

08

Равновесная конфигурация янус-частиц при условии компенсации сил поверхностного натяжения

© В.Б. Федосеев

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород, Россия

E-mail: vbfedoseev@yandex.ru

Поступило в Редакцию 21 февраля 2025 г.

В окончательной редакции 27 февраля 2025 г.

Принято к публикации 1 марта 2025 г.

Янус-частицы часто образуются при фазовых превращениях в малых объемах. При моделировании их состояния, как правило, ограничиваются простыми конфигурациями. Рассмотрено механическое равновесие, возникающее при компенсации поверхностных сил. Показано, что геометрические характеристики янус-частиц существенно зависят от объемной доли сосуществующих фаз. Приведены равновесные формы частиц для разной объемной доли фаз при неизменном поверхностном натяжении межфазных границ. Сделан вывод о необходимости учета изменения геометрических параметров при моделировании янус-частиц с меняющейся степенью расслаивания.

Ключевые слова: фазовые превращения, поверхностные эффекты, механическое равновесие, янус-частицы.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.11.60483.20293

Гетерогенные частицы имеют весьма разнообразную морфологию [1], при формировании которой важную роль играет поверхностная энергия. Янус-конфигурация является результатом действия поверхностных сил и достаточно часто наблюдается при синтезе [2–4] либо возникает при моделировании наночастиц методом молекулярной динамики [5,6]. Эксперимент позволяет наблюдать достаточно сложные варианты этой конфигурации [2–4].

Как правило, при моделировании ограничиваются простыми конфигурациями [7–13]. Наиболее общий случай рассмотрен в [14]. Это можно оправдать малостью вклада поверхностной энергии в полную энергию частицы. Однако допустимость такого упрощения следует обосновать. С этой целью рассмотрим равновесную форму янус-частиц, возникающую под действием сил поверхностного натяжения.

Янус-конфигурацию можно представить в виде трех шаровых сегментов, имеющих единое основание (см. рисунок).

Фаза α заполняет шаровой сегмент A с радиусом r_A и углом φ_A , фаза β заполняет шаровые сегменты B и AB с радиусами r_B , r_{AB} и углами φ_B и φ_{AB} соответственно. Шаровые сегменты A и B образуют внешние границы частицы, сегмент AB — внутреннюю. Они имеют общее основание (см. рисунок), поэтому связаны соотношением $r_A \sin \varphi_A = r_B \sin \varphi_B = r_{AB} \sin \varphi_{AB}$. Таким образом, для описания достаточно иметь радиус одного из сегментов и соответствующие углы ($r_B = r_A \sin \varphi_A / \sin \varphi_B$, $r_{AB} = r_A \sin \varphi_A / \sin \varphi_{AB}$). Радиус можно найти из условий

сохранения вещества

$$V = n_1 V_1 + n_2 V_2 = V_A + V_B = V_\alpha + V_\beta,$$

$$V_f = n_{1,f} V_1 + n_{2,f} V_2 = \begin{cases} V_A - V_{AB}, & f = \alpha, \\ V_B + V_{AB}, & f = \beta, \end{cases} \quad (1)$$

где V_1 , V_2 , n_1 , n_2 — мольные объемы и число молей соответствующих компонентов, V_A , V_B , V_{AB} — объемы шаровых сегментов, V_f — объемы фаз $f = \alpha, \beta$. Далее будем называть фазу α „исходной“, фазу β „новой“. Объем при расслаивании считается неизменным.

Подстановка объема шаровых сегментов в (1) дает

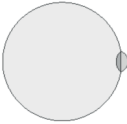
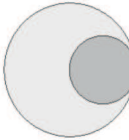
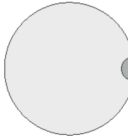
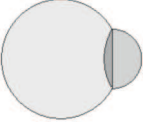
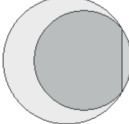
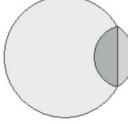
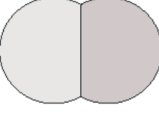
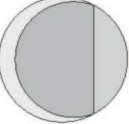
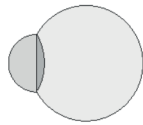
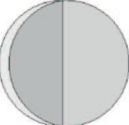
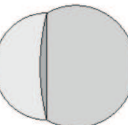
$$\begin{aligned} V &= \frac{4}{3} \pi r_0^3 = \frac{1}{3} \pi r_A^3 \left((1 - \cos \varphi_A)^2 (2 + \cos \varphi_A) \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\sin \varphi_A}{\sin \varphi_B} \right)^3 (1 - \cos \varphi_B)^2 (2 + \cos \varphi_B) \right), \\ V_f &= \frac{1}{3} \pi r_A^3 \left(\left(\frac{\sin \varphi_A}{\sin \varphi_B} \right)^3 (1 - \cos \varphi_B)^2 (2 + \cos \varphi_B) \right. \\ &\quad \left. \pm \left(\frac{\sin \varphi_A}{\sin \varphi_{AB}} \right)^3 (1 - \cos \varphi_{AB})^2 (2 + \cos \varphi_{AB}) \right), \end{aligned} \quad (2)$$

где r_0 — радиус эквивалентной по объему сферы.

Уравнение (2) позволяет исключить переменную r_A и рассматривать отношение r_A/r_0 как критерий отклонения формы частицы от сферы. Объемы фаз удобно определить через степень расслаивания $\theta = V_\beta/V$, равную объемной доле вещества в новой фазе (β).

Объем и форма сегментов могут меняться в процессе расслаивания. Для описания этого эффекта воспользуемся аналогом уравнения Юнга, полученным из условия

Углы шаровых сегментов, степень расслаивания и форма янус-частиц при различном соотношении поверхностного натяжения

$\sigma_A = \sigma_B = \sigma_{AB}$	$\sigma_{AB} \cong \sigma_A - \sigma_B $	$\sigma_A : \sigma_B : \sigma_{AB} = 1.5 : 2 : 1$
$\varphi = \{170, -70, 50\}$ $\theta = 0.0025$ 	$\varphi = \{170, -13, 160\}$ $\theta = 0.13$ 	$\varphi = \{170, -39, 95\}$ $\theta = 0.004$ 
$\varphi = \{150, -90, 30\}$ $\theta = 0.07$ 	$\varphi = \{150, -33, 140\}$ $\theta = 0.47$ 	$\varphi = \{150, -59, 75\}$ $\theta = 0.07$ 
$\varphi = \{120, -120, 0\}$ $\theta = 0.5$ 	$\varphi = \{120, -63, 110\}$ $\theta = 0.75$ 	$\varphi = \{120, -89, 44\}$ $\theta = 0.36$ 
$\varphi = \{90, -150, -30\}$ $\theta = 0.9$ 	$\varphi = \{90, -93, 80\}$ $\theta = 0.89$ 	$\varphi = \{90, -119, 15\}$ $\theta = 0.74$ 

компенсации сил поверхностного натяжения на стыке фаз (см. рисунок):

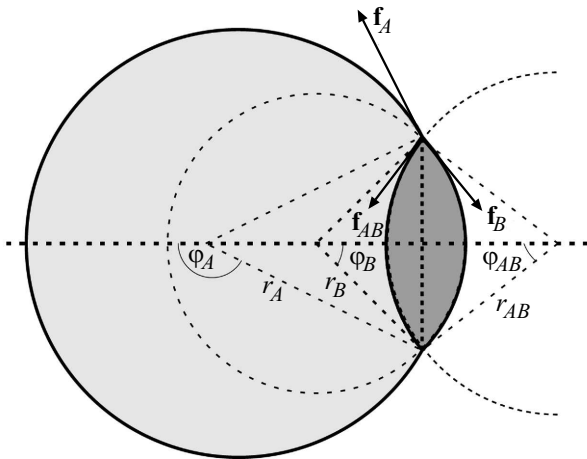
$$\begin{aligned}\sigma_A \cos \varphi_A + \sigma_B \cos \varphi_B + \sigma_{AB} \cos \varphi_{AB} &= 0, \\ \sigma_A \sin \varphi_A + \sigma_B \sin \varphi_B + \sigma_{AB} \sin \varphi_{AB} &= 0.\end{aligned}\quad (3)$$

Из системы уравнений (3) следует

$$\begin{aligned}\sin \varphi_{AB} &= -\frac{\sigma_A \sin \varphi_A + \sigma_B \sin \varphi_B}{\sigma_{AB}}, \\ \cos(\varphi_A - \varphi_B) &= \frac{\sigma_{AB}^2 - \sigma_A^2 - \sigma_B^2}{2\sigma_A \sigma_B},\end{aligned}\quad (4)$$

последнее равенство получено с использованием тригонометрических тождеств $\cos^2 \varphi_{AB} + \sin^2 \varphi_{AB} = 1$ и $\cos(\varphi_A - \varphi_B) = \cos \varphi_A \cos \varphi_B + \sin \varphi_A \sin \varphi_B$. Аналитическое решение системы (3) имеет громоздкий вид и не приводится.

Таким образом, при механическом равновесии параметры сегментов связаны дополнительными соотношениями (4). Условие $\varphi_B = \varphi_A \pm \arccos\left(\frac{\sigma_A^2 + \sigma_B^2 - \sigma_{AB}^2}{2\sigma_A \sigma_B}\right)$ выполняется при $|\sigma_A - \sigma_B| < \sigma_{AB} < \sigma_A + \sigma_B$ и описывает варианты с большим ($\varphi_B > \pi/2$) либо малым ($\varphi_B < \pi/2$) шаровыми сегментами. За пределами указанного ин-



Сечение янус-частицы и силы поверхностного натяжения на стыке фаз.

тервала необходимо рассматривать иные конфигурации: ядро–оболочка (core–shell) и др. Для сегментов, расположенных вершиной вправо (см. рисунок), углы имеют отрицательное значение. Обе внешние границы янус-частицы выпуклые, поэтому имеют смысл решения с противоположными знаками углов φ_A и φ_B .

В таблице приведены отдельные примеры равновесной конфигурации для разных соотношений поверхностного натяжения и степени расслаивания (θ).

Рассмотрим некоторые частные случаи. Состояния с $\sigma_{AB} = \sigma_A = \sigma_B$ возникают при контакте капель эмульсии или мыльных пузырей. Они показаны в первом столбце таблицы. Для них $\arccos\left(\frac{\sigma_A^2 + \sigma_B^2 - \sigma_{AB}^2}{2\sigma_A\sigma_B}\right) = \frac{2\pi}{3}$, а при $\varphi_A = \pi \frac{5}{6}$ образуется симметричная частица с плоской межфазной границей: $\varphi_B = -\varphi_A$, $\varphi_{AB} = 0$. Другая симметричная конфигурация возникает при $\sigma_{AB} = |\sigma_A - \sigma_B|$, в таблице подобный случай приведен для $\sigma_{AB} \cong |\sigma_A - \sigma_B|$. Включение (фаза β) имеет вид симметричной линзы при $\varphi_B = -\varphi_{AB}$. Янус-частица имеет сферическую форму при $\varphi_B = \varphi_A - \pi$.

В общем случае $\varphi_A \neq \varphi_B$ и янус-частицы имеют несферическую форму, параметры которой меняются при изменении объема новой фазы.

Если выразить объемы сосуществующих фаз через степень расслаивания θ , то условия сохранения вещества (2) и механического равновесия (3) позволяют описать все геометрические параметры янус-конфигурации в виде функций единственной независимой переменной θ . Параметрами, описывающими систему, можно считать состав (n_i), физико-химические характеристики компонентов (V_i , σ_f).

На основе геометрического описания можно оценить поверхностную энергию частицы $w_s(\theta) = \sigma_A s_A + \sigma_B s_B + \sigma_{AB} s_{AB}$, где s_k — площадь поверхности сегментов $k = A, B, AB$. Решение системы уравнений (3) соответствует минимуму поверхностной энергии при заданном значении θ . Этот результат не

учитывает термодинамически равновесный состав фаз α и β и влияния концентрации на их поверхностное натяжение. Учет концентрационных и размерных зависимостей требует анализа полной энергии частицы, включающей энергию Гиббса сосуществующих фаз [15,16]. Это осложняет поиск равновесной конфигурации, но позволяет более адекватно моделировать поведение конкретных химических объектов.

В работе [16] приведено термодинамическое описание множества состояний и оптимальных фазовых траекторий расслаивания системы для конфигурации ядро–оболочка. По аналогии для янус-частиц следует ожидать существования по крайней мере двух путей перехода системы из гомогенного состояния в гетерогенное. Выбор траектории определяется спонтанно, он зависит от состава зародыша новой фазы, которым может стать и фаза α , и фаза β .

Для бинарных растворов частицы ядро–оболочка могут иметь два термодинамически устойчивых гетерогенных состояния [16,17]. Метастабильные состояния для янус-частиц пока не описаны. При их отсутствии поведение янус-частиц и частиц ядро–оболочка будет отличаться тем, что при расслаивании раствора траектории, выходящие из гомогенного состояния, сойдутся в единственном равновесном состоянии (янус) или в разных (ядро–оболочка). Механизмы, качественно объясняющие закономерности перераспределения компонентов между сосуществующими фазами, сформулированы в [17]. Они позволяют предсказать размерные эффекты для фазовых диаграмм. Работы позволяют расширить предлагаемое описание на случай несферических [18] или негладких [19] поверхностей.

Приведенные в таблице результаты демонстрируют, что кривизна межфазных границ сильно зависит от степени расслаивания. Это необходимо учитывать при моделировании наночастиц, так как ограничение выбора одной конфигурацией может существенно исказить результаты. Конкуренция янус-конфигурации и конфигурации ядро–оболочка [12,13,20] способна увеличить количество метастабильных состояний и путей формирования наночастиц в процессе синтеза.

Финансирование работы

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИМХ РАН.

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] Q. Song, Y. Chao, Y. Zhang, H.C. Shum, J. Phys. Chem. B, **125**, 562 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c09884

- [3] M. Pavlovic, M. Antonietti, B.V.K.J. Schmidt, L. Zeininger, *J. Coll. Interface Sci.*, **575**, 88 (2020). DOI: 10.1016/j.jcis.2020.04.067
- [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] 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]
- [7] A.S. Shirinyan, A.M. Gusak, P.J. Desre, P.J. Desré, *J. Metastable Nanocryst. Mater.*, **7**, 17 (2000). DOI: 10.4028/www.scientific.net/jnm.7.17
- [8] H.G. Kim, J. Lee, G. Makov, *Materials*, **14**, 2929 (2021). DOI: 10.3390/ma14112929
- [9] A.S. Shirinyan, G. Wilde, Y. Bilogorodskyy, *J. Mater. Sci.*, **55**, 12385 (2020). DOI: 10.1007/s10853-020-04812-2
- [10] R. Ferrando, *J. Phys.: Condens. Matter*, **27**, 013003 (2015). DOI: 10.1088/0953-8984/27/1/013003
- [11] A.S. Shirinyan, M. Wautelet, *Nanotechnology*, **15**, 1720 (2004). DOI: 10.1088/0957-4484/15/12/004
- [12] L.D. Geoffrion, G. Guisbiers, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 14061 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c04356
- [13] Y. Dahan, G. Makov, R.Z. Shneck, *Calphad*, **53**, 136 (2016). DOI: 10.1016/j.calphad.2016.04.006
- [14] W.J. Jasper, N. Anand, *J. Mol. Liq.*, **281**, 196 (2019). DOI: 10.1016/j.molliq.2019.02.039
- [15] G. Kaptay, *J. Mater. Sci.*, **47**, 8320 (2012). DOI: 10.1007/s10853-012-6772-9
- [16] 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]
- [17] А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев, *ЖТФ*, **90** (3), 358 (2020). DOI: 10.21883/JTF.2020.03.48917.292-19 [A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev, *Tech. Phys.*, **65**, 340 (2020). DOI: 10.1134/S1063784220030238]
- [18] А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев, *Письма в ЖТФ*, **45** (14), 10 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.14.48014.17826 [A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev, *Tech. Phys. Lett.*, **45**, 697 (2019). DOI: 10.1134/S1063785019070289]
- [19] 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**, 1398 (2018). DOI: 10.1134/S1063783418070120]
- [20] G. Guisbiers, S. Khanal, F. Ruiz-Zepeda, J.R. de la Puente, M. José-Yacamán, G. Guisbiers, S. Khanal, F. Ruiz-Zepeda, J. Roque De La Puente, M. José-Yacamán, *Nanoscale*, **6**, 14630 (2014). DOI: 10.1039/c4nr05739b