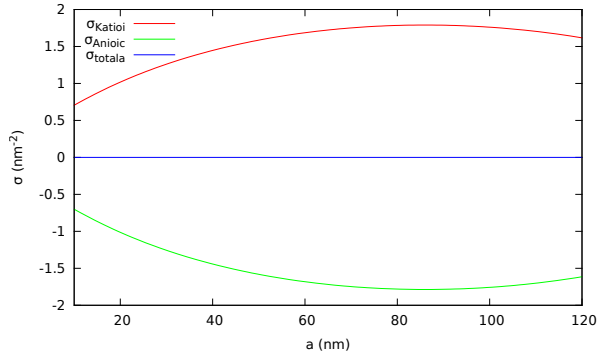


Irudia 18: Karga-dentsitateak, $h = -2$ nm. Partikulen gainazaletako karga dentsitateak dira $\sigma_{\text{Katioi } c}$ eta $\sigma_{\text{Anioi } c}$.

Eredu orokortuaren baitan, posiblea da erreakzio jakin batzuk bakarrik kontsideratzea. [2] (8.9 irudia) eta [4] (2. irudia) iturrietako prozedura jarraituz, 19. eta 20. irudiak marraztu dira.

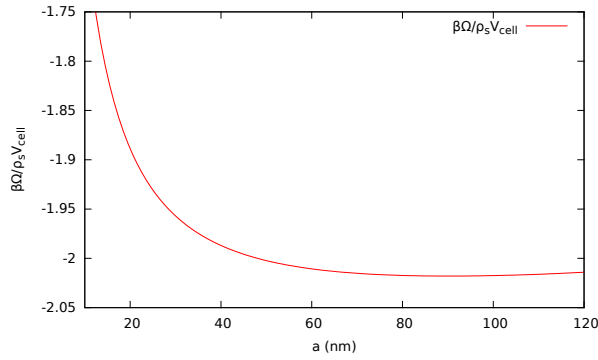


(a) Partikulako potentziala.

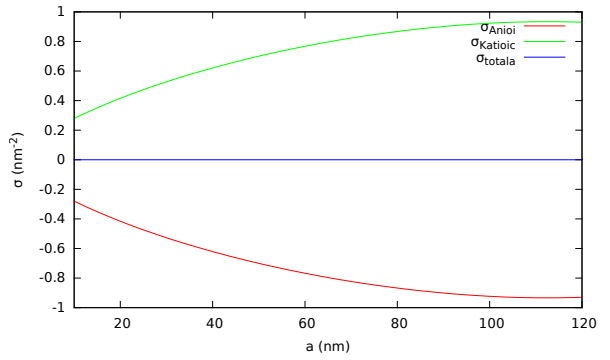


(b) Karga-dentsitateak.

Irudia 19: Olio gainazalean katioien xurgapena eta partikulen gainazalean anioien xurgapena bakarrik kontsideratuz. $(K^+, K_c^-) = (10^{-3}, 5 \cdot 10^{-3}) \text{ mM}$. Potentziala minimoa da $a = 34 \text{ nm}$ -tan.



(a) Bolumen unitateko potentziala.



(b) Karga-dentsitateak.

Irudia 20: Olio gainazalean anioien xurgapena eta partikulen gainazalean katioien xurgapena bakarrik kontsideratuz. $(K^-, K_c^+) = (40, 49 \text{ mM})$. Hemen, $\rho_s = 2 \text{ mM}$, eta potentzialak minimoa ageri du $a = 90 \text{ nm}$ -tan.

Kuantitatiboki iturri esperimentaletako emaitzekin bat ez datozen arren, atal honetako emaitzak berresten dituzte aurreko ataletan behatutako ondorioak. 17., 19. eta 20. irudietan potentzialak minimo bana ageri du, eta -1.95 baliora gerturatzen da a handitarako. Honez gain, lau erreakzioak kontsideratzen diren kasuan minimoa nabariagoa da, egonkortasun handiagoa adieraziz. 19. eta 20. irudietan bi erreakzio kontsideratzen dira, katioi-eta anioi-xurgapen bat. 19. irudian, minimoa sakonagoa da, eta erradio txikiagorako agertzen da 20. irudian baino. Honen zergatia ($K_{\text{katioi}}, K_{\text{anioi}}$) konstante bikoteen aldea da: 19. irudia egiteko erabilitakoak txikiagoak dira, ioien xurgapena handiagotuz, eta beraz, minimoa argiago eginez.

6 Ondorioak

Langmuir xurgapen ereduan oinarrituz, *Pickering* emultsioak aztertu dira lan honetan. Formalismo makrokanonikoaren baitan, olio eta ioien soluzio akuoso baten nahasteak sortutako emultsioaren fisika deskribatu da, sistemaren erreakzio kimikoak olioaren gainazalean gertatzen dira katioi- eta anioi-xurgapen bezala ulertuz. Sistemaren potentzial grankanonikoa numerikoki kalkulatu da, eta a olio-tanten erradioaren menpe irudikatu, baldintza eta eredu desberdinetan, emultsioen egonkortasuna aztertzeko asmoz. Atal honetan, lanean zehar izandako gogoeta eta arazoak aztertuko ditut.

Hasteko, helburuen inguruko hausnarketa egitea garrantzitsua dela uste dut. Lanaren helburua Langmuir xurgapen eredua baliagarritasuna erakustea izan da. Lanean eredu hau kasu partikular batean bakarrik aplikatu den arren (emultsioak), iruditzen zait helburua bete dela. Egindako simulazioetan ikusienez, ioien xurgapenaren eraginez, gainazaleko tentsioaren ekarpena konpentsatzen da, potentzial grankanonikoak minimoak edukitzea ahalbidetuz a erradio finituetarako. Hau da, posible da [3]-n behatu direnen moduko emultsioen existentzia Langmuir xurgapen eredua bidez azaltzea. Hain zuzen ere, 16. irudian adierazienez, zenbait (K_c, K_a) bikotetarako emaitza numerikoak eta esperimentalak bat datoz.

Bestalde, egindako simulazioen inguruan ohar batzuk aipatzea beharrezkoa da. Kodeari dagokionez (ikus eranskina), PB ekuazioa (2.45) ebazteko erabilitako lasaikuntza-metodoa azpimarratu behar da. Inplementazio errazekoa bada ere, metodoak zehaztasun egoki bat lortzeko iterazio kopuru handia ($10^5 - 10^6$) behar du "denboran", $\frac{\delta t}{\alpha} \simeq 10^{-4} - 10^{-3}$ aukeratu baitut (dibergentziarik gerta ez zedin). Gehienetan, potentziala ehundaka a -tarako kalkulatu da, eta kasu bakoitzean PB ekuazioa ebaztea beharrezkoa denez, konputazio denbora minutu batzuetakoa izan da. Lortutako emaitzak eta, oro har, lan hau hobetzeko interesgarria izan daiteke PB ekuazioa ebazteko beste algoritmo batzuen erabilera. Konputazio denboraz gain, hurrengo arazoak ere azpimarretu behar ditut:

Hondoko metanol kontzentraziodun eredu Aldea igartzen da lortutako grafikoaren eta [1]-n aurkeztu denaren artean, 14. irudian lortu dudako minimoa ez baita hain negatiboa. Hain zuzen ere, ia ez dago alderik lortu ditudan oinarritzko eredu emaitzaren (6. irudia) eta honen aldean. Kodea birpasatu eta gero, ez dut aurkitzen arazo honen jatorria.

Partikula koloidaldu eredu Emultsioen oinarritzko eredu simulatu ostean, lanaren hurrengo urratsa hau orokortzea izan da. Iturri bezala [2]-ko 8.4 kapitulu eta [4] artikulua jarraituz, kodea moldatu da olioaren gainazalean xurgatutako partikulak (eta hauetan gertatzen diren beste bi erreakzioak) kontutan hartzeko. 5.4 atalean bertan adierazi dudanez, arazoak izan ditut h -rekiko minimizazioarekin, potentzialak minimoa $h = 4 \text{ nm}$ -tarako agertzen baitu beti (a -rekin aldatzen ez delarik). Emaitza kualitatibo bat erakustekotan, $h = -2 \text{ nm}$ deneko kasua irudikatu da zenbait baldintzatan (17., 19. eta 20. irudiak). Irudi hauetako potentzialen balioak iturrietakoekin guztiz bat ez datozen arren, kualitatiboki espero zen forma ageri dute. Gainera, lortutako karga-dentsitateak ez dira oso desberdinak izan. Ziurrenik, h -rekiko minimizazioak emaitza hobetuko luke, baina hala ere, arazo nagusia ez da hau. Izan ere, [2]-ko 8.9 irudian $h = -2 \text{ nm}$ konstantea hartzen da, eta parametro berdinak erabiliz, 19. irudian lortu ditudan emaitzak desberdinak izan dira.

Honez gain, aipatu beharrekoa da lana egin bitartean *Fortran* programazio hizkuntzaren zein *Latex* testu ediziorako hizkuntzan trebatzeko aukera izan dudala. Bestetik, lan honetako irudiak egiteko *gnuplot* programa erabili dut. *Gnuplot* funtzio edota datuetatik abiatuta irudiak sortzen dituen programa oso malgua da, erabiltzaileari aukera ugari eskaintzen dizkiona.

Gradu amaierako lana hemen bukatzen den arren, emultsioen fisikaren azala besterik ez dut landu. Emultsioen azterketa gai konplexu bezain zabala da, eta lan honek aukera eman dit mundu honetan apur bat barneratzeko.

7 Bibliografia

- [1] A. Ioannidou, *Spontaneous emulsification of Pickering emulsions without additives* (2010).
- [2] J. Zwanikken, *Looking deeper into emulsions and suspensions ionic screening, fractionation and adsorption* (2009).
- [3] D. Kraft et al., *Conditions for Equilibrium Solid-Stabilized Emulsions* (2010).
- [4] J. Zwanikken et al., *Reversible emulsification controlled by ionic surfactants and responsive nanoparticles*. *Soft Matter*, 2011, 7, 11093
- [5] R. van Roij, *Soft Condensed Matter Theory*, testu liburua (2004).
- [6] P. Pieranski, *Phys. Rev. Lett.* 45, 569 (1980).

A 3.1 eta 3.2 ataletako ereduaren kodea

```
program grankanoniko

!a DESBERDINETARAKO POTENTZIAL GRANKANONIKOA IRUDIKATZEN DUEN PROGRAMA
(PARTIKULARIK GABEKO EREDUAN)

!POTENTZIAL ELEKTROSTATIKOAREN BEKTOREA:
real, allocatable, dimension(:, :) :: phi
!SISTEMAREN ALDAGAIK:
real :: x, dx, a, R, M, Vcell, kappa, beta, phi_a, c
!LASAIKUNTZA METODOA:
real :: p1, p2, p3, p4
!POTENTZIAL GRANKANONIKOAK:
real :: potGK, ioiak, gainazal, omegaC, omegaA
!INTEGRALA:
real :: integrala, fx, i1, i2
!KARGAK:
real :: Zc, Za
!KONSTANTEAK:
real, parameter :: pi = acos(-1.0), lambda = 0.71, kb =
    1.38E-14, frakzio = 0.002
!ALDAGAIK:
real, parameter :: Kc = 1.0E6, Ka = 100.0, rho_s = 5.0E-4, Yow
    = 8.2E-12, rho_m = 0.0E-4, dt = 1.0E-4
!Integer-ak:
integer :: pos, it_a, kont, denbora1, denbora2, d1, d2
integer, parameter :: n = 100, iterazio_max = 100000 !denboran
    iterazio_maximoak

!100 puntu diskretu espazioan, 3 denboran.
allocate(phi(n,3))
phi(:,1) = 0.0

!a-N ITERAZIOA:
a = 0.0
do it_a = 1,100

    a = a + 0.8
    R = a * frakzio**(-1.0/3.0)
    dx = (R/a - 1.0)/real(n)
    M = 40.0*pi*a**2
    Vcell = 4.0/3.0 * pi * R**3

!POTENTZIAL ELEKTROSTATIKOA ASKATU:

    call PB_solver(phi, n, a, Zc, Za, d2, phi_a)
```



```

dx = (R/a - 1.0)/real(n)

M = 40.0*pi*a**2
Vcell = 4.0/3.0 * pi * R**3

kont = 0
d2 = 1

Zc = 0.0
Za = 0.0
phi(:,1) = 0.0
phi(1,1) = 0.0

!DENBORAN ITERAZIOA:
do
    kont = kont + 1
    d1 = d2
    if (d2 == 3) then
        d2 = 1
    else
        d2 = d2 + 1
    endif

    !ESPAZIOAN PUNTUZ PUNTU:
    x = 1.0
    do pos = 2,n-1
        x = x + dx
        p1 = dt/dx * (1.0/dx + 2.0/x)
        p2 = dt/dx**2
        p3 = 1.0 - (2.0*dt/dx)*(1.0/dx + 1.0/x)
        p4 = -1.0*dt*(kappa*a)**2
        phi(pos,d2) = p1*phi(pos+1,d1) + p2*phi(pos-1,d1) + p3*phi(pos,d1)
        + p4*sinh(phi(pos,d1))
    end do

    !Mugalde baldintzak:
    phi(1,d2) = phi(1,d1) + 1.0*(Zc - Za)*lambda*dt*dx/a
    phi(100,d2) = phi(99,d2)

    phi_a = phi(1,d2)

    !Zc:
    Zc = M/(1.0 + real(Kc/rho_s)*exp(phi_a))
    !Za:
    rho_0 = rho_s*exp(phi_a)/Ka
    c = 4.0*M*rho_0/(Vcell*(1.0 - frakzio)*(rho_m + rho_0)**2)
    Za = 0.5*(-1.0 + sqrt(1.0 + c))*Vcell*(1.0 - frakzio)*(rho_0 + rho_m)

    !Egonkortasuna baldintza:

```


B 3.3 ataleko ereduaren kodea

```
program colloidal

!a DESBERDINETARAKO POTENTZIAL GRANKANONIKOA IRUDIKATZEN DUEN PROGRAMA

!POTENTZIAL ELEKTROSTATIKOAREN BEKTOREA:
real, allocatable, dimension(:,:) :: phi
!SISTEMAREN ALDAGAIK:
real :: x, dx, dt, a, R, M, Mc, Vcell, kappa, beta,
      phi_a, c, h, h1, h2, Ncd, Nc, theta
real :: Aow, Apw, Apo
!LASAIKUNTZA METODOA:
real :: p1, p2, p3, p4
!POTENTZIAL GRANKANONIKOAK:
real :: potGK, ioiak, gainazal, omegaC, omegaA,
      pieranski
!INTEGRALA:
real :: integrala, fx, i1, i2
!KARGAK:
real :: Zc, Za, Qc, Qa
!KONSTANTEAK:
real, parameter :: pi = acos(-1.0), lambda = 0.71, kb =
      1.38E-14, frakzio = 0.002
!ALDAGAIK:
real, parameter :: K1 = 1.0E7, K2 = 40.0, K3 = 49.0E-3, K4 =
      5.0E7, rho_s = 2.0E-3
real, parameter :: Yow = 8.2E-12, Ypw = 6.1E-12, Ypo = 2.0E-12,
      ac = 4.0, nu = 0.00023
!Integer-ak:
integer :: it_x, pos, it_t, it_a, it_h, kont, denboral,
      denbora2, d1, d2
integer, parameter :: n = 100, iterazio_max = 100000 !denboran
      iterazio_maximoak

allocate(phi(n,3))
dt = 1.0E-4
kappa = sqrt(8.0*pi*lambda*rho_s)

phi(:,:) = 0.0

!ITERAZIOA A:

a = 7.5
do it_a = 1,120
  a = a + 1.0
  R = a * frakzio**(-1.0/3.0)
  dx = (real(R/a) - 1.0)/real(n)
```

```

Vcell = 4.0/3.0 * pi * R**3

!h konstantea:
h = -2.0

!POTENTZIAL ELEKTROSTATIKOA ASKATU:

call PB_solver(phi, n, a, h, Zc, Za, Qc, Qa, M, Mc, d2, phi_a)

!POTENTZIAL ELEKTROSTATIKOA LORTU OSTEAN, a HONETARAKO GAINERAKO FUNTZIOAK
LORTU.

!IOIEN TERMINOA:

call trapezio(phi, n, a, integrala)
ioiak = (rho_s*integrala + 0.5*phi_a*(Zc - Za + Qc -
      Qa))/(rho_s*Vcell)

!GAINZALEKO TERMINOA:

beta = 1/(kb*300.0)
gainazal = 4.0*pi*a**2*beta*Yow/(rho_s*Vcell)

!KATIOIEN XURGAPENA OLIO GAINAZALEAN:

omegaC = (-Zc*phi_a + M*log(real((1.0 - Zc/M))) )/(rho_s*Vcell)

!ANIOIEN XURGAPENA OLIO GAINAZALEAN:

omegaA = ( -Za + Za*phi_a + M*log((1.0 - Za/M)) )/(rho_s*Vcell)

!IOIEN XURGAPENA PARTIKULA KOLOIDALETAN:
!KATIOIAK:
omegaCc = (-Qc*phi_a + Mc*log(real((1.0 - Qc/Mc))) )/(rho_s*Vcell)
!ANIOIAK:
omegaCa = (+Qa*phi_a + Mc*log(real((1.0 - Qa/Mc))) )/(rho_s*Vcell)

!PIERANSKI POTENTZIALA (h-ren menpekoa):

!Apw:
Apw = pi*ac*(a**2 - (ac - h - a)**2)/(h + a)

!Aow:
Aow = pi*a*(ac**2 - h**2)/(h + a)

!Apo:
Apo = pi*ac*((ac + h + a)**2 - a**2)/(h + a)

!Ncd = Nc/Nd
Ncd = nu*a**3/(frakzio*ac**3)

```



```

do
kont = kont + 1
d1 = d2
if (d2 == 3) then
    d2 = 1
else
    d2 = d2 + 1
endif

!ESPAZIOAN ITERAZIOA:
x = 1.0
do pos = 2,n-1
x = x + dx
    p1 = dt/dx * (1.0/dx + 2.0/x)
    p2 = dt/dx**2
    p3 = 1.0 - (2.0*dt/dx)*(1.0/dx + 1.0/x)
    p4 = -1.0*dt*(kappa*a)**2
    phi(pos,d2) = p1*phi(pos+1,d1) + p2*phi(pos-1,d1) + p3*phi(pos,d1)
        + p4*sinh(phi(pos,d1))
end do

!MUGALDE BALDINTZAK:
phi(1,d2) = phi(1,d1) + (Zc - Za + Qc - Qa)*lambda*dx*dt/a
phi(100,d2) = phi(99,d2)

phi_a = phi(1,d2)

!phi_a-REN FUNTZIOAN GAINERAKO ALDAGAIK LORTU, SISTEMAK
    SELF-CONSISTENTLY EBOLUZIONA DEZAN.

theta = Ncd * (ac**2 - h**2)/(4.0*a*(h + a))

!M (OLIO GAINAZALEAN DAGOEN XURGATZE-TOKIA):
M = 40.0*pi*a**2 * (1.0 - theta)

!Mc (PARTIKULA KOLOIDALETAN DAGOEN XURGATZE-TOKIA):
Mc = Ncd*40.0*pi*ac**2 * ((h + a + ac)**2 - a**2)/(4.0*ac*(h + a))

!Zc:
Zc = M/(1.0 + real(K1/rho_s)*exp(phi_a))

!Za:
rho_0 = rho_s*exp(phi_a)/Ka
c = 4.0*M/(Vcell*(1.0 - frakzio)*rho_0)
Za = 0.5*(-1.0 + sqrt(1.0 + c))*Vcell*(1.0 - frakzio)*rho_0

!Qc:
Qc = Mc/(1.0 + real(K3/rho_s)*exp(phi_a))

```

