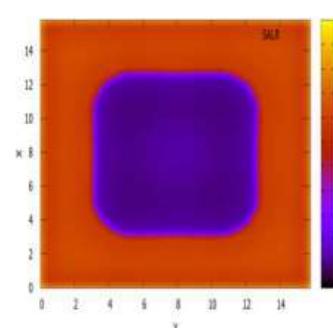
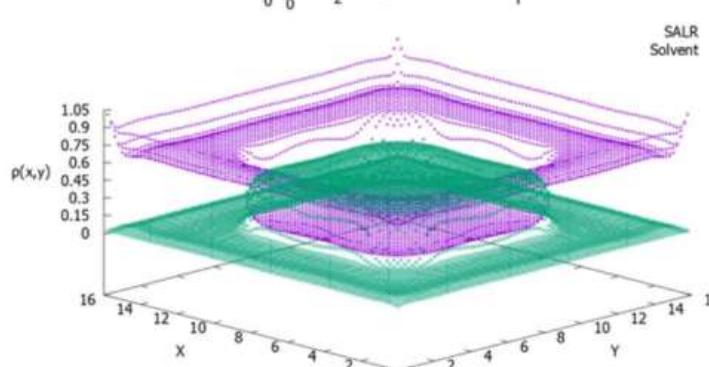
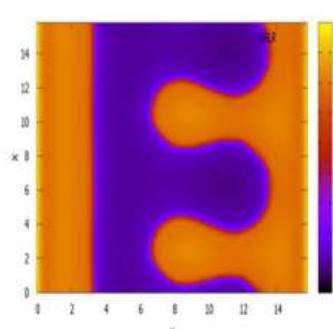
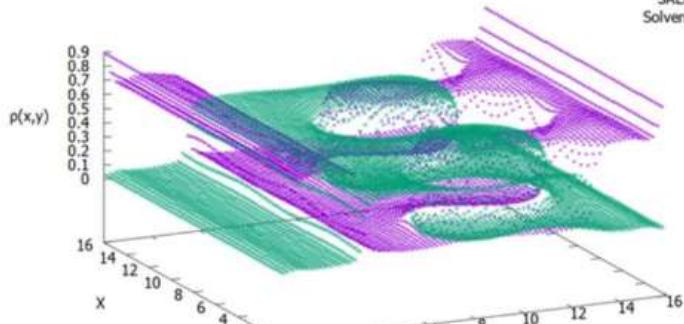
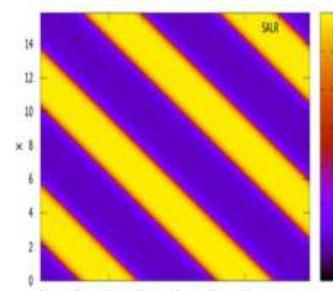
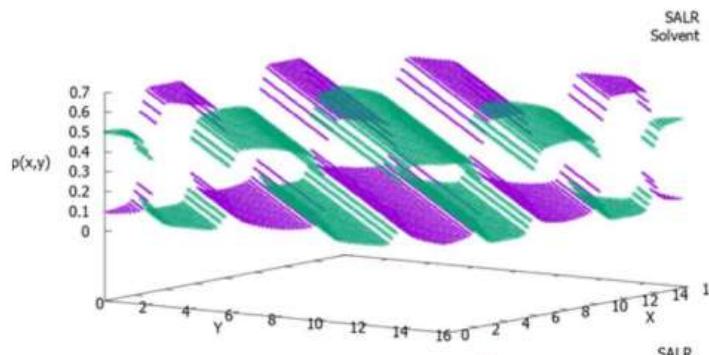


## Просторові розподіли густини у моншараках суміші частинок із конкуруючою взаємодією

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 PBC. Праворуч: проекція цих розподілів у вигляді колірної 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:**

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

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



Парна взаємодія типу потрійного юкавівського потенціалу:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## Модель. Парні потенціали взаємодії

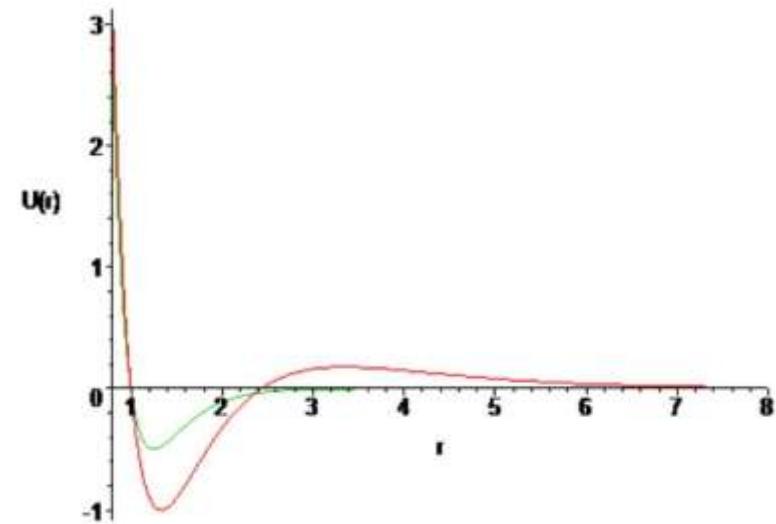
Загальна форма потенціалу 3Y є наступною:

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

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.

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

$\Lambda_1$  і  $\Lambda_2$  – довжини хвилі де Броїля,

$\mu_1$  і  $\mu_2$  – хімічні потенціали компонент.

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

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

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

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  $\rho_2(\mathbf{r})$ :

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

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 взаємодії між частинками сортів 1 і 2 в неоднорідній системі:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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,  $\xi_1$  і  $\xi_2$  – параметри змішування, яким встановлюються значення в інтервалі від 0 до 1 (ближче до 0), і їх також можна взяти одинаковими 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 завдання.

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

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

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

## Двовимірний випадок

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

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

$$\Phi_{21}(x_i, y_j) = \Delta x \Delta y \left[ \sum_{m=i-k_c}^{i+k_c} \sum_{n=j-k_c}^{j+k_c} \rho_1(x'_m, y'_n) U_{12}(|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}'_{mn}|) \right]$$

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

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  $0 \leq r \leq r_c$ :

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

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

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

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

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

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

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

$$x_i = i \cdot \Delta x, i = \overline{1, N_x}$$

$$y_j = j \cdot \Delta y, j = \overline{1, N_y}$$

$$x'_m = m \cdot \Delta x, m = \overline{1, N_x}$$

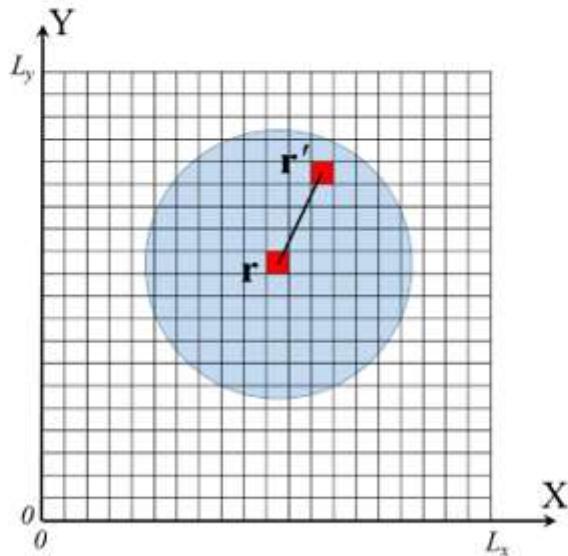
$$y'_n = n \cdot \Delta y, n = \overline{1, N_y}$$

$$\mathbf{r}_{ij} = (x_i, y_j)$$

$$\mathbf{r}'_{mn} = (x'_m, y'_n)$$

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

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, $\rho_1$	0.4
Середня густина частинок сорту 2, $\rho_2$	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, $\varepsilon$	1E-8