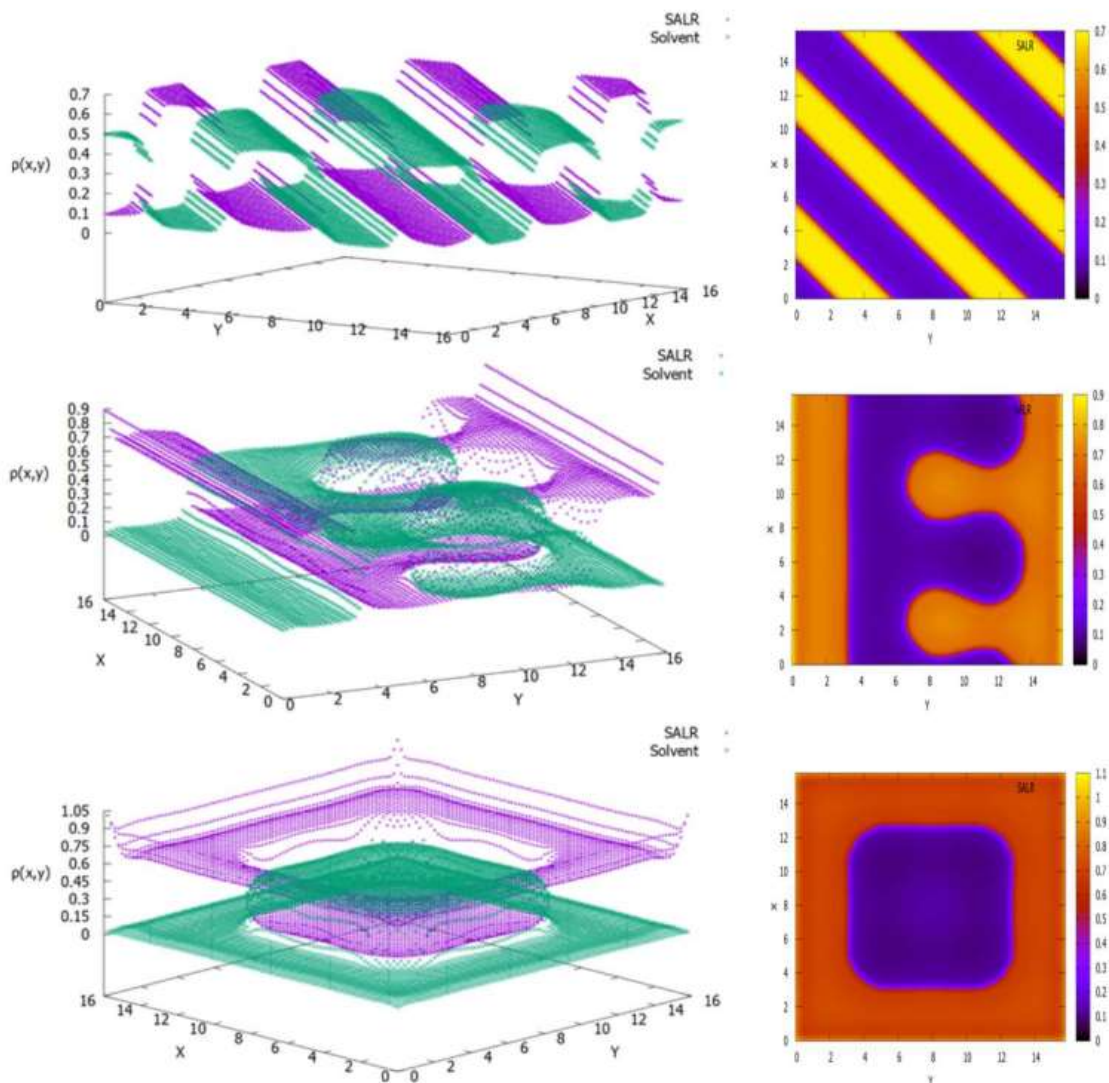


Просторові розподіли густини у моношарах суміші частинок із конкуруючою взаємодією

Просторові розподіли густини. Ліворуч: тривимірний графік розподілів $\rho_1(x, y)$ (фіолетовий колір) і $\rho_2(x, y)$ (зелений колір) для системи із граничними умовами РВС. Праворуч: проекція цих розподілів у вигляді кольорної мапи, де жовтий колір відповідає вищим густинам $\rho_1(x, y)$, а синій – вищим густинам $\rho_2(x, y)$.



Розв'язок рівнянь в середньо-польовому наближенні:

$$\rho_1(\mathbf{r}) = \exp [-\beta (\Phi_{11}(\mathbf{r}) + \Phi_{12}(\mathbf{r}) - \mu_1)],$$

$$\rho_2(\mathbf{r}) = \exp [-\beta (\Phi_{21}(\mathbf{r}) + \Phi_{22}(\mathbf{r}) - \mu_2)].$$

$$\rho_1(x_i \pm L_x, y_j \pm L_y) = \rho_1(x_i, y_j)$$

$$\rho_2(x_i \pm L_x, y_j \pm L_y) = \rho_2(x_i, y_j)$$

Система необмежена – застосовуються періодичні граничні умови по обидвох осях X і Y (PBC)

$$\rho_1(x_i, y_j) = 0, \quad \text{якщо} \quad x_i < 0 \quad \text{або} \quad x_i \geq L_x$$

$$\rho_2(x_i, y_j) = 0, \quad \text{якщо} \quad x_i < 0 \quad \text{або} \quad x_i \geq L_x$$

$$\rho_1(x_i \pm L_x, y_j) = \rho_1(x_i, y_j)$$

$$\rho_2(x_i \pm L_x, y_j) = \rho_2(x_i, y_j)$$

Система обмежена твердими стінками лише по осі X, а по осі Y застосовуються періодичні граничні умови, тобто обмеження типу “дві паралельні стінки” (W2).

$$\rho_1(x_i, y_j) = 0, \quad \text{якщо} \quad x_i < 0 \quad \text{або} \quad x_i \geq L_x$$

$$\rho_2(x_i, y_j) = 0, \quad \text{якщо} \quad x_i < 0 \quad \text{або} \quad x_i \geq L_x$$

$$\rho_1(x_i, y_j) = 0, \quad \text{якщо} \quad y_j < 0 \quad \text{або} \quad y_j \geq L_y$$

$$\rho_2(x_i, y_j) = 0, \quad \text{якщо} \quad y_j < 0 \quad \text{або} \quad y_j \geq L_y$$

Система обмежена твердими стінками по обидвох осях X і Y, тобто обмеження типу “квадратна клітка” (W4).



$$U_{ij}(r) = \sum_{m=1}^3 A_{ij}^{(m)} \frac{e^{-\alpha_{ij}^{(m)} r}}{r},$$

Модель. Парні потенціали взаємодії

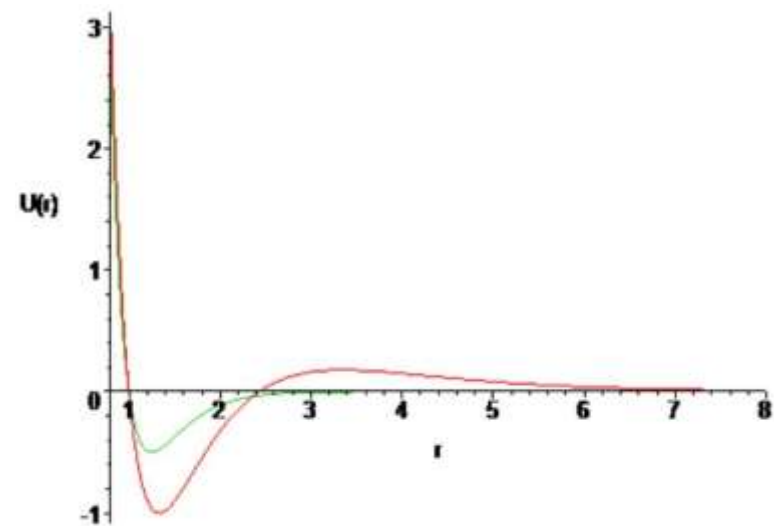
Загальна форма потенціалу $3Y$ є наступною:

$$U_{ij}(r) = \sum_{m=1}^3 A_{ij}^{(m)} \frac{e^{-\alpha_{ij}^{(m)} r}}{r},$$

де, $A_{ij}^{(m)}$ – енергетичні параметри взаємодії між сортами частинок, $\alpha_{ij}^{(m)}$ – параметри затухання відповідних вкладів потенціалу. Індекси $i = 1, 2$ та $j = 1, 2$ в (2.2) позначають відповідні сорти частинок 1 або 2, а їх пари ij позначають пари взаємодій між відповідними сортами. Значення цих параметрів взаємодій представлено в Таблиці 2.1.

Параметри потенціалів взаємодії, U_{11} , U_{12} , U_{22} для двокомпонентної системи взаємодіючих частинок потенціалом $3Y$.

ij	$A_{ij}^{(1)}$	$A_{ij}^{(2)}$	$A_{ij}^{(3)}$	$\alpha_{ij}^{(1)}$	$\alpha_{ij}^{(2)}$	$\alpha_{ij}^{(3)}$
11	150.6561472	-122.6130119	27.11810649	1.92325375	1.261150	0.756690
12	413.5305236	-275.6870157	0.0	3.405465108	3.0	1.0
22	413.5305236	-275.6870157	0.0	3.405465108	3.0	1.0



Великий термодинамічний потенціал

Розрахунок просторового розподілу густини зводиться до задачі мінімізації вільної енергії.

Великий термодинамічний потенціал для двокомпонентної системи взаємодіючих частинок в середньопольовому наближенні (MFA) записується у наступному вигляді:

$$\begin{aligned}\Omega[\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r})] &= k_B T \int d\mathbf{r} \rho_1(\mathbf{r}) [\ln(\rho_1(\mathbf{r}) \Lambda_1^3) - 1 - \beta \mu_1] + k_B T \int d\mathbf{r} \rho_2(\mathbf{r}) [\ln(\rho_2(\mathbf{r}) \Lambda_2^3) - 1 - \beta \mu_2] \\ &+ \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' U_{11}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho_1(\mathbf{r}) \rho_1(\mathbf{r}') + \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' U_{12}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho_1(\mathbf{r}) \rho_2(\mathbf{r}') \\ &+ \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' U_{22}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho_2(\mathbf{r}) \rho_2(\mathbf{r}')\end{aligned}$$

де, $\rho_1(\mathbf{r})$ і $\rho_2(\mathbf{r})$ – унарні функції просторового розподілу густини частинок компонент 1 і 2, відповідно;

$U_{11}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$, $U_{22}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ і $U_{12}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ – парні потенціали міжчастинкової взаємодії;

T – температура в системі;

k_B – константа Больцмана;

$\beta = 1 / k_B T$ – обернена температура,

Λ_1 і Λ_2 – довжини хвилі де Бройля,

μ_1 і μ_2 – хімічні потенціали компонент.

Хімічні потенціали обох компонент в об'ємі в наближенні MFA має наступну форму:

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \ln(\rho_{1,b} \Lambda_1^3) + \rho_{1,b} \int d\mathbf{r}' U_{11}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + \rho_{2,b} \int d\mathbf{r}' U_{12}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \\ \mu_2 &= \ln(\rho_{2,b} \Lambda_2^3) + \rho_{1,b} \int d\mathbf{r}' U_{12}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + \rho_{2,b} \int d\mathbf{r}' U_{22}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)\end{aligned}$$

де $\rho_{1,b}$ і $\rho_{2,b}$ – відповідні густини компонент 1 і 2 в об'ємі.

Рівняння Ейлера-Лагранжа

Щоб мінімізувати функціонал візьмемо функціональну похідну від нього по унарних функціях розподілу густини $\rho_1(\mathbf{r})$ і $\rho_2(\mathbf{r})$:

$$\frac{\delta \mathcal{Q}[\rho_1, \rho_2]}{\delta \rho_1(\mathbf{r})} = 0, \quad \frac{\delta \mathcal{Q}[\rho_1, \rho_2]}{\delta \rho_2(\mathbf{r})} = 0$$

та отримуємо вирази, які в літературі називаються рівняннями Ейлера-Лагранжа:

$$\rho_1(\mathbf{r}) = \rho_{1,b} \exp \left[-\beta (\Phi_{11}(\mathbf{r}) + \Phi_{12}(\mathbf{r}) - \Phi_{11,b} - \Phi_{12,b}) \right],$$

$$\rho_2(\mathbf{r}) = \rho_{2,b} \exp \left[-\beta (\Phi_{21}(\mathbf{r}) + \Phi_{22}(\mathbf{r}) - \Phi_{21,b} - \Phi_{22,b}) \right],$$

де $\Phi_{11}(\mathbf{r})$, $\Phi_{12}(\mathbf{r})$ і $\Phi_{22}(\mathbf{r})$ – енергетичні вклади від взаємодій між частинками сортів 1 і 2 в неоднорідній системі:

$$\Phi_{11}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \rho_1(\mathbf{r}') U_{11}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$$

$$\Phi_{12}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \rho_2(\mathbf{r}') U_{12}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$$

$$\Phi_{21}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \rho_1(\mathbf{r}') U_{12}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$$

$$\Phi_{22}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \rho_2(\mathbf{r}') U_{22}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$$

а $\Phi_{11,b}$, $\Phi_{12,b}$ і $\Phi_{22,b}$ – в однорідній системі:

$$\Phi_{11,b} = \rho_{1,b} \int d\mathbf{r}' U_{11}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$$

$$\Phi_{12,b} = \rho_{2,b} \int d\mathbf{r}' U_{12}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$$

$$\Phi_{21,b} = \rho_{1,b} \int d\mathbf{r}' U_{12}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$$

$$\Phi_{22,b} = \rho_{2,b} \int d\mathbf{r}' U_{22}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$$

Тут, парні потенціали $U_{11}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$, $U_{22}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ і $U_{12}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ описують взаємодію між частинками сорту 1 і 1, 2 і 2 та перехресну взаємодію між сортами 1 і 2, відповідно.

Метод чисельного розрахунку

Використовуємо ітераційний метод типу Пікара для обчислення просторових розподілів густин $\rho_1(\mathbf{r})$ і $\rho_2(\mathbf{r})$ сортів частинок 1 і 2. Цей підхід полягає у послідовній підстановці значень густин, отриманих в результаті попередньої ітерації, для розрахунку густин на наступній ітерації:

$$K_1[\rho_1^{(t)}(\mathbf{r})] = \rho_{1,b} \exp[-\beta(\Phi_{11}(\mathbf{r}) + \Phi_{12}(\mathbf{r}) - \Phi_{11,b} - \Phi_{12,b})],$$

$$K_2[\rho_2^{(t)}(\mathbf{r})] = \rho_{2,b} \exp[-\beta(\Phi_{21}(\mathbf{r}) + \Phi_{22}(\mathbf{r}) - \Phi_{21,b} - \Phi_{22,b})]$$

Тоді ітераційну процедуру можна записати наступним чином:

$$\rho_1^{(t+1)}(\mathbf{r}) = \xi_1 K_1[\rho_1^{(t)}(\mathbf{r})] + (1 - \xi_1) \rho_1^{(t)}(\mathbf{r})$$

$$\rho_2^{(t+1)}(\mathbf{r}) = \xi_2 K_2[\rho_2^{(t)}(\mathbf{r})] + (1 - \xi_2) \rho_2^{(t)}(\mathbf{r})$$

де t – позначає номер ітерації, ξ_1 і ξ_2 – параметри змішування, яким встановлюються значення в інтервалі від 0 до 1 (ближче до 0), і їх також можна взяти однаковими для обидвох компонент.

Таким чином, кожна ітерація передбачає змішування нових отриманих значень $\rho_1^{(t+1)}(\mathbf{r})$ із тими, що були пораховані на попередній ітерації $\rho_1^{(t)}(\mathbf{r})$. Це дозволяє налаштувати оптимальним чином збіжності ітерацій, що насправді не є тривіальним завданням.

Ітерації виконуються доти, поки середньо-квадратичне відхилення значень розподілу густини обидвох компонент на послідовних ітераціях не стане менше ніж допустима похибка ε :

$$\|\rho_1^{(t+1)}(\mathbf{r}) - \rho_1^{(t)}(\mathbf{r})\| < \varepsilon$$

$$\|\rho_2^{(t+1)}(\mathbf{r}) - \rho_2^{(t)}(\mathbf{r})\| < \varepsilon$$

Двовимірний випадок

$$\Phi_{11}(x_i, y_j) = \Delta x \Delta y \left[\sum_{m=i-k_c}^{i+k_c} \sum_{n=j-k_c}^{j+k_c} \rho_1(x'_m, y'_n) U_{11}(|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}'_{mn}|) \right]$$

$$\Phi_{12}(x_i, y_j) = \Delta x \Delta y \left[\sum_{m=i-k_c}^{i+k_c} \sum_{n=j-k_c}^{j+k_c} \rho_2(x'_m, y'_n) U_{12}(|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}'_{mn}|) \right]$$

$$\Phi_{21}(x_i, y_j) = \Delta x \Delta y \left[\sum_{m=i-k_c}^{i+k_c} \sum_{n=j-k_c}^{j+k_c} \rho_1(x'_m, y'_n) U_{21}(|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}'_{mn}|) \right]$$

$$\Phi_{22}(x_i, y_j) = \Delta x \Delta y \left[\sum_{m=i-k_c}^{i+k_c} \sum_{n=j-k_c}^{j+k_c} \rho_2(x'_m, y'_n) U_{22}(|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}'_{mn}|) \right]$$

Введемо також верхню межу дії потенціалів r_c . Це значить, що розглянуті потенціали означені лише при

$$r = |\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}'_{mn}| = \sqrt{(x_i - x'_m)^2 + (y_j - y'_n)^2} \leq r_c.$$

Тому, суми по x'_m і y'_n відносно точки (x_i, y_j) слід здійснювати в межах $x_i - r_c \leq x'_m \leq x_i + r_c$ і $y_j - r_c \leq y'_n \leq y_j + r_c$ (де $r_c = k_c \cdot \min(\Delta x, \Delta y)$),

беручи до уваги умову $\sqrt{(x_i - x'_m)^2 + (y_j - y'_n)^2} \leq r_c$.

Вирази для, $\Phi_{11,b}$, $\Phi_{12,b}$, $\Phi_{21,b}$ і $\Phi_{22,b}$ можна порахувати аналітично для модельних потенціалів в інтервалі $0 \leq r \leq r_c$:

$$\Phi_{11,b} = 2\pi\rho_{1,b} \sum_{n=1}^3 \frac{A_{11}^{(n)}}{\alpha_{11}^{(n)}} (1 - e^{-\alpha_{11}^{(n)} r_c})$$

$$\Phi_{12,b} = 2\pi\rho_{2,b} \sum_{n=1}^3 \frac{A_{12}^{(n)}}{\alpha_{12}^{(n)}} (1 - e^{-\alpha_{12}^{(n)} r_c})$$

$$\Phi_{21,b} = 2\pi\rho_{1,b} \sum_{n=1}^3 \frac{A_{12}^{(n)}}{\alpha_{12}^{(n)}} (1 - e^{-\alpha_{12}^{(n)} r_c})$$

$$\Phi_{22,b} = 2\pi\rho_{2,b} \sum_{n=1}^3 \frac{A_{22}^{(n)}}{\alpha_{22}^{(n)}} (1 - e^{-\alpha_{22}^{(n)} r_c})$$

Ітерації виконуються доти, поки не забезпечиться умова для обидвох компонент:

$$\|\rho_1^{(t+1)}(\mathbf{r}) - \rho_1^{(t)}(\mathbf{r})\| = \left(\frac{1}{N_x N_y} \sum_{i=0}^{N_x-1} \sum_{j=0}^{N_y-1} [\rho_1^{(t+1)}(x_i, y_j) - \rho_1^{(t)}(x_i, y_j)]^2 \right)^{1/2} < \varepsilon = 10^{-8}$$

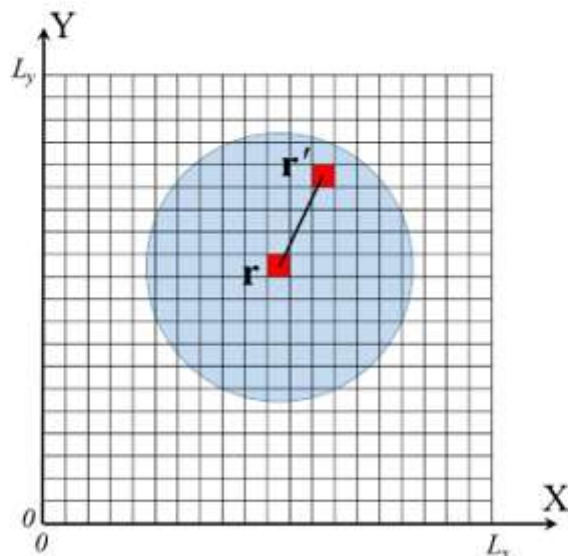
$$\|\rho_2^{(t+1)}(\mathbf{r}) - \rho_2^{(t)}(\mathbf{r})\| = \left(\frac{1}{N_x N_y} \sum_{i=0}^{N_x-1} \sum_{j=0}^{N_y-1} [\rho_2^{(t+1)}(x_i, y_j) - \rho_2^{(t)}(x_i, y_j)]^2 \right)^{1/2} < \varepsilon = 10^{-8}$$

$$x_i = i \cdot \Delta x, i = \overline{1, N_x} \quad x'_m = m \cdot \Delta x, m = \overline{1, N_x} \quad \mathbf{r}_{ij} = (x_i, y_j)$$

$$y_j = j \cdot \Delta y, j = \overline{1, N_y} \quad y'_n = n \cdot \Delta y, n = \overline{1, N_y} \quad \mathbf{r}'_{mn} = (x'_m, y'_n)$$

$$|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}'_{mn}| = \sqrt{(x_i - x'_m)^2 + (y_j - y'_n)^2}$$

Розмір простору, в якому відбувається розрахунок $N_x = \frac{L_x}{\Delta x}$, $N_y = \frac{L_y}{\Delta y}$.



Двовимірний простір розбито у вигляді однорідної квадратної сітки розміром $N_x \times N_y$ вузлів.

Параметри, які використовувалися при розв'язуванні задачі

Температура середовища, T	12.0
Середня густина частинок сорту 1, ρ_1	0.4
Середня густина частинок сорту 2, ρ_2	0.2
Радіус обрізання взаємодії частинок, r_c	8.0
Розмір системи частинок	$L_x=16.0, L_y=16.0$
Крок дискретизації	$\Delta x=0.2, \Delta y=0.2$
Кількість вузлів сітки, $N_x, N_y, N_x \times N_y$	80, 80, 6400
Коефіцієнти змішування в ітераційному алгоритмі Пікара, $\xi_1=\xi_2$	0.2
Точність розв'язку, ϵ	1E-8