05

Конкуренция ядро–оболочка и янус-конфигураций при расслаивании растворов в малом объеме

© В.Б. Федосеев

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
E-mail: vbfedoseev@yandex.ru

Поступило в Редакцию 3 февраля 2026 г.
В окончательной редакции 25 марта 2026 г.
Принято к публикации 30 марта 2026 г.

Частицы со структурой ядро–оболочка и янус обычно образуются при фазовых превращениях в малом объеме, причем их конкуренция наблюдается экспериментально. Для описания этого явления выполнен анализ энергии Гиббса частиц раствора Bi–Sb разной морфологии и фазового состава с оптимизацией формы янус-частиц. Результаты представлены в виде энергетических поверхностей фазовых состояний, на которых выделены области существования янус-частиц и граница, разделяющая состояния, где энергетически выгодны янус-частицы. Вариация поверхностных свойств межфазной границы меняет размеры этих областей. Конкуренция и возможность взаимных превращений структур ядро–оболочка и янус возникает, если область существования янус-частиц включает минимумы энергии Гиббса.

Ключевые слова: фазовые превращения, янус-частицы, ядро–оболочка, термодинамическое моделирование, метастабильные состояния.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.13.63142.20645

Многокомпонентные гетерогенные микро- и наноразмерные частицы могут иметь различную морфологию. Наибольший практический интерес представляют гетерогенные структуры ядро–оболочка и янус [1,2]. Янус-частицы имеют сегменты с разными физико-химическими свойствами и достаточно часто возникают при синтезе [3,4] и моделировании наночастиц [5,6].

Взаимные превращения структур ядро–оболочка и янус позволяют управлять различными свойствами материала (оптическими, каталитическими, прочностными и др.). Конкуренция конфигураций янус и ядро–оболочка описана в [1,7,8] и экспериментально зафиксирована в [4]. Этот динамический процесс представлен в виде схемы [1], предполагающей, что механизмом образования этих структур является спинодальный распад. Стабильные и метастабильные структуры ядро–оболочка могут возникать и при бинодальном распаде [8].

Выбор морфологии определяется поверхностными силами [5,9,10], изменение которых могут вызвать сорбция компонентов внешней среды, поверхностная сегрегация примесей, входящих в состав частицы, излучения разного типа [11], накопление на поверхности электростатического заряда [12], изменение состава сосуществующих фаз при испарении и экстракции растворителя [13], эффекты Иоффе и Ребиндера [14].

Практический интерес к структурам ядро–оболочка и янус связан с производством функциональных материалов, устройств отображения информации, а также с контролируемой доставкой лекарств [15]. Это делает актуальной задачу целенаправленного выбора или преобразования морфологии наночастиц.

В настоящей работе предложено описание этого явления и смоделированы условия, при которых возможны взаимные превращения структур ядро–оболочка и янус.

Для этого использована термодинамическая модель, основанная на анализе функции Гиббса [16]. Модель описывает бинарный раствор ограниченно растворимых компонентов, расслаивающийся на две фазы. Далее будем называть фазу α „исходной“, а образующуюся фазу β „новой“. Объем при расслаивании считается постоянным. Расслаивание приводит к образованию конфигурации ядро–оболочка или янус.

Связь геометрических характеристик частицы с физико-химическими характеристиками описана для янус-частиц в [10], а для структуры ядро–оболочка — в [17]. Объем, состав и геометрические характеристики фаз меняются в процессе расслаивания. С ними меняются поверхностное натяжение внешних (σ_α, σ_β) и внутренней ($\sigma_{\alpha\beta}$) границ фаз, которые зависят от состава фаз α и β. Янус-частицы возникают при неполном смачивании, когда выполняется условие $|\sigma_\alpha - \sigma_\beta| < \sigma_{\alpha\beta} < \sigma_\alpha + \sigma_\beta$ [10]. За пределами этой области реализуются состояние ядро–оболочка либо две невзаимодействующие сферы.

Для оценки зависимости величин σ_α, σ_β от концентрации раствора используются эмпирические и полуэмпирические уравнения [18,19] или линейная аппроксимация $\sigma(x) = \sigma_1 + x(\sigma_2 - \sigma_1)$, где σ_1, σ_2 — поверхностное натяжение чистых компонентов [20]. Поверхностное натяжение межфазной границы $\sigma_{\alpha\beta}$ было представлено в виде $\sigma_{\alpha\beta} = k(\sigma_\alpha + \sigma_\beta)$, где параметр k позволяет варьировать величину $\sigma_{\alpha\beta}$, внося учет факторов, меняющих свойства межфазных границ (сегрегация примесей и де-

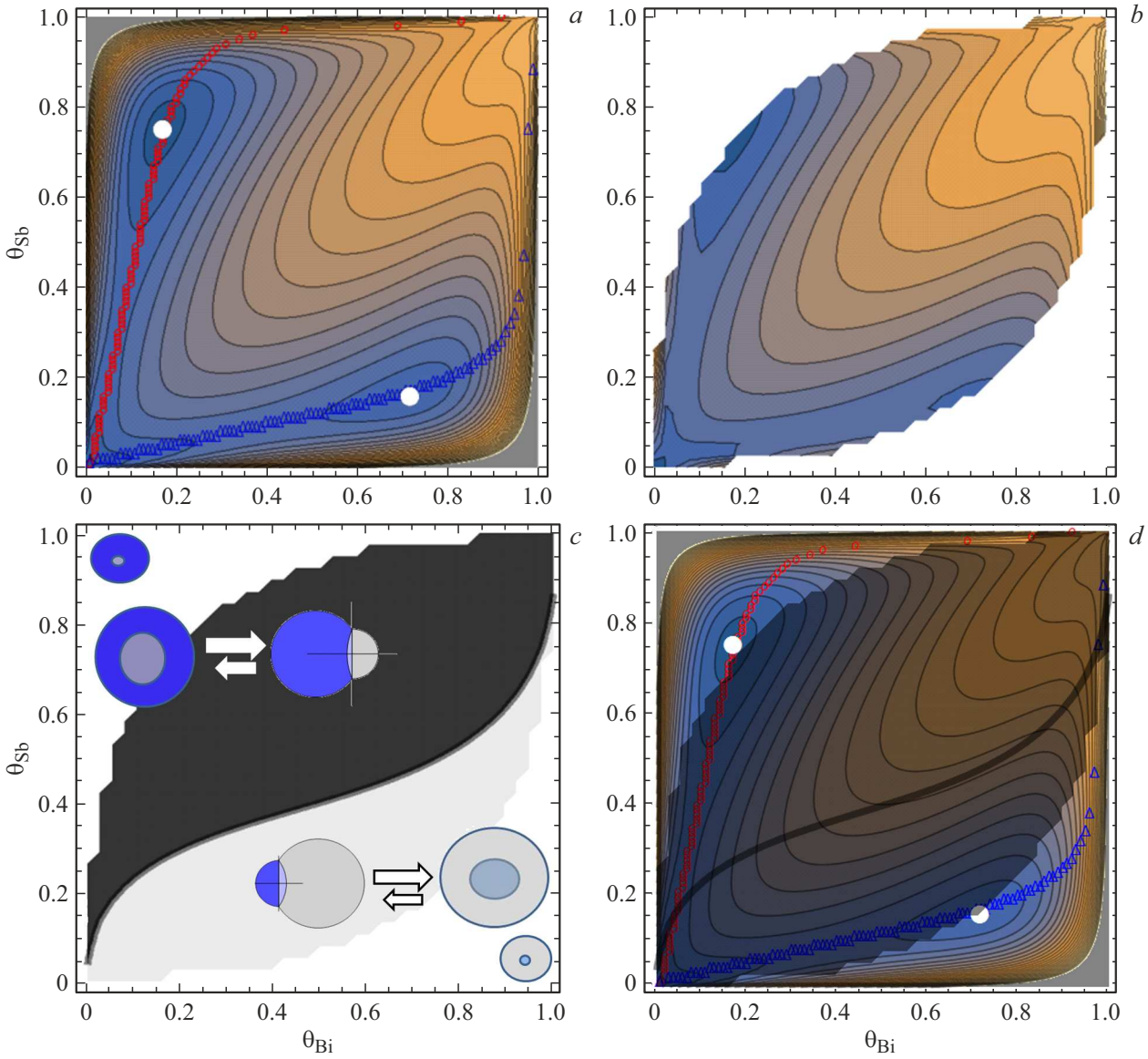


Рис. 1. Избыточная энергия Гиббса $\Delta G(\theta_{\mathrm{Bi}}, \theta_{\mathrm{Sb}})$ эквимолярного раствора Bi–Sb для микронных частиц, имеющих конфигурацию ядро–оболочка (a) и янус (b). c — деление области существования янус-частиц на выгодные (темные) и метастабильные (серые) состояния; d — суперпозиция фрагментов диаграмм a, b и линии эквивалентности энергии конфигураций.

фектов, особая ориентация или упаковка молекул и др.). При неполном смачивании $|\sigma_\alpha - \sigma_\beta|/(\sigma_\alpha + \sigma_\beta) < k < 1$ рассматриваются обе структуры, при меньших значениях — только ядро–оболочка. С уменьшением k смачивание возрастает.

Для моделирования выбрана система Bi–Sb [8,17], частицы которой могут иметь обе конфигурации [21]. Модель основана на вычислении избыточной функции Гиббса $\Delta G(\theta_{\mathrm{Bi}}, \theta_{\mathrm{Sb}}) = G(\theta_{\mathrm{Bi}}, \theta_{\mathrm{Sb}}) - G(0, 0)$, где θ_{Bi}, θ_{Sb} — доли компонентов, перешедших в ядро частицы, $G(0, 0)$, $G(\theta_{\mathrm{Bi}}, \theta_{\mathrm{Sb}})$ — энергия Гиббса гомогенного и гетерогенного состояний, включающая поверхностную энергию [8].

Янус-конфигурация описывается тремя шаровыми сегментами, имеющими общее основание [10]. Каждый сегмент характеризуется объемом, площадью поверхности и кривизной, которые зависят от соотношения поверхностных натяжений и объемной доли новой фазы.

Результаты моделирования представлены в виде отображения энергетической поверхности гетерогенных состояний на единичный квадрат [8,17]. На рис. 1 приведена энергетическая поверхность состояний микронных частиц со структурой ядро–оболочка и янус (при $T = 300\,\mathrm{K}$ и $k = 0.04$). Точка с координатами $(0, 0)$ соответствует гомогенному состоянию. Диагональ $(0, 0)$–$(1, 1)$ разделяет состояния Sb@Bi и Bi@Sb. Обозначение вида $A@B$ соответствует частицам с ядром из компонента A.

Равновесные состояния Sb@Bi и Bi@Sb помечены светлыми кружками. С гомогенным состоянием их со-

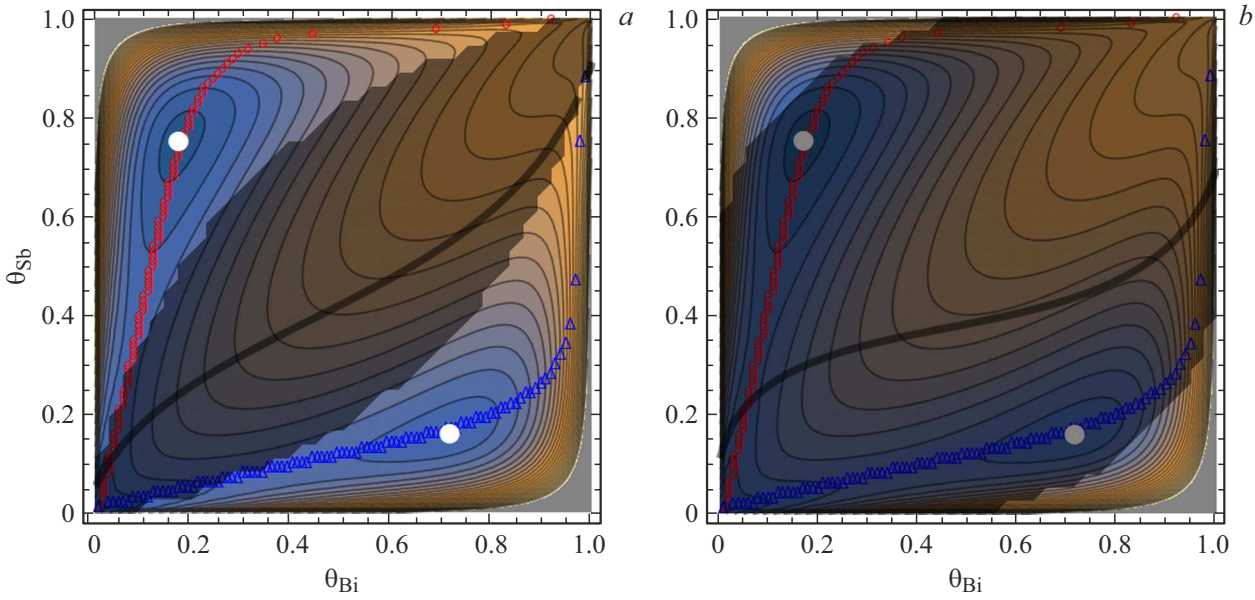


Рис. 2. Изменение области существования янус-конфигурации для микронных частиц эквимолярного раствора Bi–Sb при вариации поверхностной энергии межфазной границы ($\sigma_{\alpha\beta}$) при увеличении смачивания ($k = 0.03$) (a) и уменьшении смачивания ($k = 0.05$) (b).

единяют траектории с минимальной энергией, на них частные производные энергии Гиббса по θ_i равны нулю. Затемнение на рис. 1, d и 2 выделяет область существования янус-частиц, жирная линия („линия терминатора“) отделяет состояния, где янус-конфигурация термодинамически выгодна, от состояний, где она метастабильна. Эти области схематически показаны на рис. 1, c.

На рис. 1 показан случай, когда равновесные состояния Sb@Bi и Bi@Sb находятся на границе области существования янус-частиц. Траектории перехода в гетерогенное состояние находятся в этой области, поэтому можно ожидать, что образование и рост новой фазы могут идти по механизму гетерогенного зародышеобразования, а в окрестности равновесного состояния возможны взаимные преобразования между конфигурациями янус и ядро–оболочка.

Вариация $\sigma_{\alpha\beta}$ меняет вероятность образования янус-частиц. С ростом смачивания ($k = 0.03$) янус-частицы не конкурируют с равновесными состояниями Sb@Bi, Bi@Sb. Траектории роста новой фазы остаются за пределами области существования янус-частиц (рис. 2, a). При увеличении $\sigma_{\alpha\beta}(k = 0.05)$ равновесные состояния Sb@Bi, Bi@Sb и траектории роста новой фазы полностью находятся в области существования янус-частиц (рис. 2, b). При этом структуры ядро–оболочка и янус конкурируют, а вероятность гетерогенного зарождения новой фазы возрастает. Над линией терминатора выгоднее образование янус-частиц, ниже — частиц со структурой ядро–оболочка. При более высоких значениях $\sigma_{\alpha\beta}$ ($k > 0.08$) янус-частицы могут существовать при любом составе новой фазы.

Согласно приведенным оценкам, частицы бинарного раствора могут иметь до четырех устойчивых гетерогенных состояний. Различие энергии между сходными по составу равновесными структурами ядро–оболочка и янус не превышает 5%. Конкуренция между структурами возникает при хорошем смачивании ($|\sigma_\alpha - \sigma_\beta| \approx \sigma_{\alpha\beta}$), янус-частицы доминируют при плохом смачивании ($\sigma_{\alpha\beta} \approx \sigma_\alpha + \sigma_\beta$). При этом выбор морфологии определяется не только термодинамическими свойствами, но и путями формирования новой фазы, в частности гомогенным или гетерогенным механизмом зарождения и свойствами критических зародышей (размер, состав, энергия образования), описанными в [8].

Управлять морфологией микро- и наночастиц можно, используя влияющие на поверхностные свойства межфазных границ факторы, такие как поверхностно-активные примеси, внешние поля, состав внешней среды. Не менее эффективными факторами являются температура, химический состав раствора и размер частиц [8,17].

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] P. Pankaj, S. Bhattacharyya, S. Chatterjee, Acta Mater., **233**, 117933 (2022). DOI: 10.1016/j.actamat.2022.117933
[2] N. Eom, M.E. Messing, J. Johansson, K. Deppert, ACS Nano, **15**, 8883 (2021). DOI: 10.1021/acsnano.1c01500
[3] Q. Song, Y. Chao, Y. Zhang, H.C. Shum, J. Phys. Chem. B, **125**, 562 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcb.0c09884
[4] Q. Zhang, M. Xu, X. Liu, W. Zhao, C. Zong, Y. Yu, Q. Wang, H. Gai, Chem. Commun., **52**, 5015 (2016). DOI: 10.1039/c6cc00249h

[5] H. Peng, W. Qi, S. Li, W. Ji, J. Phys. Chem. C, **119**, 2186 (2015). DOI: 10.1021/jp510725a
[6] E. Maras, F. Berthier, B. Legrand, J. Phys. Chem. C, **120**, 22670 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b06707
[7] В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, И.В. Талызин, А.Ю. Картошкин, С.А. Васильев, В.С. Мясниченко, Д.Н. Соколов, К.Г. Савина, А.Д. Веселов, С.С. Богданов, Изв. РАН. Сер. физ., **85** (9), 1239 (2021). DOI: 10.31857/S0367676521090246 [V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov, A.Yu. Kolosov, I.V. Talyzin, A.Yu. Kartoshkin, S.A. Vasilyev, V.S. Myasnichenko, D.N. Sokolov, K.G. Savina, A.D. Veselov, S.S. Bogdanov, Bull. Russ. Acad. Sci. Phys., **85** (9), 950 (2021). DOI: 10.3103/S1062873821090240].
[8] В.Б. Федосеев, ФТТ, **66** (11), 1993 (2024). DOI: 10.61011/FTT.2024.11.59338.252 [V.B. Fedoseev, Phys. Solid State, **66** (11), 1908 (2024). DOI: 10.61011/PSS.2024.11.60103.252].
[9] R. Ferrando, J. Phys.: Condens. Matter., **27**, 013003 (2015). DOI: 10.1088/0953-8984/27/1/013003
[10] V.B. Fedoseev, Colloid J., **87**, 992 (2025). DOI: 10.1134/S1061933X25601064
[11] А.В. Рудакова, А.В. Емелин, Коллоид. журн., **83** (1), 3 (2021). DOI: 10.31857/s0023291221010109 [A.V. Rudakova, A.V. Emelin, Coll. J., **83** (1), 20 (2021). DOI: 10.1134/S1061933X21010105].
[12] К.В. Жданов, М.С. Ерохин, М.Ю. Степкина, А.А. Жирнов, О.Б. Кудряшова, Ползуновский вестник, № 2, 222 (2016).
[13] Y. Wang, B.H. Guo, X. Wan, J. Xu, X. Wang, Y.P. Zhang, Polymer, **50**, 3361 (2009). DOI: 10.1016/j.polymer.2009.03.061
[14] П.А. Ребиндер, Е.Д. Щукин, УФН, **108** (1), 3 (1972). DOI: 10.3367/UFNr.0108.197209a.0003 [P.A. Rebinder, E.D. Shchukin, Sov. Phys. Usp., **15** (5), 533 (1973). DOI: 10.1070/PU1973v015n05ABEH005002].
[15] T. Nisisako, Curr. Opin. Coll. Interface Sci., **25**, 1 (2016). DOI: 10.1016/j.cocis.2016.05.003
[16] F. Monji, M.A. Jabbareh, Calphad, **58**, 1 (2017). DOI: 10.1016/j.calphad.2017.04.003
[17] В.Б. Федосеев, А.В. Шишулин, ФТТ, **60** (7), 1382 (2018). DOI: 10.21883/FTT.2018.07.46128.013 [V.B. Fedoseev, A.V. Shishulin, Phys. Solid State, **60** (7), 1398 (2018). DOI: 10.1134/S1063783418070120].
[18] B. von Szyszkowski, Z. Phys. Chem., **64U**, 385 (1908). DOI: 10.1515/zpch-1908-6425
[19] А.А. Афашагов, М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов, ФТТ, **64** (10), 1585 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.10.53108.267 [A.A. Afashagov, M.A. Shebzukhova, A.A. Shebzukhov, Phys. Solid State, **64**, 293 (2022). DOI: 10.1134/S1063783422070010].
[20] A.S. Shirinyan, G. Wilde, Y. Bilogorodskyy, J. Mater. Sci., **55**, 12385 (2020). DOI: 10.1007/s10853-020-04812-2
[21] L.D. Geoffrion, G. Guisbiers, J. Phys. Chem. C, **124**, 14061 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c04356.