

тельную инвариантность скорости связывания металла в другом. Показано, что перераспределение электронной плотности между периферическими заместителями и макроциклом посредством как резонансного, так и индуктивного эффектов является причиной наблюдаемых различий в величинах константы скорости комплексообразования иона металла. Впервые обнаружена энтальпийно-энтропийная компенсация при комплексообразовании иона металла с порфиринами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Porphyrin acidity and metal ion coordination revisited: electronic substitution effects / S. G. Pukhovskaya [et al.] // J. of Incl. Phenom. and Macrocycl. Chem. – 2017. – Vol. 89, № 3–4, – P. 325–332.

2 Acid-base equilibria and coordination chemistry of the 5,10,15,20-tetraalkyl-porphyrins: implications for metalloporphyrin synthesis / D.T. Nam [et al.] // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5, – P. 26125–26131.

3 Березин, Б. Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина / Б.Д. Березин. – Москва: Наука, 1978. – 280 с.

4 Dunitz, J. D. Win some, lose some: enthalpy-entropy compensation in weak intermolecular interactions / J. D. Dunitz // Chemistry & Biology. – 1995. – Vol. 2, № 11. – P. 709–712.

5 Dragan, A. I. Enthalpy-entropy compensation: the role of solvation / A. I. Dragan, C. M. Read, C. Crane-Robinson // Eur. Biophys. J. – 2017. – Vol. 46. – P. 301–308.

УДК 531.19; 538.911

Студ. Д.Е. Зубрицкий; студ. А.М. Абабурко  
Науч. рук.: проф. И.И. Наркевич; ст. преп. Е.В. Фарафонтова  
(кафедра физики, БГТУ)

### СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ДИМЕРОВ В СЛАБОМ ВОДНОМ РАСТВОРЕ

**Введение.** Для описания структуры и равновесных термодинамических характеристик однородных коллоидных водных растворов в данной работе применяется двухуровневый молекулярно-статистический подход [1], который базируется на одновременном использовании метода ББГКИ и метода условных распределений Ротта [2]. Этот статистический метод был разработан для конденсированных молекулярных систем с парным взаимодействием молекул друг с

другом, которое описывается, в частности, с помощью потенциала Леннарда – Джонса.

Учитывая специфику поведения наноразмерных коллоидных частиц в водных растворах имеются основания для описания взаимодействия между такими частицами с помощью потенциала SALR (Short-range Attraction Long-range Repulsion [3]). Он учитывает сильное отталкивание между частицами на малых расстояниях, притяжение – на промежуточных и слабое отталкивание на сравнительно больших расстояниях, которые составляют несколько эффективных диаметров коллоидных частиц. Такой необычный вид потенциала SALR является следствием влияния полярного растворителя (воды) на коллоидные частицы, так что реальную двухкомпонентную флюидную систему, согласно ранее проведенным экспериментальным и теоретическим исследованиям, можно исследовать в рамках однокомпонентной статистической модели с гексагональной решеткой.

### 1. Потенциал SALR для двух коллоидных частиц в растворе.

Экспериментальные и теоретические исследования коллоидных растворов позволили сконструировать выражение для энергии взаимодействия (потенциал SALR) двух коллоидных частиц с учетом явления экранирования их зарядов в полярной среде частиц, которое в безразмерных единицах имеет следующий вид:

$$U(\rho) = 4(\rho^{-12} - \rho^{-6}) + A\rho^{-1}e^{-k\rho}. \quad (1)$$

График потенциала SALR, который состоит из потенциала Леннарда–Джонса (первое слагаемое) и экранированного потенциала Кулона (второе слагаемое), изображен на рис. 1 при  $A = 1,27$  и  $k = 0,5$ .

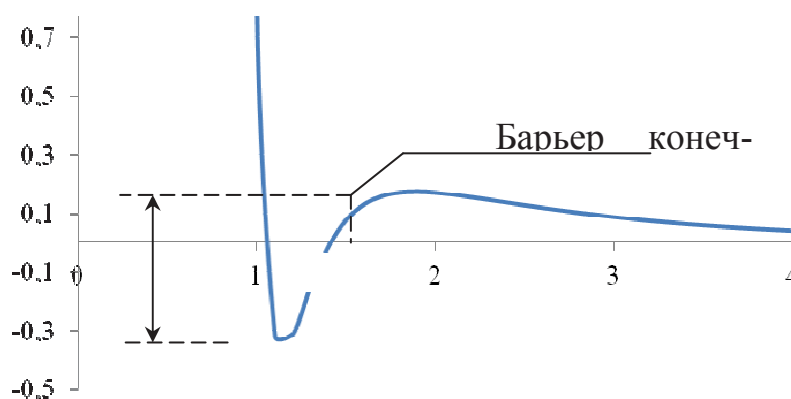


Рисунок 1 - Энергия  $U$  взаимодействия двух коллоидных частиц

Наличие барьера конечной высоты указывает на возможность образования димеров при низких температурах, когда средняя энергия димеров меньше средней энергии их хаотического движения в растворе.

**2. Расчет параметров коллоидного димера при разных температурах.** Слабый водный раствор коллоидных частиц можно рассматривать как идеальный газ, тогда функция взаимного распределения двух частиц димера в растворе при температуре  $T$  примет вид:

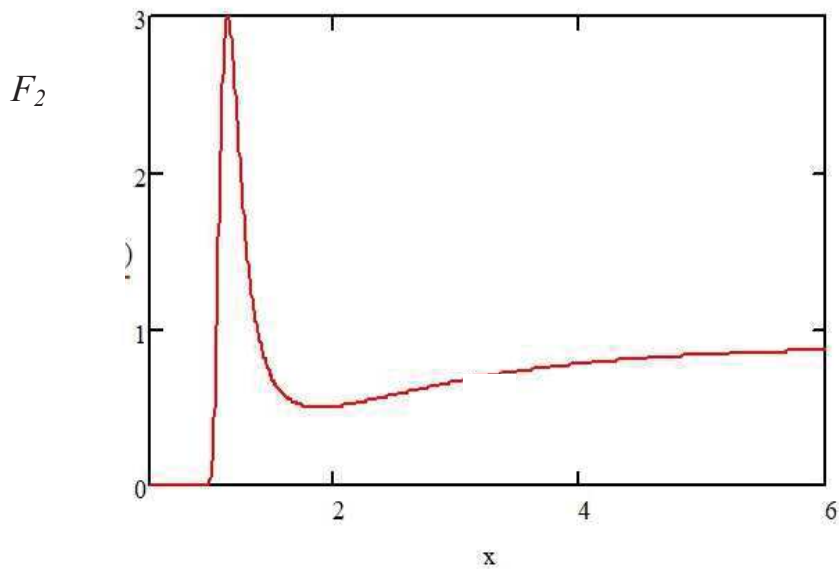
$$F_2(\rho) = B^{-1} e^{-U/(kT)}, B = \int_0^{\rho_{\max}} x e^{-U/(kT)} d\rho, \quad 0 < \rho < \rho_{\max}. \quad (2)$$

Среднее расстояние  $\rho$  между частицами димера и их средне-квадратическое отклонение  $\sigma$ , а также среднее значение энергии определяются следующими выражениями:

$$\rho_{\text{cp}} = \int_0^{\rho_{\max}} \rho F_2(\rho) d\rho, \quad \sigma = \int_0^{\rho_{\max}} (\rho - \rho_{\text{cp}}) F_2(\rho) d\rho, \\ U_{\text{cp}} = \int_0^{\rho_{\max}} U(\rho) F_2(\rho) d\rho. \quad (3)$$

Численные расчеты параметров коллоидного димера проводились с помощью программы Mathcad.

На рисунке 2 приведена зависимость функции распределения  $F_2$  при заданной безразмерной температуре  $\theta = kT/\varepsilon$  ( $\varepsilon$  – глубина потенциальной ямы).

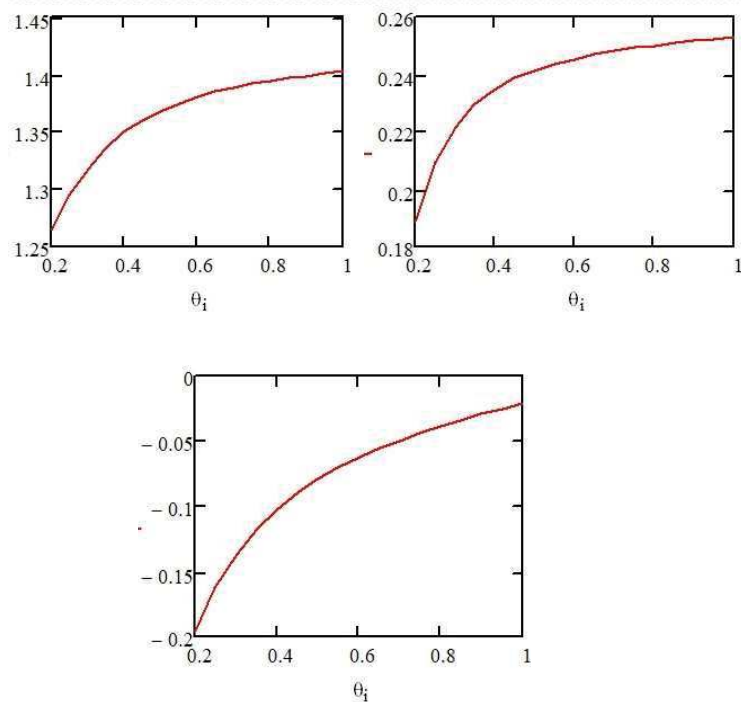


**Рисунок 2 – График функции распределения  $F_2$  двух частиц при  $\theta = 0,3$**

Результаты численных расчетов параметров димера для разных значений температур  $\theta$  приведены в таблице и на рис. 3.

Таблица

$\theta$	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$\rho_{\text{ср}}$	1,264	1,318	1,349	1,368	1,38	1,389	1,395	1,399
$\sigma$	0,189	0,222	0,235	0,241	0,245	0,248	0,250	0,252
$U_{\text{ср}}$	-0,196	-0,137	-0,102	-0,079	-0,062	-0,049	-0,039	-0,029



**Рисунок 3 – Зависимости среднего состояния  $\rho_{\text{ср}}$ , среднеквадратического отклонения  $\sigma$  и средней энергии  $U_{\text{ср}}$  димера от температуры.**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Наркевич И. И. Молекулярно-статистическая теория неоднородных конденсированных сред: дис. ... д-ра физ-мат. наук. – СПб., 1993. – 223 л.
2. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. М.: Наука, 1979. 280 с.
3. A. Ciach, W. T. C ozd z. Mesoscopic description of network-forming clusters of weakly charged colloids. Condensed Matter Physics 2010, Vol. 13, № 2, 23603.