*Поправка к статье*

# О распределении по размерам дисперсных частиц фрактальной формы [1]

© В.Б. Федосеев, А.В. Шишулин

Институт металлорганической химии РАН им. Г.А. Разуваева,
603137 Нижний Новгород, Россия
e-mail: vbfedoseev@yandex.ru

Внесена поправка к определению средних величин в формуле (4), состоящая в добавлении интегрирования по массе (стехиометрическому числу), опущенного в публикации. Уточнение восстанавливает корректность вычисления средних значений фрактальной размерности и массы (стехиометрического числа) и диаметров дисперсных частиц. Добавлен комментарий о численном интегрировании при вычислении частичной и полной статистической суммы.

В работе [1] описано равновесное распределение дисперсных частиц по массе (стехиометрическому числу $\nu$) и форме (фрактальной размерности $D$), полученное перемножением независимых распределений Гиббса по энергии частиц и функции разбиений $f_p(\nu, N)$, включенной в формулу в виде энтропийного вклада

$$f_D(\nu, D, N) \sim \exp\left(-\frac{U(\nu, D) + RT \ln f_p(\nu, N)}{RT}\right).$$

Здесь $N$ — число мономеров (атомов, молекул и т. п.), образующих дисперсную систему, $U(\nu, D)$ — энергия образования частиц в пересчёте на моль вещества, $R, T$ — универсальная газовая постоянная и температура.

Функция распределения позволяет вычислить средние значения фрактальной размерности $\langle D\rangle$ и стехиометрического числа частиц $\langle \nu\rangle$ в виде

$$\langle D\rangle = \frac{\sum_i D_i \int f_D(D_i, \nu, N)d\nu}{\Omega(N)},$$

$$\langle \nu\rangle = \frac{\sum_i \int \nu f_D(D_i, \nu, N)d\nu}{\Omega(N)}. \qquad (4)$$

Здесь величина $\Omega(N) = \sum_i \int f_D(D_i, \nu, N)d\nu$ (либо $\Omega(N) = \iint f_d(D, \nu, N)d\nu dD$) является статистической суммой.

В статье [1] в выражении (4) было пропущено интегрирование по $\nu$, что исказило смысл уравнения. Аналогичные изменения необходимо внести в выражения для средних значений других величин: эффективного линейного размера частиц (длина ребра куба равного объема)

$$\langle d\rangle = \Omega^{-1} d_1 \sum_i \nu^{1/3} \int f_D(D_i, \nu)d\nu,$$

среднего диаметра фрактальной частицы

$$\langle d^*\rangle = \Omega^{-1} d_1 \sum_i \nu^{1/D} \int f_D(D_i, \nu)d\nu,$$

где $d_1$ — линейный размер атома.

## Комментарий по вычислениям интегралов и сумм, использованных при вычислениие средних значений

Численное вычисление интегралов $\int x(D_i, \nu) f_D(D_i, \nu)d\nu$, когда верхний предел равен или сопоставим с числом Авогадро ($6.022 \cdot 10^{23}$), осложняется тем, что вклад крупных частиц с $N_{A\nu}^{0.6} \le \nu \le N_{A\nu}$ практически равен нулю. В стандартной записи эти интегралы дают неверный результат как в Mathcad, так и в Wolfram Mathematica.

В случае Wolfram Mathematica проблема решается выбором метода интегрирования (Method $\to$ {„DoubleExponential“, „SymbolicProcessing“ $\to 0$}). Mathcad позволяет выбрать метод интегрирования, приемлемым оказался вариант разбиения области интегрирования на интервалы, привязанные к максимуму функции $f_D(\nu, D, N)$.

Wolfram Mathematica позволяет заменить сумму

$$\sum_i \int x(D_i, \nu) f_D(D_i, \nu, N)d\nu$$

на двойной интеграл

$$\iint x(D, \nu) f_D(D, \nu, N)d\nu dD.$$

В этом случае результат дает последовательное интегрирование сначала по $\nu$

$$X(D, N) = \int x(D, \nu) f_D(D, \nu, N)d\nu \ (1 \le \nu \le N),$$

затем по $D$

$$X(N) = \int X(D, N)dD.$$

В общем случае статистическая сумма $\Omega(N)$ и средние значения $X(N)$ зависят от массы системы (числа мономеров, образующих дисперсную систему $N$).

## Список литературы

[1] В.Б. Федосеев, А.В. Шишулин, ЖТФ, **91** (1), 39 (2021). DOI: 10.21883/JTF.2021.01.50270.159-20.
V.B. Fedoseev, A.V. Shishulin, Tech. Phys., **66** (1), 34 (2021). DOI: 10.1134/S1063784221010072.