

**Термодинамическое моделирование сегрегации компонентов в
бинарных металлических наночастицах с использованием уравнения
Ленгмюра-Маклина**

Д.В. Жигунов, А.А. Романов, В.М. Самсонов
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35
dmitry.jigunow@ya.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.259

Аннотация: Разработан и апробирован метод термодинамического моделирования поверхностной сегрегации в бинарных наносплавах. Метод основывается на численном решении системы из двух уравнений: уравнения Ленгмюра-Маклина и уравнения баланса массы для двухъячеечной системы, представленной центральной областью (ядром) наночастицы и ее поверхностным слоем (оболочкой). Очевидно, впервые при применении уравнения Ленгмюра-Маклина учтена зависимость теплоты сегрегации от состава ядра и оболочки двухъячеечной модели наночастицы. Разработанный подход применен для прогнозирования поверхностной сегрегации в бинарных наночастицах *Ag-Cu* и *Ni-Cr*. Полученные результаты предсказывают поверхностную сегрегацию *Ag* для наносплава *Ag-Cu* и поверхностную сегрегацию *Cr* для наночастиц *Ni-Cr*. Показано, что поверхностная сегрегация уменьшается с уменьшением размера наночастиц (эффект истощения ядра как источника сегрегирующего компонента) и с ростом температуры. Результаты термодинамического прогнозирования поверхностной сегрегации с использованием уравнения Ленгмюра-Маклина согласуются как с результатами термодинамического моделирования, основывающегося на решении уравнения Батлера, так и с нашими результатами атомистического моделирования, полученными ранее.

Ключевые слова: бинарные наночастицы *Ag-Cu* и *Ni-Cr*, поверхностная сегрегация, термодинамическое моделирование, уравнение Ленгмюра-Маклина, теплота сегрегации.

Жигунов Дмитрий Владиславович – младший научный сотрудник Управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Романов Александр Андреевич – к.ф.-м.н., научный сотрудник Управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Самсонов Владимир Михайлович – д.ф.-м.н., профессор кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Original paper

**Thermodynamic simulation of chemical segregation in binary metallic nanoparticles using the
Langmuir–McLean equation**

D.V. Zhigunov, A.A. Romanov, V.M. Samsonov
Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.259

Abstract: A method has been developed and tested for thermodynamic simulation of the surface segregation in binary nanoalloys. The method is based on the numerical solution of a system of two equations: the Langmuir-McLean equation and the mass balance equation for a two-cell system represented by the central region (core) of a nanoparticle and its surface layer (shell). Apparently, for the first time, when applying the Langmuir-McLean equation, the dependence of the segregation heat on the composition of the core and shell of the two-cell nanoparticle model has been taken into account. The developed approach has been applied to predict the surface segregation in binary *Ag-Cu* and *Ni-Cr* nanoparticles. The obtained results predict the surface segregation of *Ag* for the *Ag-Cu* nanoalloy and the surface segregation of *Cr* for *Ni-Cr* nanoparticles. We have shown that the surface segregation decreases with decreasing the nanoparticle size (the effect of the core depletion as a source for the segregating component) and with increasing temperature. The results of thermodynamic

prediction of the surface segregation based on the Langmuir-McLean equation are consistent with both the results of thermodynamic simulation based on the solution of the Butler equation and with our results of atomistic simulations obtained earlier.

Keywords: binary Ag-Cu and Ni-Cr nanoparticles, surface segregation, thermodynamic simulation, Langmuir–McLean equation, heat of segregation.

*Dmitry V. Zhigunov – Junior researcher, Management of Scientific Research, Tver State University
ORCID: 0009-0007-4745-0366*

*Alexander A. Romanov – Ph. D., Researcher, Management of Scientific Research, Tver State University
ORCID: 0009-0006-5976-2490*

*Vladimir M. Samsonov – Dr. Sc., Full Professor, General Physics Department, Tver State University,
ORCID: 0000-0003-2929-8069*

Поступила в редакцию/received: 07.07.2025; после рецензирования/reviced: 10.09.2025; принята/accepted 15.09.2025.

1. Введение

Сегрегация, т.е. пространственное разделение компонентов, – явление, характерное как для объемных сплавов, так и для бинарных и многокомпонентных наносплавов. С поверхностной сегрегацией связан ряд свойств бинарных наночастиц, включая их магнитные характеристики. Например, управление поверхностной сегрегацией позволяет варьировать в широких пределах температуру Кюри наносплава *Ni–Cr* [1]. Поскольку экспериментальные данные относятся обычно к отдельным размерам бинарных наночастиц и узким температурным интервалам, важной задачей является развитие теоретических подходов к прогнозированию поверхностной сегрегации [2]. Один из таких подходов, основывающийся на решении уравнения Батлера, нашел развитие в работах Капталя [3, 4] и в наших работах [5, 6]. Однако этот подход не лишен недостатков. В частности, в большинстве случаев отсутствуют данные о параметрах уравнения Редлиха-Кистера, которое применяется для расчетов энергии Гиббса смешения.

Наиболее простой и часто используемый теоретический подход к прогнозированию сегрегации на поверхности объемных сплавов основывается на применении уравнения Ленгмюра-Маклина [7, 8]:

$$\frac{x_A^{(s)}}{1-x_A^{(s)}} = \frac{x_A}{1-x_A} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right), \quad (1)$$

где $x_A^{(s)}$ – мольная доля компонента *A* в поверхностном слое сплава *A–B*, x_A – среднее значение мольной доли, характеризующее состав сплава, Q – теплота (энергия) сегрегации – энергия, которую нужно затратить, чтобы поменять местами атом *A* на поверхности и атом *B* в объеме сплава, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. Теплота сегрегации – часто фигурирующий в литературе и табулированный параметр (например, в [8]), и $Q > 0$ отвечает спонтанной поверхностной сегрегации компонента *A*.

Авторы работы [9] сделали вполне резонный вывод о том, что применительно к наночастицам $A-B$ величину x_A в правой части уравнения (1) необходимо заменить на значение мольной доли $x_A^{(c)}$ компонента A в центральной области (ядре) наночастицы (см. рис. 1). Однако оставалось не ясным, как найти зависимость $x_A^{(s)}(x_A)$, обычно применяющуюся для концентрационной характеристики поверхностной сегрегации. Кроме того, в [6-9] и других работах не учитывалась зависимость Q от состава объемного сплава и наносплава. В данной работе предпринята попытка более корректного и более последовательного распространения подхода Ленгмюра-Маклина на бинарные наносплавы. Разработанный подход проиллюстрирован на примере прогнозирования поверхностной сегрегации в бинарных наночастицах $Ag-Cu$ и $Ni-Cr$.

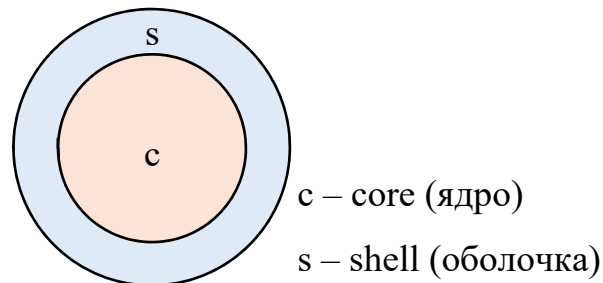


Рис. 1. Схематическое представление двухъячеичной модели наночастицы.

2. Подход к термодинамическому моделированию

При распространении подхода, основывающегося на уравнении Ленгмюра-Маклина, на наноразмерные объекты бинарная наночастица $A-B$ условно разделяется на ее центральную часть (ядро) и оболочку (см. рис. 1). Далее будем исходить из распределения Больцмана. Для однокомпонентной системы его можно записать в виде:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{u}{kT}\right), \quad (2)$$

где n – число молекул или атомов в единице объема, n_0 – число молекул или атомов на уровне нулевой удельной потенциальной энергии u , k – постоянная Больцмана.

Распределение Больцмана применяется и к конденсированным системам в рамках метода самосогласованного поля, т.е. в допущении, что атом в частице или объемной фазе находится в поле других атомов. Для модельной системы, представленной на рис. 1, имеем:

$$x_A^{(s)} = x_A^{(c)} \exp\left(-\frac{u_A^{(s)} - u_A^{(c)}}{kT}\right), \quad x_B^{(s)} = x_B^{(c)} \exp\left(-\frac{u_B^{(s)} - u_B^{(c)}}{kT}\right), \quad (3)$$

где $u_A^{(s)}$ и $u_B^{(s)}$ – энергии компонентов A и B , соответственно, в

поверхностном слое, а $u_A^{(c)}$ и $u_B^{(c)}$ – энергии компонентов A и B в ядре частицы. Поскольку мы рассматриваем двухкомпонентную частицу, суммарные мольные доли компонента в ядре в оболочке равны единице:

$$x_A^{(s)} + x_B^{(s)} = 1, \quad x_A^{(c)} + x_B^{(c)} = 1. \quad (4)$$

С учетом соотношений (3) и (4) мы приходим к выражению:

$$\frac{x_A^{(s)}}{1-x_A^{(s)}} = \frac{x_A^{(c)}}{1-x_A^{(c)}} \exp\left(\frac{(u_B^{(s)} - u_A^{(s)}) + (u_A^{(c)} - u_B^{(c)})}{kT}\right),$$

которое можно переписать в виде:

$$\frac{x_A^{(s)}}{1-x_A^{(s)}} = \frac{x_A^{(c)}}{1-x_A^{(c)}} \exp\left(\frac{q}{kT}\right) = \frac{x_A^{(c)}}{1-x_A^{(c)}} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right), \quad (5)$$

$$q = (u_B^{(s)} - u_A^{(s)}) + (u_A^{(c)} - u_B^{(c)}). \quad (6)$$

Здесь q – удельная (в расчете на атом сорта A) энергия (теплота) сегрегации, $Q = qN_0$ – молярная теплота сегрегации (N_0 – число Авогадро).

Как и при применении уравнения Батлера [5, 6], ядро наночастицы соответствует модели ограниченного источника для сегрегирующего компонента. Соответственно, соотношение (5) необходимо дополнить уравнением баланса массы:

$$x_A^{(s)}\xi + x_A^{(c)}(1-\xi) = x_A, \quad (7)$$

где ξ – доля атомов в произвольно выбранной по толщине оболочке (в приближении поверхностного монослоя эта величина равна приведенной степени дисперсности).

На первый взгляд, решение системы уравнений (5) и (7) не представляет трудностей. На самом же деле, поскольку теплота сегрегации зависит от состава ядра и оболочки, возможно только численное решение указанной системы уравнений. Удельные потенциальные энергии, фигурирующие в правой части соотношения (6), находились через энергии связи $E_i = -u_i$ и мольные доли компонентов. Например,

$$u_A^{(c)} = -E_A x_A^{(c)} - \sqrt{E_A E_B} (1 - x_A^{(c)}). \quad (8)$$

В [10] приведены энергии связи элементов при $T = 0$ К. Пересчет на конечную температуру осуществлялся с учетом теплоемкости компонентов, а для решения системы уравнений (5) и (7) была разработана специальная компьютерная программа.

3. Результаты термодинамического моделирования

Результаты термодинамического моделирования сегрегации в бинарных наночастицах $Ag - Cu$ различного размера при $T = 300$ К представлены на рис. 2. В соответствии с этим рисунком, имеет место поверхностная сегрегация Ag , которая уменьшается с уменьшением размера наночастиц. На рис. 3 представлены результаты, отвечающие

различным температурам отжига наночастиц, состоящих из 500 атомов. Видно, что поверхностная сегрегация Ag уменьшается с ростом температуры.

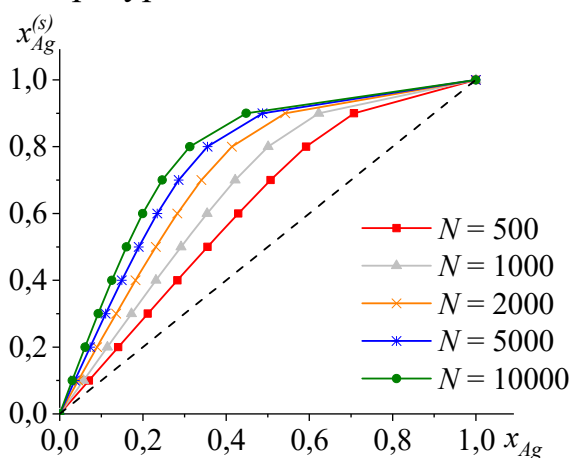


Рис. 2. Зависимости мольной доли $x_{Ag}^{(s)}$ атомов Ag в поверхностном слое наночастиц $Ag-Cu$ от среднего значения x_{Ag} мольной доли Ag , полученные с помощью теоретического подхода (уравнение Ленгмюра-Маклина) для температуры 300 К. Кривые отвечают наночастицам, содержащим от 500 до 10000 атомов.

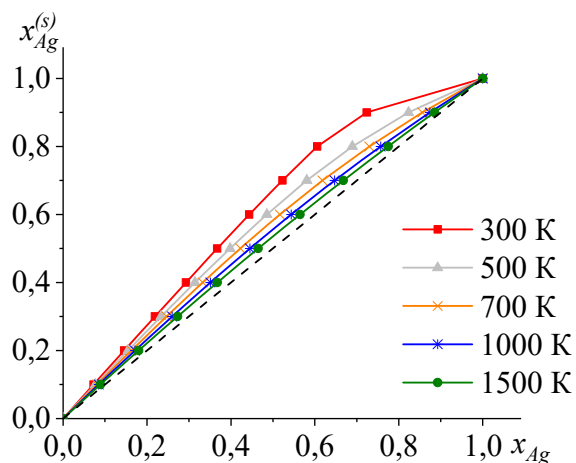


Рис. 3. Зависимости мольной доли $x_{Ag}^{(s)}$ атомов Ag в поверхностном слое наночастиц $Ag-Cu$ от среднего значения x_{Ag} мольной доли Ag , отвечающие температурам от 300 К до 1500 К. Дополнительные сведения о температуре отжига представлены на рисунке.

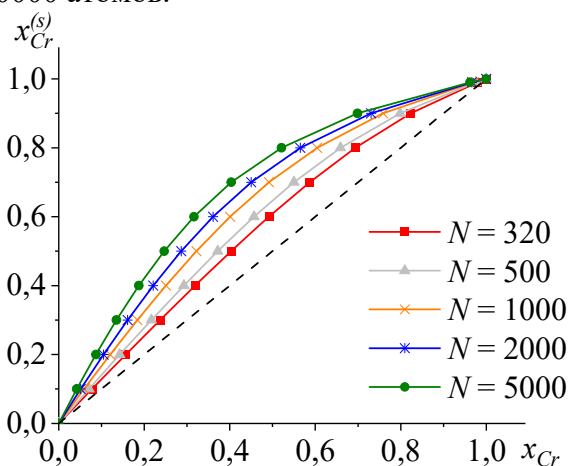


Рис. 4. Зависимость мольной доли $x_{Cr}^{(s)}$ атомов Cr в поверхностном слое наночастиц $Ni-Cr$ от среднего значения x_{Cr} мольной доли Cr . Кривые отвечают наночастицам, содержащим от 320 до 5000 атомов. Дополнительные сведения о количестве атомов представлены на рисунке.

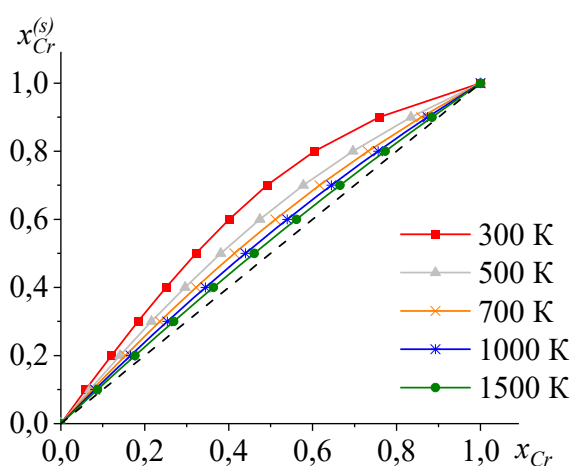


Рис. 5. Зависимости мольной доли $x_{Cr}^{(s)}$ атомов Cr в поверхностном слое наночастиц $Ni-Cr$ от среднего значения x_{Cr} мольной доли Cr , отвечающие температурам от 300 К до 1500 К. Дополнительные сведения о температуре отжига представлены на рисунке.

Результаты термодинамического моделирования сегрегации в бинарных наночастицах $Ni-Cr$ различного размера при $T = 300$ К представлены на рис. 4. Они также предсказывают уменьшение поверхностной сегрегации с уменьшением размера наночастиц. На рис. 5 представлены результаты, отвечающие различным температурам отжига. Как и следовало ожидать, для данного наносплава равновесная поверхностная сегрегация также уменьшается с ростом температуры.

4. Обсуждение результатов

В соответствии с результатами, представленными в разделе 3, в бинарных наночастицах $Ag-Cu$ имеет место поверхностная сегрегация Ag , а в наночастицах $Ni-Cr$ – поверхностная сегрегация Cr . Поверхностная сегрегация Cr в наночастицах $Ni-Cr$ согласуется с экспериментальными данными [1]. Результаты термодинамического моделирования как наночастиц $Ag-Cu$, так и наночастиц $Ni-Cr$ свидетельствуют о том, что поверхностная сегрегация уменьшается с уменьшением размера наночастиц и ростом температуры. Этот результат согласуется с результатами как термодинамического моделирования на основе решения уравнения Батлера, так и с результатами атомистического моделирования, представленными в работах [11, 12] (для наносплава $Ag-Cu$) и [13] (для наносплава $Ni-Cr$). Аналогичные выводы были сделаны ранее на основе результатов термодинамического и атомистического моделирования наночастиц $Pt-Pd$ [6]. Уменьшение сегрегации с уменьшением размера наночастиц обуславливается, очевидно, «эффектом истощения» – дословный перевод термина «depletion effect», введенного в обзоре [14]. Уменьшение сегрегации с ростом температуры – эффект достаточно очевидный и отвечающий общей тенденции к росту энтропии с ростом температуры. В частности, он был отмечен Каптаем [3] применительно к результатам термодинамического моделирования сегрегации на границах зерен.

5. Заключение

Таким образом, в данной работе мы впервые разработали подход к термодинамическому моделированию поверхностной сегрегации в бинарных металлических наночастицах, основывающийся на решении уравнения Ленгмюра-Маклина. На качественном уровне это уравнение применялось и ранее при рассмотрении сегрегации в металлических наносплавах. Однако другими авторами не учитывалось, что теплота сегрегации, фигурирующая в правой части этого уравнения, зависит от состава как центральной области (ядра) наночастицы, так и ее поверхностного слоя (оболочки). Учет этих зависимостей возможен только

в рамках численного решения системы из двух уравнений: уравнения Ленгмюра-Маклина и уравнения баланса массы. Теплота сегрегации была выражена через энергии связи компонентов и их мольные доли в ядре и оболочке наночастицы. Разработанный подход был апробирован на наносплавах $Ag-Cu$ и $Ni-Cr$. В обоих случаях полученные результаты согласуются с полученными ранее результатами термодинамического моделирования с использованием уравнения Батлера и с результатами атомистического моделирования.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственной программы в области научно-исследовательской деятельности (0817-2023-0006).

Библиографический список:

1. **Bohra, M.** Aggregation vs surface segregation: antagonism over the magnetic behavior of NiCr nanoparticles / M. Bohra, V. Alman, A. Showry et. al. // ACS Omega. – 2020. – V. 5. – I. 51. – P. 32883-32889. DOI: 10.1021/acsomega.0c03056.
2. **Polak, M.** Alloy surface segregation and ordering phenomena: recent progress / M. Polak, L. Rubinovich // In: The Chemical Physics of Solid Surfaces. – 2002. – V. 10. – Ch. 3. – P. 86-117. DOI: 10.1016/S1571-0785(02)80090-6.
3. **Картай, G.** Modelling equilibrium grain boundary segregation, grain boundary energy and grain boundary segregation transition by the extended Butler equation / G. Kaptay // Journal of materials science. – 2016. – V. 51. – I. 4. – P. 1738-1755. DOI: 10.1007/s10853-015-9533-8.
4. **Картай, G.** Partial surface tension of components of a solution / G. Kaptay // Langmuir. – 2015. – V. 31. – I. 21. – P. 5796-5804. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b00217.
5. **Самсонов, В.М.** Прогнозирование сегрегации в бинарных металлических наночастицах: термодинамическое и атомистическое моделирование / В.М. Самсонов, И.В. Талызин, А.Ю. Каргошкин, М.В. Самсонов // Физика металлов и металловедение. – 2019. – Т. 120. – № 6. – С. 630-636. DOI: 10.1134/S0015323019060111
6. **Samsonov, V.** Puzzles of surface segregation in binary Pt-Pd nanoparticles: molecular dynamics and thermodynamic simulations / V. Samsonov, A. Romanov, I. Talyzin et. al. // Metals. – 2023. V. 13. – I. 7. – Art. № 1269. – 20 p. DOI: 10.3390/met13071269.
7. **McLean, D.** Grain boundaries in metals / D. McLean, A. Maradudin // Physics Today. – 1958. – V. 11. – I. 7. – P. 35-36. DOI: 10.1063/1.3062658.
8. **Tománek, D.** Calculation of chemisorption and absorption induced surface segregation. / D. Tománek, S. Mukherjee, V. Kumar, K. Bennemann // Surface Science. – 1982. – V. 114. – I. 1. – P. 11-22. DOI: 10.1016/0039-6028(82)90452-6.
9. **Mendoza-Pérez, R.** Bimetallic Pt-Pd nano-catalyst: size, shape and composition matter / R. Mendoza-Pérez, G. Guisbiers // Nanotechnology. – 2019. – V. 30. – I. 30. – Art. № 305702. – 10 p. DOI: 10.1088/1361-6528/ab1759.
10. **Киттель, Ч.** Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1978. – 790 с.
11. **Самсонов, В.М.** Сегрегация компонентов как необходимое условие эвтектической природы сплава и наносплава / В.М. Самсонов, И.В. Талызин, Д.В. Жигунов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2024. – Вып. 16. – С. 387-398. DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.387.
12. **Непша, Н.И.** Вариабельность структурных превращений в биметаллических наносплавах Cu-Ag / Н.И. Непша, А.Д. Веселов, К.Г. Савина и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 211-226. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.211.
13. **Самсонов, В.М.** Поверхностная сегрегация в бинарных металлических наночастицах: атомистическое и термодинамическое моделирование / В.М. Самсонов, А.А. Романов, И.В. Талызин, Д.В. Жигунов, В.В. Пуйтов // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2024. – Т. 88. – № 5. – С. 767-773. DOI: 10.31857/S0367676524050125.
14. **Ferrando, R.** Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles / R. Ferrando,

J. Jellinek, R.L. Johnston // *Chemical Reviews*. – 2008. – V. 108 – I. 3. – P. 845-910. DOI: 10.1021/cr040090g.

References:

1. Bohra M., Alman V., Showry A. et al. Aggregation vs surface segregation: Antagonism over the magnetic behavior of NiCr nanoparticles, *ACS Omega*, 2020, vol. 5, issue 51, pp. 32883-32889. DOI: 10.1021/acsomega.0c03056.
2. Polak M., Rubinovich L. Alloy surface segregation and ordering phenomena: recent progress, *The Chemical Physics of Solid Surfaces*, 2002, vol. 10, chapter 3, pp. 86-117. DOI: 10.1016/S1571-0785(02)80090-6.
3. Kaptay G. Modelling equilibrium grain boundary segregation, grain boundary energy and grain boundary segregation transition by the extended Butler equation, *Journal of materials science*, 2016, vol. 51, issue 4, pp. 1738-1755. DOI: 10.1007/s10853-015-9533-8.
4. Kaptay G. Partial surface tension of components of a solution, *Langmuir*, 2015, vol. 31, issue. 21, pp. 5796-5804. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b00217.
5. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Y. et al. Prediction of segregation in binary metal nanoparticles: thermodynamic and atomistic simulations, *Physics of Metals and Metallography*, 2019, vol. 120, issue 6, pp. 578-583. DOI: 10.1134/S0031918X19060115.
6. Samsonov V., Romanov A., Talyzin I. et al. Puzzles of surface segregation in binary Pt–Pd nanoparticles: molecular dynamics and thermodynamic simulations, *Metals*, 2023, vol. 13, issue 7, art. no. 1269, 20 p. DOI: 10.3390/met13071269.
7. McLean D., Maradudin A. Grain boundaries in metals, *Physics Today*, 1958, vol. 11, issue 7, pp. 35-36. DOI: 10.1063/1.3062658.
8. Tománek D., Mukherjee S.; Kumar V., Bennemann K. Calculation of chemisorption and absorption induced surface segregation, *Surface Science*, 1982, vol. 114, issue 1, pp. 11-22. DOI: 10.1016/0039-6028(82)90452-6.
9. Mendoza-Pérez R., Guisbiers G. Bimetallic Pt–Pd nano-catalyst: size, shape and composition matter, *Nanotechnology*, 2019, vol. 30, issue 30, art. no. 305702, 10 p. DOI: 10.1088/1361-6528/ab1759.
10. Kittel C. Introduction to solid state physics, 4th ed. New York, John Wiley Publishing, 1971, 766 p.
11. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Zhigunov D.V. Segregatsiya komponentov kak neobkhodimoe uslovie ehvtekticheskoi prirody splava i nanosplava [Segregation of components as a necessary condition for the eutectic nature of an alloy and nanoalloy], *Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2024, issue 16. pp. 387-398. DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.387. (In Russian).
12. Nepsha N.I., Veselov A.D., Savina K.G. et al. Variabelnost strukturnykh prevrashchenij v bimetallicheskih nanosplavakh Cu-Ag [Variability of structural transformations in bimetallic Cu-Ag nanoalloys], *Fiziko-khimicheskie aspekty izučeniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 211-226. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.211.
13. Samsonov V.M., Romanov A.A., Talyzin I.V. et al. Surface segregation in binary metallic nanoparticles: atomistic simulation and thermodynamic modeling, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2024, vol. 88, issue 5, pp. 739-744. DOI: 10.1134/s1062873824706512.
14. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles, *Chemical Reviews*, 2008, vol. 108, issue 3, pp. 845-910. DOI: 10.1021/cr040090g.