

Міністерство освіти і науки України  
Тернопільський національний технічний університет  
імені Івана Пулюя

**Петрик М.Р., Бойко І.В., Лебовка М.І., Бревус В.М.**

**МЕТОДИ ТА МОДЕЛІ ІДЕНТИФІКАЦІЇ  
ПАРАМЕТРІВ СКЛАДНИХ  
БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ НАНОПОРИСТИХ  
І НАНОРОЗМІРНИХ СТРУКТУР І ПРОЦЕСІВ**

*Монографія*

Тернопіль  
2023

УДК 519.6  
М54

Автори:

Петрик М.Р., д.ф.-м.н, професор,  
Бойко І.В., к. ф.-м.н, доцент  
Лебовка М.І., д.ф.-м.н, професор,  
Бревус В.М., к.т.н, доцент

Рецензенти

Сверстюк А.С., д.т.н, професор,  
Пукас А.В., д.т.н, професор

*Схвалено та рекомендовано до друку на засіданні вченої ради  
Тернопільського національного технічного університету імені Івана Пулюя  
(протокол № 10 від 19 грудня 2023 року)*

М54 Петрик М.Р. Методи та моделі ідентифікації параметрів складних багатокомпонентних нанопористих і нанорозмірних структур і процесів : монографія/ Петрик М.Р., Бойко І.В., Лебовка М.І., Бревус В.М.–Тернопіль : Вид-во ТНТУ імені Івана Пулюя, 2023–156 с.

**ISBN 978-966-305-125-3**

УДК 519.6

Монографію присвячено розробленню методів математичного моделювання фізичних і технологічних процесів, що відбуваються у нанорозмірних та нанопористих системах різної природи. Розглянуто підходи до програмної реалізації розвинених математичних моделей.

Призначена для науковців, аспірантів, що спеціалізуються в галузі математичного моделювання, прикладної математики та інженерії програмного забезпечення.

**ISBN 978-966-305-125-3**

© М.Р. Петрик, І.В. Бойко, М.І. Лебовка,  
В.М. Бревус .....2023  
© Тернопільський національний технічний  
університет імені Івана Пулюя .....2023

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	7
<b>РОЗДІЛ 1. МЕТОЛОГІЯ МОДЕЛЮВАННЯ СКЛАДНИХ ПРОЦЕСІВ КОМПЕТИТИВНОЇ АДСОРБЦІЇ ТА ДЕСОРБЦІЇ ГАЗІВ У КАТАЛІТИЧНИХ ЦЕОЛІТНИХ СЕРЕДОВИЩАХ НАНОПОРИСТИХ ЧАСТИНОК НА ОСНОВІ НЕІЗОТЕРМІЧНОЇ РІВНОВАГИ ЛЕНГМЮРА .....</b>	<b>10</b>
1.1. Вступ .....	10
1.2. Математична модель компетитивної неізотермічної адсорбції та десорбції в нанопористому середовищі .....	11
1.3. Опис математичної моделі неізотермічної компетитивної адсорбції/десорбції .....	14
1.4. Процедура лінеаризації нелінійної моделі .....	15
1.5. Системи лінеаризованих крайових задач .....	17
1.6. Побудова аналітичних розв'язків неоднорідних крайових задач нульового наближення $A_{i_0}^*$ .....	21
1.7. Побудова аналітичних розв'язків неоднорідних крайових задач $n$ -го наближення $A_{i_n}^*$ , $i = \overline{1, 2}$ , $n = \overline{1, \infty}$ .....	26
1.8. Побудова аналітичного розв'язку однокомпонентної моделі нестационарної адсорбції та десорбції .....	30
1.9. Комп'ютерне моделювання та аналіз .....	39
Приклади порівняння аналітичного та чисельного розв'язків моделі .....	47
1.10. Висновки до розділу 1 .....	48
1.11. Позначення .....	48
1.12. Список використаних джерел .....	49

<b>РОЗДІЛ 2. ВИСОКОПРОДУКТИВНІ МЕТОДИ І ДВОРІВНЕВІ МОДЕЛІ НАНОАДСОРБЦІЇ В НЕОДНОРІДНИХ ЦИЛІНДРИЧНИХ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СЕРЕДОВИЩАХ НАНОПОРИСТИХ ЧАСТИНОК .....</b>	<b>51</b>
2.1. Вступ .....	51
2.2. Математичний опис задачі .....	52
2.3. Методика побудови аналітичного розв’язку моделі та рекурентні алгоритми обчислення матриць функцій впливу (основні розв’язки) .....	54
2.4. Рекурентні алгоритми обчислення визначників системи, що дозволяють розпаралелювання обчислень .....	63
2.5. Комп’ютерне моделювання радіального розподілу електричного поля заряджених частинок у n-компонентному нанопористому середовищі .....	65
2.6. Висновки до розділу 2 .....	68
2.7. Список використаних джерел .....	68
 <b>РОЗДІЛ 3. МОДЕЛЮВАННЯ ТА ІДЕНТИФІКАЦІЯ ПАРАМЕТРІВ СКЛАДНИХ ПРОЦЕСІВ КОМПЕТИТИВНОЇ АДСОРБЦІЇ ТА ДИФУЗІЇ ГАЗІВ У СЕРЕДОВИЩІ НАНОПОРИСТИХ ЧАСТИНОК З УРАХУВАННЯМ НАНОПЕРЕНОСУ ВЗДОВЖ РАДІУСА ЧАСТИНОК .....</b>	<b>72</b>
3.1. Вступ .....	72
3.2. Експеримент .....	76
3.3. Експериментальні результати: Криві адсорбції газоподібного бензолу та гексану .....	77
3.4. Двопросторова різнорозмірна математична модель компетитивної адсорбції в каталітичних середовищах нанопористих частинок на основі рівноваги Ленгмюра .....	78
3. 4.1. Різнорозмірна модель компетитивної адсорбції в загальній постановці .....	78

3.4.2. Обернена модель ідентифікації коефіцієнтів компетитивної дифузії і адсорбції. Застосування до суміші бензен-гексан .....	80
3.4.3. Ітераційний градієнтний метод ідентифікації коефіцієнтів компетитивної дифузії .....	81
3.5. Процедура декомпозиції нелінійної моделі компетитивної адсорбції. Система лінеаризованих задач і побудова розв'язків .....	83
3.6. Прямі різнорозмірні задачі функціональної ідентифікації параметрів компетитивної дифузії та адсорбції з умовами рівноваги Ленгмюра .....	87
3.6.1. Прямі задачі ідентифікації нульового наближення .....	87
3.6.2. Прямі задачі ідентифікації першого наближення .....	92
3.7. Висновки до розділу 3 .....	99
3.8. Позначення .....	100
3.9. Список використаних джерел .....	101
<b>РОЗДІЛ 4. КОМП'ЮТЕРНА МС-МОДЕЛЬ СИМУЛЯЦІЇ КІНЕТИКИ КОМПЕТИТИВНОЇ АДСОРБЦІЇ РІЗНОРОЗМІРНИХ НАНОПОРИСТИХ ЧАСТИНОК .....</b>	<b>104</b>
4.1. Вступ .....	104
4.2. Основні формулювання та обчислення техніка .....	104
4.3. Аналіз результатів моделювання .....	108
4.4. Висновки до розділу 4 .....	115
4.5. Список використаних джерел .....	116
<b>РОЗДІЛ 5. МАТЕМАТИЧНІ МОДЕЛІ ТА ПІДХОДИ ДО ОПИСУ КІНЕТИКИ ЗАРЯДЖЕНИХ ЧАСТИНОК У НАНОРОЗМІРНИХ ТА НАНОПОРИСТИХ МАТЕРІАЛАХ .....</b>	<b>118</b>
5.1. Моделювання тунельного струму в наноструктурах з урахуванням ефекту електрон-електронної взаємодії. Математична модель електрон-електронної взаємодії. різницева схема крайової задачі для рівняння Гросс-Пітаєвського типу .....	118

5.2. Верифікація математичної моделі. Аналіз тунельного струму через наноструктуру. Область застосовності параметрів моделі .....	124
5.3. Математична модель конденсатора на основі цеолітового матеріалу. Рівняння масопереносу та рівняння Пуассона .....	127
5.4. Можливості практичної реалізації цеолітів у електроніці. Вплив цеолітного середовища на ємність конденсаторів .....	134
5.5. Висновки до розділу 5 .....	136
5.6. Список використаних джерел .....	136
<b>РОЗДІЛ 6. ТРИВИМІРНА ГІБРИДНА МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ДЛЯ АНАЛІЗУ АНОРМАЛЬНИХ НЕВРОЛОГІЧНИХ РУХІВ НА ОСНОВІ КОГНІТИВНИХ ВПЛИВІВ НЕЙРОСИГНАЛІВ .....</b>	<b>140</b>
6.1. Вступ .....	140
6.2. Комплексний підхід аналізу неврологічних станів T-об'єктів за допомогою гібридної моделі АНР з урахуванням впливу когнітивних зворотних зв'язків .....	141
6.3. Формулювання та підхід до побудови розв'язку неоднорідних крайових задач аналізу АНР з урахуванням впливу когнітивних зворотних зв'язків .....	144
6.4. Побудова аналітичного розв'язку для крайової задачі .....	145
6.5. Ідентифікація амплітудних компонентів АНР .....	148
6.6. Обчислення невідомих коефіцієнтів впливу матриці когнітивних сигналів сенсорів на окремі траєкторії АНР .....	150
6.7. Відображення цифрового аналізу траєкторії АНР .....	152
6.8. Висновки до розділу 6 .....	153
6.9. Список використаних джерел .....	154

## ВСТУП

Якість математичних моделей складних нанofізичних процесів та когнітивних систем з урахуванням нанофакторів та зворотного зв'язку, спричиненим складними механізмами нано- і когнітивних впливів визначає їх ефективність та практичне застосування в різних предметних областях. Через складність нанопроцесів, неврахування комплексу суттєвих зв'язків між складовими елементами та недосконалість підходів їх якісного моделювання дослідження таких складних систем більше обмежені інтегральним рівнем без урахування макро- і нановзаємодій, спрощеним емпіричним описом механізмів рівноваги, неоднорідностей середовищ та ін. Це звужує можливість моделювання на основі паралельних обчислень, не забезпечує цілісності та повноти уявлень про внутрішні стани і поведінку складних систем різної фізичної та когнітивної природи.

В першому розділі викладена методологія моделювання складних процесів компетитивної адсорбції та десорбції газів у каталітичних цеолітичних середовищах нанопористих частинок, що на основана неізотермічної адсорбційної рівноваги Ленгмюра. Реалізовано ефективну схему лінеаризації нелінійної моделі. Операційним методом Гевісайда та інтегральним перетворенням Лапласа математично обґрунтовано та отримано високо швидкісні аналітичні розв'язки системи лінеаризованих прямих і обернених крайових задач адсорбції та десорбції в нанопористих середовищах. Виконано комп'ютерне моделювання розподілів концентрацій основних дифундованих компонентів адсорбату в міжчастинковому та внутрічастинковому просторах каталітичного середовища типу цеоліт ZSM-5 температури та витрати вхідного газового потоку в широкому діапазоні зміни технологічних параметрів.

У другому розділі викладені теоретичні основи створення високопродуктивних методів і дворівневих моделей наноадсорбції в неоднорідних циліндричних багатоконпонентних середовищах нанопористих частинок. Розроблено нові високопродуктивні аналітичні методи моделювання полів концентрацій дифундованих газів у внутрішньо- та міжчастинковому просторах у

неоднорідних циліндричних  $n$ -складових нанопористих середовищах з використанням операційного методу Гевісайда та матриць впливу Коші для неоднорідних крайових задач адсорбції для систем рівнянь у частинних похідних з врахування багатокomпонентності середовищ, зворотніх зв'язків та взаємовпливів мікро- і макропереносу переносу під дією зовнішніх електричних полів.

У третьому розділі викладені основи математичного моделювання та ідентифікація параметрів складних процесів компетитивної адсорбції та дифузії газів у середовищі нанопористих частинок з урахуванням впливу нанопереносу вздовж радіусу частинок нанопористого каталізатора з використанням компетитивної адсорбційної рівноваги Ленгмюра. Розроблено високоефективні аналітичні розв'язки розглянутих моделей адсорбції на основі операційного методу Гевісайда та підходу декомпозиції моделі та лінеаризації рівноваги Ленгмюра шляхом розкладання у точках фазового температурного фазового переходу.

У четвертому розділі викладена методологія і техніка реалізації комп'ютерної МС-моделі симуляції кінетики компетитивної адсорбції різнорозмірних нанопористих частинок (сферичної та сферичнопрямокутної форм), що формують стійкі насичені шари нанопористих каталізаторів.

У п'ятому розділі виконані реалізації математичних моделей та підходів щодо опису кінетики заряджених частинок у нанорозмірних та нанопористих матеріалах. Розроблено математичну модель конденсатора, в роботі якої реалізовано застосування мікропористого цеоліту ZSM-5 як накопичувача заряджених частинок. Верифікацію розробленої математичної моделі проводили за типовими фізичними параметрами цеоліту та концентраціями заряджених частинок. В результаті прямих розрахунків на основі запропонованої моделі встановлено модельні залежності ємності конденсатора та часу його розряду від товщини використаного шару цеоліту. Показано, що прямими розрахунками можна встановити оптимальні значення товщини використовуваного шару цеоліту, що забезпечують максимальне збільшення ємності.

У шостому розділі поданий опис розробленої 3D гібридної математичної моделі для аналізу аномальних неврологічних рухів на основі когнітивних впливів сигналів нейровузлів. Модель враховує матрицю когнітивних впливів, що виходять від груп нейронних вузлів КГР. Отримані високопродуктивні алгоритми для ідентифікації параметрів аномальних неврологічних рухів, виконано їх оцінку та виявлено компонентний аналіз зворотніх впливів когнітивних сигналів нейровузлів. На відміну від класичних підходів, запропонована гібридна модель орієнтована на глибокій декомпозиції системи, зберігаючи її цілісність та визначальні зв'язки, підвищує повноту даних для діагностики неврозахворювань, що неможливо здійснити традиційними методами статистичної обробки.

Розділи 1, 2, 3 написаний Петриком М.Р. і Бойком І.В. Розділ 4 написаний Петриком М.Р. і Лебовкою М.І., розділ 5-й Бойком І.В. і Петриком М.Р., розділ 6 – Петриком М.Р. і Бревусом В.М.

# РОЗДІЛ 1

## МЕТОДОЛОГІЯ МОДЕЛЮВАННЯ СКЛАДНИХ ПРОЦЕСІВ КОМПЕТИТИВНОЇ АДСОРБЦІЇ ТА ДЕСОРБЦІЇ ГАЗІВ У КАТАЛІТИЧНИХ ЦЕОЛІТНИХ СЕРЕДОВИЩАХ НАНОПОРИСТИХ ЧАСТИНОК НА ОСНОВІ НЕІЗОТЕРМІЧНОЇ РІВНОВАГИ ЛЕНГМЮРА

Подані теоретичні основи математичного моделювання складних процесів неізотермічної компетитивної адсорбції та десорбції багатокомпонентних сумішей в нанопористих каталітичних середовищах для умови нелінійної рівноваги Ленгмюра. Вони найбільш повно визначають механізм адсорбційної рівноваги для нанопористих систем цеоліту ZSM-5. Реалізовано ефективну схему лінеаризації нелінійної моделі. Операційним методом Гевісайда та інтегральним перетворенням Лапласа математично обґрунтовано та отримано високо швидкісні аналітичні розв'язки системи лінеаризованих прямих і обернених крайових задач адсорбції та десорбції в нанопористих середовищах. Виконано чисельне моделювання розподілів концентрацій основних дифундованих компонентів адсорбату в міччастинковому та внутрі частинковому просторах каталітичного середовища типу цеоліт ZSM-5 температури та витрати вхідного газового потоку в широкому діапазоні зміни технологічних параметрів.

### 1.1. Вступ

Основними антропогенними джерелами забруднювачів атмосфери є процеси, за допомогою яких виробляється енергія для транспорту та промисловості. Було продемонстровано, що транспортний сектор є джерелом викидів, який найбільше сприяє глобальному потеплінню в даний час і, ймовірно, залишиться таким у найближчому майбутньому [1]. Якість математичних моделей процесів компетитивної адсорбції та десорбції – суміші різних вуглецевих компонент та оксидів ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) газів різних концентрацій у нанопористих каталітичних середовищах визначає ефективність технологічних рішень

нейтралізації та зменшення викидів вихлопних газів, кількість яких стрімко зростає, сприяючи глобальному потеплінню [2, 3]. В даний час проводиться багато експериментальних і теоретичних досліджень таких складних процесів і систем зі складними умовами рівноваги, особливо досліджень з удосконалення їх математичних моделей з урахуванням впливу різноманітних факторів, що обмежують внутрішню кінетику адсорбції та десорбції в нанопорах каталітичних середовищ [3–7]. Вперше вдалося описати комплекс таких складних процесів на макро- і мікрорівні в таких нанопористих середовищах, включаючи неізотермічні компетитивні адсорбції та десорбції, що є основними їх складовими. У пропонованій роботі викладено теоретичні основи моделювання неізотермічної адсорбції та десорбції в нанопористих каталізаторах для узагальненої умови рівноваги Ленгмюра, описаної в розширеному вигляді, яка найбільш повно визначає механізм адсорбційної рівноваги для нанопористих систем типу цеоліту. Для моделювання запропонована оригінальна методологія, що ґрунтується на застосуванні операційного методу Гевісайда та інтегрального перетворення Лапласа в частині аналітичних обчислень складних контурних інтегралів, що забезпечують обернене перетворення комплексно значних виразів та їх переходу до оригіналів компонентів розв'язків. Ця комплексна методологія дозволяє отримувати високошвидкісні аналітичні розв'язки, що легко піддаються алгоритмізації, дозволяють розпаралелювання обчислень, що покращує в цілому якість розпаралелювання та комп'ютерне моделювання реальних процесів.

## **1.2. Математична модель компетитивної неізотермічної адсорбції та десорбції в нанопористому середовищі**

Загальна гіпотеза, прийнята при розробці моделі, полягає в тому, що конкурентна адсорбційна взаємодія між адсорбційними молекулами двох газів та активними центрами адсорбції на поверхні поділу фаз у нанопорах кристалітів

визначається на основі нелінійної конкурентної адсорбційної рівноваги функції Ленгмюра з урахуванням низки фізичних припущень [5–7]:

1. Компетитивна адсорбція дифунтованих і одночасно конкуруючих між собою молекул компонентів адсорбату всередині нанопор частинок адсорбенту обумовлена поверхневими силами хімічної взаємодії: сили дисперсії, взаємодія яких встановлено Ленардом-Джонсом, і електростатичними силами притягання і відштовхування Ван-дер-Ваальса [6].

2. Компетитивна адсорбція відбувається в активних центрах на внутрішніх поверхнях нанопористих частинок адсорбенту, розподілених по всій внутрішній поверхні нанопор.

3. Кожен активний центр на внутрішній поверхні нанопори частинки адсорбує молекули компоненти 1 і компоненти 2 адсорбату, і таким чином, на поверхнях нанопор формується полімолекулярний шар адсорбату (компонентів поглинутих газів).

4. Адсорбовані молекули утримуються активними центрами під час певний час, залежно від температури газового потоку. В даній постановці розглядається двокомпонентна коммпетитивна адсорбція і десорбція. Використовуючи підхід аналогізації, дану постановку задачі можна рзвинути на більшу кількість компонент.

Виходячи з сказаного, функціональна залежність компетитивної адсорбційної рівноваги ленгмюрівського типу для двох адсорбованих/десорбованих компонент, що описує фазовий адсорбційний перехід від/до середовища газового потоку (газова фаза адсорбованих компонент), що проникає у простір нанопор частинок адсорбенту вздовж усього його шару адсорбенту (тверда фаза). Вона буде визначатися нелінійною залежністю, яка встановлює співвідношення рівноваги між концентраціями компонентів адсорбенту у газовій фазі (рівноважні концентрації) та їх відповідними аналогами – концентраціями компонентів адсорбату у просторі нанопор частинок адсорбенту [6, 7]

$$a_i(c_{eq,1}, c_{eq,2}) = a_{full} \frac{k_i'(T)c_{eq,i}}{1 + k_1'(T)c_{eq,1} + k_2'(T)c_{eq,2}}, \quad i = \overline{1,2} \quad (0.1)$$

Тут  $k'_{0i}$  – емпіричні коефіцієнти для  $i$ -ої компоненти адсорбату, що залежать від властивостей нанопор адсорбенту та дифундованої субстанції ( $k'_{0i}$  рівне відношенню констант десорбції і адсорбції),  $a_{full}$  – концентрація адсорбату (сумарна) в нанопорах цеоліту при повному заповненні активних центрів поверхні нанопор (їх насиченні), mol/g,  $\Delta H$  – енергія активації ( $\Delta H = Q_{ads} / \mu$ ), kJ/mol;  $R$  – універсальна газова стала, kJ.mole/(m<sup>3</sup>.K);  $k'_i(T) = k'_{0i} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$ ,

Енергія активації, яка має фізичне значення в цій задачі як теплота адсорбції, визначається як:

$$\Delta H = \bar{\phi} - (U_g - U_s) - RT \quad (0.2)$$

де  $U_g - U_s$  різниця між кінетичними енергіями молекули для кожної компоненти дифундованого адсорбату в газоподібному та адсорбованому станах залежно від природи адсорбованої фази,  $\bar{\phi}$  – усереднене по об'єму пор адсорбенту значення потенціалу Леннарда-Джонса [8], що є характерною ознакою цеоліту.

Крім того, оскільки,  $U_g = \frac{i_g}{2} RT$ ;  $U_s = \frac{i_s}{2} RT$ , де  $i_g, i_s$  – кількість ступенів вільності молекул для кожної компоненти адсорбату у відповідній фазі. Тоді, використовуючи принцип рівномірного розподілу енергії за ступенями свободи, маємо

$$U_g - U_s = \frac{(i_g - i_s)}{2} RT \quad (0.3)$$

З урахуванням (2) буде визначено енергію активації цеоліту

$$\Delta H = \bar{\phi} - \frac{2 + i_g - i_s}{2} RT \quad (0.4)$$

Потенціал Леннарда-Джонса визначається як [8]:

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (0.5)$$

де параметри  $\varepsilon$  і  $r$  залежать від природи молекул кожної з компонент дифундованого адсорбату.

Виразивши з рівняння Ленгмюра (0.1) функції рівноважних концентрацій через концентрації адсорбованих компонент  $i$  на межі розділу фаз (на поверхнях розподілених по всьому простору нанопористих частинок), отримаємо

$$c_{eq,i}(a_1, a_2) = \frac{1}{k_{0i}} \frac{a_i / a_{full}}{\exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \left(1 - a_1 / a_{full} - a_2 / a_{full}\right)} \quad (0.6)$$

### 1.3. Опис математичної моделі неізотермічної компетитивної адсорбції/десорбції

Кінетика неізотермічної компетитивної адсорбції та десорбції в нанопористих цеолітах з урахуванням нелінійної функції адсорбційної рівноваги та наведених фізичних обґрунтувань описується такою системою нелінійних рівнянь у частинних похідних [6]:

$$\frac{\partial c_i(t, z)}{\partial t} + \frac{\partial a_i(t, z)}{\partial t} + u \frac{\partial c_i}{\partial z} = D_{inter_i} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2}, \quad i = \overline{1, 2} \quad (0.7)$$

$$-H \frac{\partial T(t, z)}{\partial t} - u h_g \frac{\partial T}{\partial z} - Q_{ads} \left( \frac{\partial a_1}{\partial t} + \frac{\partial a_2}{\partial t} \right) - 2 \frac{\alpha_h}{R_{column}} T + \Lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0 \quad (0.8)$$

$$\frac{\partial a_i}{\partial t} = \beta \left( c_i - \frac{1}{k_{0i}} \frac{a_i / a_{full}}{\exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \left(1 - a_1 / a_{full} - a_2 / a_{full}\right)} \right), \quad i = \overline{1, 2} \quad (0.9)$$

Початкові умови:

а) адсорбція:

$$c_i(t, z)|_{t=0} = 0$$

$$T(t, z)|_{t=0} = T_0^0$$

б) десорбція:

$$c_i(t, z)|_{t=0} = c_{0i}^0 \quad (0.10)$$

$$T(t, z)|_{t=0} = T_0^0 \quad (0.11)$$

Крайові умови:

а) адсорбція:

$$c_i(t, z)|_{z=0} = c_{in}$$

$$T(t, z)|_{z=0} = T_{in}$$

б) десорбція:

$$c_i(t, z)|_{z=0} = c_{in,i}(t) \quad (0.12)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} c_i(t, z)|_{z=\infty} = 0 \quad (0.13)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} c_i(t, z)|_{z=\infty} = 0, \quad \frac{\partial}{\partial z} T(t, z)|_{z=\infty} = 0 \quad T(t, z)|_{z=0} = T_{in}(t), \quad \frac{\partial}{\partial z} T(t, z)|_{z=\infty} = 0 \quad (0.14)$$

Значення термінів наведено в позначеннях. Ми використовуємо ті ж символи для компеттетивної адсорбції та десорбції, оскільки методологія розрахунку однакова для обидвох.

#### 1.4. Процедура лінеаризації нелінійної моделі

Виконаємо деякі розклади в ряди елементів нелінійної складової

$$\frac{1}{\exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)} \frac{a_i / a_{full}}{1 - a_1 / a_{full} - a_2 / a_{full}} \text{ диференціального рівняння (0.9).}$$

Розклавши вираз  $\exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right)$  у ряд Тейлора в околі точки температури фазового переходу, що відповідає положенню рівноваги для кожного  $i$ -го компоненту адсорбату (для адсорбції це відповідає значенню температури адсорбційної рівноваги  $T_a$ , для десорбції – значенню температури десорбційної рівноваги  $T_d$  ( $T_d \gg T_a$ )), отримаємо [9]:

$$\begin{aligned} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) &= \exp\left(\frac{\Delta H}{RT_{eq}}\right) - \frac{\Delta H}{R} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT_{eq}}\right) \frac{1}{T_{eq}^2} (T - T_{eq}) + \\ &+ \frac{1}{2!} \left(\frac{\Delta H}{R}\right)^2 \exp\left(\frac{\Delta H}{RT_{eq}}\right) \left(\frac{1}{T_{eq}^4} + \frac{R}{2\Delta H} \frac{1}{T_{eq}^3}\right) (T - T_{eq})^2 + \dots \end{aligned} \quad (0.15)$$

Враховуючи, що значення  $\frac{a_i}{a_{full}} \ll 1$ , вираз  $\frac{a_i / a_{full}}{1 - a_1 / a_{full} - a_2 / a_{full}}$  можна

розкласти у збіжний ряд Тейлора [9]:

$$\begin{aligned} \frac{a_1 / a_{full}}{1 - a_1 / a_{full} - a_2 / a_{full}} &= \frac{1}{a_{full}} a_1 + \frac{1}{2} \left( \frac{2}{a_{full}^2} a_1^2 + \frac{1}{a_{full}^2} a_1 a_2 \right) + \dots \\ \frac{a_2 / a_{full}}{1 - a_1 / a_{full} - a_2 / a_{full}} &= \frac{1}{a_{full}} a_2 + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{a_{full}^2} a_1 a_2 + \frac{2}{a_{full}^2} a_2^2 \right) + \dots \end{aligned} \quad (0.16)$$

Нехтуючи членами, меншими за другий порядок у формулах (0.15), (0.16), праві частини рівняння (0.6)  $\frac{1}{\exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)} \frac{a_i / a_{full}}{1 - a_1 / a_{full} - a_2 / a_{full}}$  перетворюються до виглядів [9]:

$$\begin{aligned} c_{eq1}(a_1, a_2) &= \frac{1}{\exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)} \frac{a_1 / a_{full}}{1 - a_1 / a_{full} - a_2 / a_{full}} = \\ &= \frac{1 + \frac{\Delta H}{RT_{eq1}}}{k_{01} a_{full}} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT_{eq}}\right) a_1 + \frac{1 + \frac{\Delta H}{RT_{eq1}}}{k_{01} (a_{full})^2} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT_{eq1}}\right) a_1 \left(a_1 + \frac{1}{2} a_2\right) + \\ &+ \frac{1}{k_{01} a_{full}} \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T_{eq1}^2} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT_{eq1}}\right) a_1 T + \\ &+ \frac{1}{k_{01} (a_{full})^2} \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T_{eq1}^2} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT_{eq1}}\right) T a_1 \left(a_1 + \frac{1}{2} a_2\right) \approx \gamma a_1(t, z) + \\ &+ \varepsilon a_1 \left(a_1 + \frac{1}{2} a_2\right)(t, z) + \varepsilon \theta a_1(t, z) T(t, z), \\ c_{eq2}(a_1, a_2) &= \frac{1}{k_{012} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)} \frac{a_2 / a_{full}}{1 - a_1 / a_{full} - a_2 / a_{full}} = \\ &= \frac{1 + \frac{\Delta H}{RT_{eq2}}}{k_{02} a_{full}} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT_{eq2}}\right) a_2 + \frac{1 + \frac{\Delta H}{RT_{eq2}}}{k_{02} (a_{full})^2} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT_{eq2}}\right) a_2 \left(\frac{1}{2} a_1 + a_2\right) + \\ &+ \frac{1}{k_{02} a_{full}} \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T_{eq2}^2} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT_{eq2}}\right) a_2 T + \\ &+ \frac{1}{k_{02} (a_{full})^2} \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T_{eq2}^2} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT_{eq2}}\right) T a_2 \left(a_1 + \frac{1}{2} a_2\right) \approx \\ &\approx K_2 a_2(t, z) + \varepsilon a_2 \left(\frac{1}{2} a_1 + a_2\right)(t, z) + \varepsilon \theta a_2(t, z) T(t, z) \end{aligned} \quad (0.17)$$

де  $K_i = \frac{1 + \Delta H / R}{k_{01} a_{full}} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT_{eq,i}}\right)$ ,  $i = \overline{1,2}$  – константи адсорбції, що описують лінійну

складову функції рівноваг компетитивної адсорбції (згідно із законом Генрі),

$\varepsilon = \frac{1 + \frac{\Delta H}{R}}{k_{01} (a_{full})^2} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT_{eq1}}\right)$  – малий параметр, що враховує нелінійну складову

функцій рівноваг компетитивної адсорбції, десорбції,  $\theta = \frac{a_{full}}{1 + \frac{\Delta H}{R}} \frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T_{eq1}^2}$ .

Підставляючи розгорнутий вираз (0.17) замість залежності  $c_{eqi}(a_1, a_2)$  в третє рівняння системи (0.7)–(0.9), отримаємо

$$\frac{\partial a_1}{\partial t} = \beta \left( c_1(t, z) - K_1 a_1(t, z) + \varepsilon a_1(t, z) \left( a_1(t, z) + \frac{1}{2} a_2(t, z) + \theta T(t, z) \right) \right) \quad (0.18)$$

$$\frac{\partial a_2}{\partial t} = \beta \left( c_2(t, z) - K_2 a_2(t, z) + \varepsilon a_2(t, z) \left( \frac{1}{2} a_1(t, z) + a_2(t, z) + \theta T(t, z) \right) \right) \quad (0.19)$$

### 1.5. Системи лінеаризованих крайових задач

*Лінеаризована система задач з малим параметром.* Задача (0.7)–(0.14) з урахуванням перетворених кінетичних рівнянь фазових перетворень (0.18)–(0.19), що містить малий параметр  $\varepsilon$ , є змішаною крайовою задачею для нелінійної системи рівнянь у частинних похідних другого порядку. Розв'язок задачі (0.7)–(0.14) будемо шукати за допомогою асимптотичних розкладів за малим параметром  $\varepsilon$  у вигляді таких степеневих рядів [9, 10]:

$$\begin{aligned} c_i(t, z) &= c_{i_0}(t, z) + \varepsilon c_{i_1}(t, z) + \varepsilon^2 c_{i_2}(t, z) + \dots, \\ T(t, z) &= T_0(t, z) + \varepsilon T_1(t, z) + \varepsilon^2 T_2(t, z) + \dots, \\ a_i(t, z) &= a_{i_0}(t, z) + \varepsilon a_{i_1}(t, z) + \varepsilon^2 a_{i_2}(t, z) + \dots, \quad i = \overline{1,2} \end{aligned} \quad (0.20)$$

В результаті підстановки асимптотичних сум (0.20) в систему (0.7)–(0.14) з урахуванням (0.18)–(0.19), нелінійна початково-крайова задача (0.7)–(0.14) розпаралелюється на дві підсистеми лінеаризованих крайових задач.

**Задача**  $A_{i_0}$ ,  $i = \overline{1,2}$  (нульового наближення з початковими і крайовими умовами вихідної задачі): знайти обмежений в області  $D = \{(t, z) : t > 0, z \in (0, \infty)\}$  розв’язок системи рівнянь у частинних похідних:

$$\frac{\partial c_{i_0}(t, z)}{\partial t} + \frac{\partial a_{i_0}(t, z)}{\partial t} + u \frac{\partial c_{i_0}}{\partial z} = D_{inter i} \frac{\partial^2 c_{i_0}}{\partial z^2}, \quad i = \overline{1,2} \quad (0.21)$$

$$-H \frac{\partial T_0(t, z)}{\partial t} - u h_g \frac{\partial T_0}{\partial z} - Q_{ads} \left( \frac{\partial a_{1_0}}{\partial t} + \frac{\partial a_{2_0}}{\partial t} \right) - 2 \frac{\alpha_h}{R_{column}} T_0 + \Lambda \frac{\partial^2 T_0}{\partial z^2} = 0, \quad (0.22)$$

$$\frac{\partial a_{i_0}}{\partial t} = \beta (c_{i_0} - K_i a_{i_0}) \quad (0.23)$$

Початкові умови:

а) адсорбція:

$$c_{i_0}(t, z)|_{t=0} = 0$$

$$1T_0(t, z)|_{t=0} = T_0^0$$

б) десорбція:

$$c_{i_0}(t, z)|_{t=0} = c_{i_0}^0 \quad (0.24)$$

$$T_0(t, z)|_{t=0} = T_0^0 \quad (0.25)$$

Крайові умови:

а) адсорбція:

$$c_{i_0}(t, z)|_{z=0} = c_{i_{in}}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} c_{i_0}(t, z)|_{z=\infty} = 0$$

$$T_0(t, z)|_{z=0} = T_{in}, \quad \frac{\partial}{\partial z} T_0(t, z)|_{z=\infty} = 0$$

б) десорбція:

$$c_{i_0}(t, z)|_{z=0} = c_{i_{in}}(t) \quad (0.26)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} c_{i_0}(t, z)|_{z=\infty} = 0 \quad (0.27)$$

$$T_0(t, z)|_{z=0} = T_{in}(t), \quad \frac{\partial}{\partial z} T_0(t, z)|_{z=\infty} = 0 \quad (0.28)$$

**Задача**  $A_n; n = \overline{1, \infty}$  ( $n$ -го наближення з нульовими початковими і крайовими умовами): знайти в області  $D$  обмежений розв'язок системи диференціальних рівнянь у частинних похідних

$$\frac{\partial c_{i_n}(t, z)}{\partial t} + \frac{\partial a_{i_n}(t, z)}{\partial t} + u \frac{\partial c_{i_n}}{\partial z} = D_{interi} \frac{\partial^2 c_{i_n}}{\partial z^2}, \quad i = \overline{1, 2} \quad (0.29)$$

$$-H \frac{\partial T_n(t, z)}{\partial t} - u h_g \frac{\partial T_n}{\partial z} - Q_{ads} \left( \frac{\partial a_{1_n}}{\partial t} + \frac{\partial a_{2_n}}{\partial t} \right) - 2 \frac{\alpha_h}{R_{column}} T_n + \Lambda \frac{\partial^2 T_n}{\partial z^2} = 0, \quad (0.30)$$

$$\frac{\partial a_{1_n}}{\partial t} = \beta \left( c_{1_n} - K_1 a_{1_n} - \sum_{i=0}^{n-1} \left( a_{1_i}(t, z) \left( a_{1, n-1-i}(t, z) + \frac{1}{2} a_{2, n-1-i}(t, z) + \theta T_{n-1-i}(t, z) \right) \right) \right) \quad (0.31)$$

$$\frac{\partial a_{2_n}}{\partial t} = \beta \left( c_{2_n} - K_2 a_{2_n} - \sum_{i=0}^{n-1} \left( a_{2_i}(t, z) \left( \frac{1}{2} a_{1, n-1-i}(t, z) + a_{2, n-1-i}(t, z) + \theta T_{n-1-i}(t, z) \right) \right) \right) \quad (0.32)$$

з нульовими початковими і крайовими умовами.

Задачі  $A_{i_0}$ ,  $i = \overline{1, 2}$  є лінійними відносно функцій нульового наближення  $c_{i_0}, T_0, a_{i_0}$ ; Задачі  $A_n; n = \overline{1, \infty}$  є лінійними відносно  $n$ -их наближень  $c_{i_n}, T_n, a_{i_n}$  і нелінійних відносно усіх попередніх  $n-1$  наближень  $c_{i_0}, \dots, c_{i_{n-1}}, T_0, \dots, T_{n-1}, a_{i_0}, \dots, a_{i_{n-1}}$ .

Аналітичні розв'язки крайових задач  $A_{i_0}$ ,  $i = \overline{1, 2}$  і  $A_n; n = \overline{1, \infty}$  будемо з допомогою операційного методу Гевісайда та інтегрального перетворення Лапласа по часовій змінній  $t > 0$  [12, 13].

Визначивши функції

$$\begin{aligned} L[c_i(t, z)] &\equiv c_i^*(p, z) = \int_0^{\infty} c_i(t, z) e^{-pt} dt, \\ L[T(t, z)] &\equiv T^*(p, z) = \int_0^{\infty} T(t, z) e^{-pt} dt, \\ L[a_i(t, z)] &\equiv a_i^*(p, z) = \int_0^{\infty} a_i(t, z) e^{-pt} dt, \end{aligned} \quad (0.33)$$

де  $p$  комплексно значний параметер перетворення Лапласа, отримуємо наступні крайові задачі в зображеннях за Лапласом  $A_{i_0}^*$  та  $A_{i_n}^*$ :

**Задача**  $A_{i_0}^*$ ,  $i = \overline{1, 2}$ : побудувати  $i$  області  $D^* = \{z \in (0, \infty)\}$  обмежений розв'язок системи рівнянь

$$\frac{d^2 c_{i_0}^*(p, z)}{dz^2} - u_{1_i} \frac{dc_{i_0}^*}{dz} - q_{1_i}^2(p) c_{i_0}^* = -\mathcal{F}_{c_{i_0}^*}(p), \quad i = \overline{1, 2} \quad (0.34)$$

$$\frac{d^2 T_0^*}{dz^2} - u_2 \frac{dT_0^*}{dz} - q_2^2(p) T_0^* = -\mathcal{F}_{T_0^*}(p) \quad (0.35)$$

$$a_{i_0}^*(p, z) = \beta \frac{1}{p + \beta K_i} c_{i_0}^*(p, z) \quad (0.36)$$

Крайові умови:

а) адсорбція:

б) десорбція:

$$c_{i_0}^*(p, z)|_{z=0} = c_{i_{in}}^*(p) \quad \frac{d}{dz} c_{i_0}^*(p, z)|_{z=\infty} = 0 \quad (0.37)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} c_{i_0}^*(p, z)|_{z=\infty} = 0 \quad c_{i_0}^*(p, z)|_{z=0} = \frac{1}{p} c_{i_{in}} \quad (0.38)$$

$$T_0^*(p, z)|_{z=0} = \frac{1}{p} T_{in}, \quad \frac{\partial}{\partial z} T_0^*(p, z)|_{z=\infty} = 0 \quad \frac{\partial}{\partial z} T_0^*(p, z)|_{z=\infty} = 0, \quad T_0^*(p, z)|_{z=0} = T_{in}^*(p) \quad (0.39)$$

**Задача**  $A_{i_n}^*$ ;  $n = \overline{1, \infty}$ : побудувати в області  $D^* = \{z \in (0, \infty)\}$  обмежений розв'язок системи рівнянь

$$\frac{d^2 c_{i_n}^*}{dz^2} - u_{1_i} \frac{dc_{i_n}^*}{dz} - q_{1_i}^2(p) c_{i_n}^* = -\mathcal{F}_{c_{i_n}^*}(p, z) \quad (0.40)$$

$$\frac{d^2}{dz^2} T_n^* - u_2 \frac{d}{dz} T_n^* - q_2^2(p) T_n^* = -\mathcal{F}_{T_n}^*(p, z) \quad (0.41)$$

$$a_{1_n}^*(p, z) = \beta \frac{1}{p + \beta K_1} \left( c_{1_n}^*(p, z) - \sum_{i=0}^{n-1} \left( a_{1_i} \left( a_{1,n-1-i} + \frac{1}{2} a_{2,n-1-i} + \theta T_{n-1-i} \right) \right)^* (p, z) \right) \quad (0.42)$$

$$a_{2_n}^*(p, z) = \beta \frac{1}{p + \beta K_2} \left( c_{2_n}^*(p, z) - \sum_{i=0}^{n-1} \left( a_{2_i} \left( \frac{1}{2} a_{1,n-1-i} + a_{2,n-1-i} + \theta T_{n-1-i} \right) \right)^* (p, z) \right) \quad (0.43)$$

де  $u_{1_i} = \frac{u}{D_{interf}}$ ,  $q_{1_i}^2(p) = \frac{p(p + \beta(K_i + 1))}{D_{interf}(p + \beta K_i)}$ ,  $q_2^2(p) = \frac{Hp + 2 \frac{\alpha_h}{R_{column}}}{\Lambda}$ ,  $\mathcal{F}_{c_{i_0}}^* = \frac{c_{i_0}^0}{D_{int er_i}}$ ,

$$\mathcal{F}_{T_0}^*(p, z) = \frac{1}{\Lambda} \left( HT_0^0 - Q_{ads} \beta \left( 1 - \frac{\beta K_1}{p + \beta K_1} \right) c_{1_0}^*(p, z) - Q_{ads} \beta \left( 1 - \frac{\beta K_2}{p + \beta K_2} \right) c_{2_0}^*(p, z) \right),$$

$$\mathcal{F}_{c_{1_n}}^*(p, z) = \frac{\beta}{D_{interf_1}} \left( 1 - \frac{\beta K_1}{p + \beta K_1} \right) \left( \sum_{i=0}^{n-1} \left( a_{1_i} \left( a_{1,n-1-i} + \frac{1}{2} a_{2,n-1-i} + \theta T_{n-1-i} \right) \right)^* \right) (p, z),$$

$$\mathcal{F}_{c_{2_n}}^*(p, z) = \frac{\beta}{D_{interf_2}} \left( 1 - \frac{\beta K_2}{p + \beta K_2} \right) \left( \sum_{i=0}^{n-1} \left( a_{2_i} \left( \frac{1}{2} a_{1,n-1-i} + a_{2,n-1-i} + \theta T_{n-1-i} \right) \right)^* \right) (p, z),$$

$$\mathcal{F}_{T_n}^*(p, z) = -\frac{Q_{ads} \beta}{\Lambda} \left( \left( 1 - \frac{\beta K_1}{p + \beta K_1} \right) \left( c_{1_n}^*(p, z) - \sum_{i=0}^{n-1} \left( a_{1_i} \left( a_{1,n-1-i} + \frac{1}{2} a_{2,n-1-i} + \theta T_{n-1-i} \right) \right)^* (p, z) \right) + \left( 1 - \frac{\beta K_2}{p + \beta K_2} \right) \left( c_{2_n}^*(p, z) - \sum_{i=0}^{n-1} \left( a_{2_i} \left( \frac{1}{2} a_{1,n-1-i} + a_{2,n-1-i} + \theta T_{n-1-i} \right) \right)^* (p, z) \right) \right)$$

**1.6. Побудова аналітичних розв'язків неоднорідних крайових задач нульового наближення  $A_{i_0}^*$**

Ми будемо розв'язок неоднорідної крайової задачі  $A_{i_0}^*$ , використовуючи метод функцій впливу Коші [11, 12]:

$$c_{i_0}^*(p, z) = c_{i_{in}}^*(p) e^{\left(\frac{u_{i_1}}{2} - \omega_{i_1}(p)\right)z} + \frac{c_{i_0}^0}{D_{inter_i}} \int_0^\infty e^{\frac{u_{i_1}}{2}(z-\xi)} \left( \frac{e^{-\omega_{i_1}(p)|z-\xi|}}{2\omega_{i_1}(p)} - \frac{e^{-\omega_{i_1}(p)(z+\xi)}}{2\omega_{i_1}(p)} \right) d\xi \quad (0.44)$$

$$T_0^*(p, z) = p T_{in}^*(p) \frac{e^{\left(\frac{u_2}{2} - \omega_2(p)\right)z}}{p} + \int_0^\infty e^{\frac{u_2}{2}(z-\xi)} \left( \frac{e^{-\omega_2(p)|z-\xi|}}{2\omega_2(p)} - \frac{e^{-\omega_2(p)(z+\xi)}}{2\omega_2(p)} \right) \mathcal{F}_{T_0}^*(p, z, \xi) d\xi \quad (0.45)$$

Після інтегрування частинами в (0.44), (0.45) отримуємо:

$$\begin{aligned} c_{i_0}^*(p, z) = & (p c_{i_{in}}^*(p)) e^{\frac{u_{i_1}}{2}z} \frac{e^{-\omega_{i_1}(p)z}}{p} + \\ & + c_{i_0}^0 \frac{K_i}{K_i+1} \left( \frac{1}{p} + \frac{1}{p + \beta(K_i+1)} - \frac{K_i+1}{K_i} e^{\frac{u_{i_1}}{2}z} \frac{e^{-\omega_{i_1}(p)z}}{p} \right) + \\ & + c_{i_0}^0 \frac{\beta}{(p + \beta(K_i+1))} \frac{e^{-\omega_{i_1}(p)z}}{p} e^{\frac{u_{i_1}}{2}z} \end{aligned} \quad (0.46)$$

Тут  $\omega_{i_1}(p) = \left( \frac{u_{i_1}^2}{4} + q_{i_1}^2(p) \right)^{1/2}$ ,  $\omega_2(p) = \left( \frac{u_2^2}{4} + q_2^2(p) \right)^{1/2}$ ,  $\text{Re } \omega_{i_1} > 0$ ,  $\text{Re } \omega_2 > 0$ .

*Перехід до оригіналів.* Застосовуючи до формул (0.44), (0.45) інтегральний оператор оберненого перетворення Лапласа  $L^{-1}[\dots^*(p, z)] = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma_0 - i\infty}^{\sigma_0 + i\infty} \dots^*(p, z) e^{pt} dt$ , отримуємо формули оберненого переходу до оригіналів для визначення розподілів концентрацій компонентів адсорбату в газовій фазі  $c_{i_0}(t, z)$ , температури газового потоку в шарі нанопористого каталізатора  $T_{i_0}(t, z)$  та концентрацій компонентів адсорбату в нанопорах цеоліту  $a_{i_0}(t, z)$ :

$$\begin{aligned} c_{i_a}(t, z) = & e^{\frac{u_{i_1}}{2}z} L^{-1} [p c_{i_{in}}^*(p)] * L^{-1} \left[ \frac{e^{-\omega_{i_1}(p)z}}{p} \right] + c_{i_0}^0 \frac{K_i}{K_i+1} \left( L^{-1} \left[ \frac{1}{p} \right] + L^{-1} \left[ \frac{1}{p + \beta(K_i+1)} \right] - \right. \\ & \left. - \frac{K_i+1}{K_i} e^{\frac{u_{i_1}}{2}z} L^{-1} \left[ \frac{e^{-\omega_{i_1}(p)z}}{p} \right] \right) + \\ & + c_{i_0}^0 \beta L^{-1} \left[ \frac{1}{p + \beta(K_i+1)} \right] * L^{-1} \left[ \frac{e^{-\omega_{i_1}(p)z}}{p} \right] e^{\frac{u_{i_1}}{2}z} \end{aligned} \quad (0.47)$$

$$T_0(t, z) = e^{\frac{u_2}{2}z} L^{-1} [p T_{in}^*(p)] * L^{-1} \left[ \frac{e^{-\omega_2(p)z}}{p} \right] + \int_0^\infty e^{\frac{u_2}{2}(z-\xi)} \left( L^{-1} \left[ \frac{e^{-\omega_2(p)|z-\xi|}}{2\omega_2(p)} \right] - L^{-1} \left[ \frac{e^{-\omega_2(p)(z+\xi)}}{2\omega_2(p)} \right] \right) * L^{-1} [\mathcal{F}_{T_0}^*(p, z, \xi)] d\xi \quad (0.48)$$

$$a_{i_0}(t, z) = L^{-1} \left[ \frac{\beta}{p + \beta K_i} \right] * c_{i_0}(t, z) \quad (0.49)$$

Тут  $L^{-1}$  – символ інтегрального оператора оберненого перетворення Лапласа,  $i$  – уявна одиниця операторі оберненого перетворення Лапласа,  $*$  – символ згортки двох функцій.

Обчислення оригіналів компонентів виразів (0.47)–(0.49)

Обчислюємо оригінали виразів  $\frac{e^{-\omega_1(p)z}}{p}$ ,  $\frac{e^{-\omega_2(p)z}}{p}$ , що є складовими розв'язків задач  $A_{i_0}^*$ .

Особливими точками функції  $\frac{e^{-\omega_1(p)z}}{p}$  є полюси першого порядку  $p=0$  і

точки галуження  $p = \infty$  та  $p_{1,2} = -\frac{1}{2} \left[ \beta(\gamma+1) + \frac{1}{4} \frac{u^2}{D_{inter_i}} \pm \sqrt{\left( \beta(\gamma+1) + \frac{1}{4} \frac{u^2}{D_{inter_i}} \right)^2 - \beta\gamma \frac{u^2}{D_{inter_i}}} \right] < 0$ ,

де  $\omega_1(p) = 0$ .

Особливими точками функції  $\frac{e^{-\omega_2(p)z}}{p + X^2/H}$  є полюси першого порядку

$p = -X^2/H$  і точки галуження  $p = \infty$  и  $p_1 = -\frac{1}{H} \left( \frac{(uh_g)^2}{4\Lambda} + X^2 \right) + Hp < 0$ , де  $\omega_2(p) = 0$ .

Це дозволяє згідно теореми Коші при обчисленні інтегралу по контуру Бромвіча перейти від інтегрування на прямій  $\text{Re } p = \sigma_0 > 0$  до інтегрування на уявній вісі ( $\text{Re } p = 0$ ) [9, 12]:

$$\begin{aligned}
\Phi_{c_i}^0(t, z) &\equiv L^{-1} \left[ \frac{e^{-\omega_i(p)z}}{p} \right] = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma_0 - i\infty}^{\sigma_0 + i\infty} \frac{e^{-\omega_i(p)z}}{p} e^{pt} dp = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \operatorname{Re} \left[ \frac{e^{-\omega_i(iv)z}}{iv} e^{ivt} \right] dv + e^{-\frac{u}{2D_{\text{int } e\eta}} z} = \\
&= \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} e^{-\varphi_i(v)z} \frac{\sin(vt - z\varphi_{2_i}(v)^2)}{v} dv + e^{-\frac{u}{2D_{\text{int } e\eta}} z}
\end{aligned} \tag{0.50}$$

Аналогічно обчислюються інші оригінали:

$$\Phi_{c_i}(t, z) \equiv L^{-1} \left[ \frac{e^{-\omega_i(p)z}}{2\omega_i(p)} \right] = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varphi_{1_i}(v) \cos(vt - \varphi_{2_i}(v)z) + \varphi_{2_i}(v) \sin(vt - \varphi_{2_i}(v)z)}{(\Gamma_{1_i}^2(v) + v^2 \Gamma_{2_i}^2(v))^{1/2}} dv \tag{0.51}$$

$$\Phi_T^0(t, z) \equiv L^{-1} \left[ \frac{e^{-\omega_2(p)z}}{p} \right] = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} e^{-\phi(v)z} \frac{\sin(vt - z\phi_2(v)^2)}{v} dv + e^{-\frac{u}{2\Lambda} z} \tag{0.52}$$

$$\Phi_T(t, z) \equiv L^{-1} \left[ \frac{e^{-\omega_2(p)z}}{2\omega_2(p)} \right] = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{\phi_1(v) \cos(vt - \phi_2(v)z) + \phi_2(v) \sin(vt - \phi_2(v)z)}{(\Gamma_{T_1}^2(v) + v^2 \Gamma_{T_2}^2(v))^{1/2}} dv \tag{0.53}$$

$$\begin{aligned}
L^{-1} \left[ \frac{e^{-\omega_2(p)|z-\xi|}}{2\omega_2(p)} \right] &= \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma_0 - i\infty}^{\sigma_0 + i\infty} \frac{e^{-\omega_2(p)|z-\xi|}}{2\omega_2(p)} e^{pt} dp \equiv \Phi_T(t, |z-\xi|), \\
L^{-1} \left[ \frac{e^{-\omega_2(p)(z+\xi)}}{2\omega_2(p)} \right] &\equiv \Phi_T(t, z+\xi).
\end{aligned} \tag{0.54}$$

$$\text{Тут } \varphi_{1,2_i}(v) = \left[ \frac{(\Gamma_{1_i}^2(v) + v^2 \Gamma_{2_i}^2(v))^{1/2} \pm \Gamma_{1_i}^2(v)}{2} \right]^{1/2}, \quad \Gamma_{1_i}(v) = \frac{u^2}{4D_{\text{inter}_i}^2} + \frac{v^2 \beta}{D_{\text{inter}_i}^2 (v^2 + \beta^2 K_i^2)},$$

$$\Gamma_{2_i}(v) = \frac{v^3 + v\beta^2(K_i + 1)K_i}{D_{\text{inter}_i} (v^2 + \beta^2 K_i^2)}, \quad \phi_{1,2}(v) = \left[ \frac{(\Gamma_{T_1}^2(v) + v^2 \Gamma_{T_2}^2(v))^{1/2} \pm \Gamma_{T_1}^2(v)}{2} \right]^{1/2}, \quad \Gamma_{T_1}(v) = \frac{u^2 + 8 \frac{\alpha_h}{R_{\text{column}}}}{4\Lambda^2},$$

$$\Gamma_{T_2}(v) = \frac{Hv}{\Lambda}.$$

Застосовуючи вирази оригіналів (0.51) у формулах (0.47)–(0.49), отримуємо аналітичний розв’язок задачі нульового наближення  $A_{i_0}$ , що описує залежності концентрацій компонентів адсорбату в газовій фазі (міжчастковому просторі), температури та концентрації компонентів адсорбату в частинках нанопористого цеоліту за координатою каталітичного шару та в часі за цикли адсорбції ( $c_{i_0}(t, z)|_{t=0} = 0$ ,  $c_{i_0}(t, z)|_{z=0} = c_{i_{in}}$ ,  $T_0(t, z)|_{z=0} = T_{in}$ ) та десорбції ( $c_{i_0}(t, z)|_{t=0} = c_0^0$ ,  $c_{i_0}(t, z)|_{z=0} = c_{i_{in}}(t)$ ,  $T_0(t, z)|_{z=0} = T_{in}(t)$ ):

$$\begin{aligned}
c_{i_0}(t, z) = & c_{i_{in}}(0) e^{\frac{u}{2D_{interf}} z} \Phi_{c_i}^0(t, z) + \\
& + e^{\frac{u}{2D_{interf}} z} \int_0^t \frac{d}{d\tau} c_{i_{in}}(\tau) \Phi_{c_i}^0(t - \tau, z) d\tau + \\
& + c_{i_0}^0 \frac{K_i}{K_i + 1} \left( 1 + \frac{1}{K_i} e^{-\beta(K_i+1)t} - \frac{K_i + 1}{K_i} e^{\frac{u}{2D_{interf}} z} \Phi_{c_i}^0(t, z) \right) + \\
& + \beta c_{i_0}^0 e^{\frac{u}{2D_{interf}} z} \int_0^t e^{-\beta(K_i+1)(t-s)} \Phi_{c_i}^0(\tau, z) d\tau
\end{aligned} \tag{0.55}$$

$$\begin{aligned}
T_0(t, z) = & T_{in}(0) \Phi_T^0(t, z) + \int_0^t \frac{d}{d\tau} T_{in}(\tau) \Phi_T^0(t - \tau, z) + \\
& + \frac{1}{\Lambda} \int_0^t \int_0^\infty \left[ \begin{aligned} & HT_0^0 \mathcal{H}_T(t - \tau; z, \xi) - \\ & - Q_{ads} \beta \left( \mathcal{H}_T(t - \tau; z, \xi) - \beta K_1 \int_0^{t-\tau} e^{-\beta K_1(t-\tau-s)} \mathcal{H}_T(\tau - s; z, \xi) ds \right) c_1(\tau, \xi) - \\ & - Q_{ads} \beta \left( \mathcal{H}_T(t - \tau; z, \xi) - \beta K_2 \int_0^{t-\tau} e^{-\beta K_2(t-\tau-s)} \mathcal{H}_T(\tau - s; z, \xi) ds \right) c_2(\tau, \xi) \end{aligned} \right] d\xi d\tau
\end{aligned} \tag{0.56}$$

$$a_{i_0}(t, z) = \beta \int_0^t e^{-\beta K_i(t-\tau)} c_{i_0}(\tau, z) d\tau \tag{0.57}$$

Для випадку, коли  $c_{i_n} = const$ , формула (48) матиме вигляд:

$$c_{i_0}(t, z) = c_{i_n} e^{\frac{u_1}{2}z} \Phi_{c_i}^0(t, z) + c_{i_0}^0 \frac{K_i}{K_i + 1} \left( 1 + \frac{1}{K_i} e^{-\beta(K_i+1)t} - \frac{K_i + 1}{K_i} e^{\frac{u_1}{2}z} \Phi_{c_i}^0(t, z) \right) + \beta c_{i_0}^0 e^{\frac{u_1}{2}z} \int_0^t e^{-\beta(K_i+1)(t-\tau)} \Phi_{c_i}^0(\tau, z) ds \quad (0.58)$$

При переході до оригіналу Лапласа у формулі (0.55) обчислення її першої складової здійснювали за допомогою інтеграла Дюамеля, [13].

$$\text{Тут } \mathcal{H}_T(\tau; z, \xi) = e^{-\frac{u_2}{2}(z-\xi)} \left( \Phi_T(\tau, |z-\xi|) - \Phi_T(\tau, z+\xi) \right).$$

### 1.7. Побудова аналітичних розв'язків неоднорідних крайових задач-го наближення $A_{i_n}^*$ , $i = \overline{1, 2}$ , $n = \overline{1, \infty}$

Розв'язки  $c_{i_n}^*(t, z)$ ,  $T_n^*(t, z)$ ,  $a_{i_n}^*(t, z)$  задач  $A_{i_n}^*$  (0.40)–(0.43) будемо методом функцій впливу Коші у вигляді [11, 13]:

$$c_{i_n}^*(p, z) = \int_0^\infty e^{\frac{u_1}{2}(z-\xi)} \left( \frac{e^{-\omega_1(p)|z-\xi|}}{2\omega_1(p)} - \frac{e^{-\omega_1(p)(z+\xi)}}{2\omega_1(p)} \right) \mathcal{F}_{c_{i_n}^*}^*(p, \xi) d\xi \quad (0.59)$$

$$T_n^*(p, z) = \int_0^\infty e^{\frac{u_2}{2}(z-\xi)} \left( \frac{e^{-|z-\xi|\omega_2(p)}}{2\omega_2(p)} - \frac{e^{-(z+\xi)\omega_2(p)}}{2\omega_2(p)} \right) \mathcal{F}_{T_n^*}^*(p, \xi) d\xi \quad (0.60)$$

$$a_{1_n}^*(p, z) = \beta \frac{1}{p + \beta K_1} \left( c_{1_n}^*(p, z) - \sum_{i=0}^{n-1} \left( a_{1_i} \left( a_{1, n-1-i} + \frac{1}{2} a_{2, n-1-i} + \theta T_{n-1-i} \right)^* (p, z) \right) \right) \quad (0.61)$$

$$a_{2_n}^*(p, z) = \beta \frac{1}{p + \beta K_2} \left( c_{2_n}^*(p, z) - \sum_{i=0}^{n-1} \left( a_{2_i} \left( \frac{1}{2} a_{1, n-1-i} + a_{2, n-1-i} + \theta T_{n-1-i} \right)^* (p, z) \right) \right)$$

Підставляючи відповідно значення  $\mathcal{F}_{c_n}^*(p, \xi)$  і  $\mathcal{F}_{T_n}^*(p, \xi)$  в рівняння (0.59), (0.60) і застосовуючи до формул (0.59)–(0.61) інтегральний оператор оберненого перетворення Лапласа  $L^{-1}[\dots]$ , отримуємо формули оберненого переходу для визначення  $n$ -го наближення для розподілів концентрацій компонентів адсорбату у міжчастинковому просторі (газовій фазі)  $c_{i_n}(t, z)$ , та внутрічастинковому просторі  $a_{i_n}(t, z)$  і розподілу температури  $T_{i_n}(t, z)$  в шарі нанопористого цеоліт-катализатора:

$$c_{1_n}(t, z) = \frac{\beta}{D_{inter_1}} \int_0^\infty e^{\frac{u_{1_1}(z-\xi)}{2}} \left( L^{-1} \left[ \frac{e^{-\omega_{1_1}(p)|z-\xi|}}{2\omega_{1_1}(p)} - \frac{e^{-\omega_{1_1}(p)(z+\xi)}}{2\omega_{1_1}(p)} \right]^* \right. \\ \left. * \sum_{i=0}^{n-1} \left( a_{1_i} \left( a_{1,n-1-i} + \frac{1}{2} a_{2,n-1-i} + \theta T_{n-1-i} \right) (\tau, \xi) \right) \right) d\xi - \\ - \frac{\beta}{D_{inter_1}} \beta K_1 \int_0^\infty e^{\frac{u_{1_1}(z-\xi)}{2}} \left( L^{-1} \left[ \frac{1}{p + \beta K_1} \left( \frac{e^{-\omega_{1_1}(p)|z-\xi|}}{2\omega_{1_1}(p)} - \frac{e^{-\omega_{1_1}(p)(z+\xi)}}{2\omega_{1_1}(p)} \right) \right]^* \right. \\ \left. * \sum_{i=0}^{n-1} \left( a_{1_i} \left( a_{1,n-1-i} + \frac{1}{2} a_{2,n-1-i} + \theta T_{n-1-i} \right) (\tau, \xi) \right) \right) d\xi \quad (0.62)$$

$$c_{2_n}(t, z) = \frac{\beta}{D_{inter_2}} \int_0^\infty e^{\frac{u_{1_2}(z-\xi)}{2}} \left( L^{-1} \left[ \frac{e^{-\omega_{1_2}(p)|z-\xi|}}{2\omega_{1_2}(p)} - \frac{e^{-\omega_{1_2}(p)(z+\xi)}}{2\omega_{1_2}(p)} \right]^* \right. \\ \left. * \sum_{i=0}^{n-1} \left( a_{2_i} \left( \frac{1}{2} a_{1,n-1-i} + a_{2,n-1-i} + \theta T_{n-1-i} \right) (\tau, \xi) \right) \right) d\xi - \\ - \frac{\beta}{D_{inter_2}} \beta K_2 \int_0^\infty e^{\frac{u_{1_2}(z-\xi)}{2}} \left( L^{-1} \left[ \frac{1}{p + \beta K_2} \left( \frac{e^{-\omega_{1_2}(p)|z-\xi|}}{2\omega_{1_2}(p)} - \frac{e^{-\omega_{1_2}(p)(z+\xi)}}{2\omega_{1_2}(p)} \right) \right]^* \right. \\ \left. * \sum_{i=0}^{n-1} \left( a_{2_i} \left( \frac{1}{2} a_{1,n-1-i} + a_{2,n-1-i} + \theta T_{n-1-i} \right) (\tau, \xi) \right) \right) d\xi \quad (0.63)$$

$$\begin{aligned}
T_n(t, z) = & \frac{Q_{abs}\beta}{\Lambda} \int_0^{\infty} e^{\frac{u_2}{2}(z-\xi)} \left( L^{-1} \left[ \frac{e^{-|z-\xi|\omega_2(p)}}{2\omega_2(p)} - \frac{e^{-(z+\xi)\omega_2(p)}}{2\omega_2(p)} \right]^* \right. \\
& * \left. \left( \sum_{i=0}^{n-1} \left( a_{1_i} \left( a_{1,n-1-i} + \frac{1}{2} a_{2,n-1-i} + \theta T_{n-1-i} \right) \right) (t, \xi) - c_{1_n}(t, \xi) + \right. \right. \\
& \left. \left. + \sum_{i=0}^{n-1} \left( a_{2_i} \left( \frac{1}{2} a_{1,n-1-i} + a_{2,n-1-i} + \theta T_{n-1-i} \right) \right) (t, \xi) - c_{2_n}(t, \xi) \right) \right) d\xi + \\
& - \frac{Q_{abs}\beta}{\Lambda} \beta K_1 \int_0^{\infty} e^{\frac{u_2}{2}(z-\xi)} \left( L^{-1} \left[ \frac{1}{p + \beta K_1} \left( \frac{e^{-|z-\xi|\omega_2(p)}}{2\omega_2(p)} - \frac{e^{-(z+\xi)\omega_2(p)}}{2\omega_2(p)} \right) \right]^* \right. \\
& * \left. \left( \sum_{i=0}^{n-1} \left( a_{1_i} \left( a_{1,n-1-i} + \frac{1}{2} a_{2,n-1-i} + \theta T_{n-1-i} \right) \right) (t, \xi) - c_{1_n}(t, \xi) \right) \right) d\xi - \\
& - \frac{Q_{abs}\beta}{\Lambda} \beta K_2 \int_0^{\infty} e^{\frac{u_2}{2}(z-\xi)} \left( L^{-1} \left[ \frac{1}{p + \beta K_2} \left( \frac{e^{-|z-\xi|\omega_2(p)}}{2\omega_2(p)} - \frac{e^{-(z+\xi)\omega_2(p)}}{2\omega_2(p)} \right) \right] \right. \\
& * \left. \left( \sum_{i=0}^{n-1} \left( a_{2_i} \left( \frac{1}{2} a_{1,n-1-i} + a_{2,n-1-i} + \theta T_{n-1-i} \right) \right) (t, \xi) - c_{1_n}(t, \xi) \right) \right) d\xi, \tag{0.64}
\end{aligned}$$

$$a_{1_n}(t, z) = \beta L^{-1} \left[ \frac{1}{p + \beta K_1} \right]^* L^{-1} \left[ c_{1_n}^*(p, z) - \sum_{i=0}^{n-1} \left( a_{1_i} \left( \frac{1}{2} a_{2,n-1-i} + \theta T_{n-1-i} \right) \right)^* (p, z) \right] \tag{0.65}$$

$$a_{2_n}(t, z) = \beta L^{-1} \left[ \frac{1}{p + \beta K_2} \right]^* L^{-1} \left[ c_{2_n}^*(p, z) - \sum_{i=0}^{n-1} \left( a_{2_i} \left( \frac{1}{2} a_{1,n-1-i} + a_{2,n-1-i} + \theta T_{n-1-i} \right) \right)^* (p, z) \right] \tag{0.66}$$

У формулах (0.63)–(0.66), використовуючи отримані формули оберненого перетворення Лапласа (0.49), (0.55) для їх компонентів, отримуємо аналітичний розв'язок задачі  $A_{i_n}^*$ ,  $n = \overline{1, \infty}$  для опису часових просторових розподілів  $n$ -го наближення концентрації дифундованих компонент адсорбату в газовій фазі  $c_{i_n}(t, z)$ , температури  $T_n(t, z)$  та концентрації адсорбованих компонент адсорбату в нанопорах частинок  $a_{i_n}(t, z)$  для стадій адсорбції та десорбції [11, 13]:

$$c_{1_n}(t, z) = \frac{\beta}{D_{\text{int}e r_1}} \int_0^\tau \int_0^\infty \left[ \mathcal{H}_{c_1}(t-\tau; z, \xi) - \beta K_1 \int_0^{t-\tau} e^{-\beta K_1(\tau-s)} \mathcal{H}_{c_1}(s; z, \xi) ds \right] \sum_{i=0}^{n-1} a_{1_i} \left( a_{1,n-1-i} + \frac{1}{2} a_{2,n-1-i} + \theta T_{n-1-i} \right) (\tau, \xi) d\xi d\tau \quad (0.67)$$

$$c_{2_n}(t, z) = \frac{\beta}{D_{\text{int}e r_2}} \int_0^\tau \int_0^\infty \left[ \mathcal{H}_{c_2}(t-\tau; z, \xi) - \beta K_2 \int_0^{t-\tau} e^{-\beta K_2(\tau-s)} \mathcal{H}_{c_2}(s; z, \xi) ds \right] \sum_{i=0}^{n-1} a_{2_i} \left( \frac{1}{2} a_{1,n-1-i} + a_{2,n-1-i} + \theta T_{n-1-i} \right) (\tau, \xi) d\xi d\tau \quad (0.68)$$

$$T_n(t, z) = \frac{Q_{\text{ads}} \beta}{\Lambda} \int_0^t \int_0^\infty \left( \begin{aligned} & \left( \mathcal{H}_T(t-\tau; z, \xi) - \beta K_1 \int_0^{t-\tau} e^{-\beta K_1(t-\tau-s)} \mathcal{H}_T(s; z, \xi) ds \right) \\ & \left[ \sum_{i=0}^{n-1} a_{1_i} \left( a_{1,n-1-i} + \frac{1}{2} a_{2,n-1-i} + \theta T_{n-1-i} \right) (\tau, \xi) - c_{1_n}(\tau, \xi) \right] + \\ & \left( \mathcal{H}_T(t-\tau; z, \xi) - \beta K_2 \int_0^{t-\tau} e^{-\beta K_2(t-\tau-s)} \mathcal{H}_T(s; z, \xi) ds \right) \\ & \left[ \sum_{i=0}^{n-1} a_{2_i} \left( \frac{1}{2} a_{1,n-1-i} + a_{2,n-1-i} + \theta T_{n-1-i} \right) (\tau, \xi) - c_{2_n}(\tau, \xi) \right] \end{aligned} \right) d\xi d\tau \quad (0.69)$$

$$a_{1_n}(t, z) = \beta \int_0^t e^{-\beta K_1(t-\tau)} \left( c_{1_n}(\tau, z) - \sum_{i=0}^{n-1} a_{1_i} \left( a_{1,n-1-i} + \frac{1}{2} a_{2,n-1-i} + \theta T_{n-1-i} \right) (\tau, z) \right) d\tau \quad (0.70)$$

$$a_{2_n}(t, z) = \beta \int_0^t e^{-\beta K_2(t-\tau)} \left( c_{2_n}(\tau, z) - \sum_{i=0}^{n-1} a_{2_i} \left( \frac{1}{2} a_{1,n-1-i} + a_{2,n-1-i} + \theta T_{n-1-i} \right) (\tau, z) \right) d\tau \quad (0.71)$$

$$\text{Тут } \mathcal{H}_c(\tau; z, \xi) = e^{-\frac{u_1}{2}(z-\xi)} \left( \Phi_c(\tau, |z-\xi|) - \Phi_c(\tau, z+\xi) \right).$$

Для першого наближення розв'язку нелінійної крайової задачі (0.7)–(0.14) формули (0.68)–(0.70) матимуть вигляд:

$$c_1(t, z) = \frac{\beta}{D_{inter_1}} \int_0^\tau \int_0^\infty \left[ \mathcal{H}_{c_1}(t-\tau; z, \xi) - \beta K_1 \int_0^{t-\tau} e^{-\beta K_1(\tau-s)} \mathcal{H}_{c_1}(s; z, \xi) ds \right] a_{1_0}(\tau, \xi) \left( a_{1_0}(\tau, z) + \frac{1}{2} a_{2_0}(\tau, z) + \theta T_0(\tau, z) \right) d\xi d\tau \quad (0.72)$$

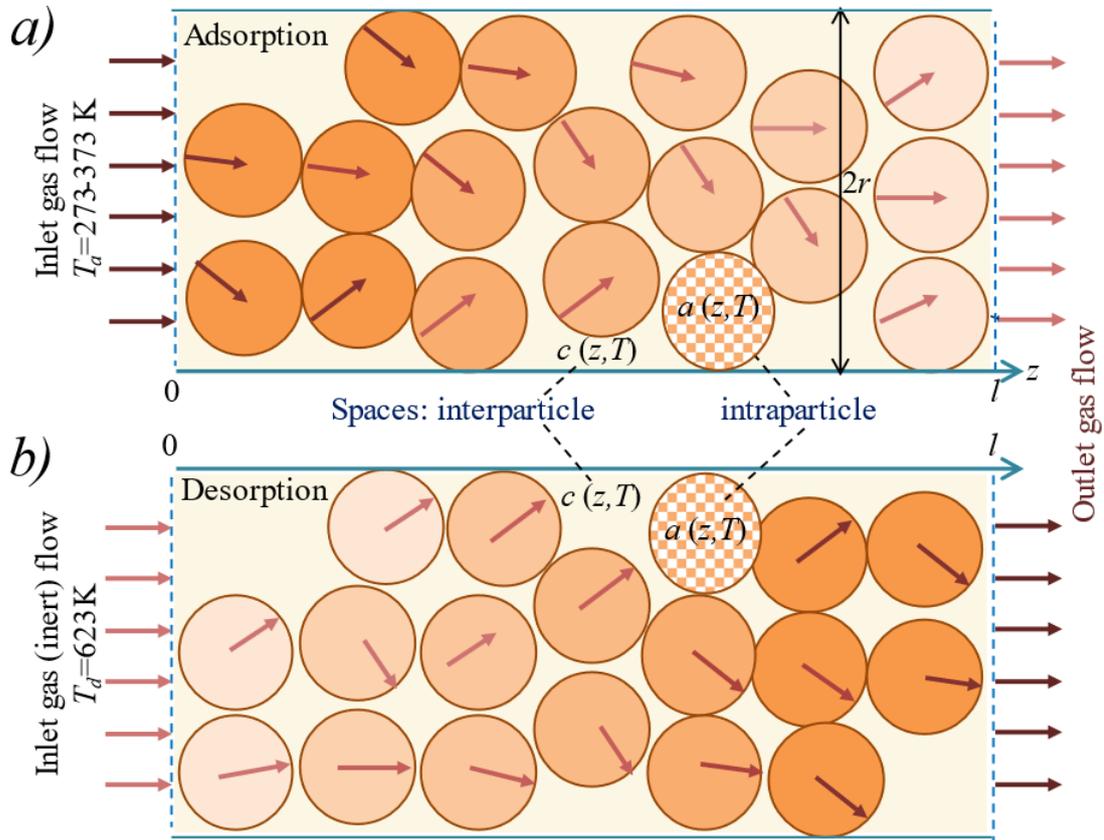
$$c_2(t, z) = \frac{\beta}{D_{inter_2}} \int_0^\tau \int_0^\infty \left[ \mathcal{H}_{c_2}(t-\tau; z, \xi) - \beta K_2 \int_0^{t-\tau} e^{-\beta K_2(\tau-s)} \mathcal{H}_{c_2}(s; z, \xi) ds \right] a_{2_0}(\tau, \xi) \left( \frac{1}{2} a_{1_0}(\tau, z) + a_{2_0}(\tau, z) + \theta T_0(\tau, z) \right) d\xi d\tau \quad (0.73)$$

$$a_1(t, z) = \beta \int_0^t e^{-\beta K_1(t-\tau)} \left( c_1(\tau, z) - a_{1_0}(\tau, z) \left( a_{1_0}(\tau, z) + \frac{1}{2} a_{2_0}(\tau, z) + \theta T_0(\tau, z) \right) \right) d\tau \quad (0.74)$$

**Теорема 1** (про розв'язність лінеаризованої системи крайових задач). Якщо задані і шукані функції крайових задач  $A_0, A_n, n = \overline{1, \infty}$  є оригіналами за Лапласом за часовою змінною  $t$  і виконуються умови однозначної розв'язності крайових задач у зображеннях за Лапласом  $A_0^*, A_n^*, n = \overline{1, \infty}$ , то розв'язки системи крайових задач  $A_0, A_n, n = \overline{1, \infty}$  існують, є єдиними та визначаються відповідно формулами (0.55)–(0.57) і (0.68)–(0.71), які є складовими розв'язку вихідної нелінійної крайової задачі (0.7)–(0.14).

### 1.8. Побудова аналітичного розв'язку однокомпонентної моделі нестационарної адсорбції та десорбції

Схематизація протікання процесу однокомпонентної нестационарної адсорбції та десорбції подана на Рисунку 1.1.



**Рисунок 1.1** Схематизація процесів однокомпонентної адсорбції/десорбції

На основі розвинутої вище методології побудови аналітичного розв'язку моделі компетитивної нестационарної адсорбції/десорбції можна отримати розв'язок для моделі процесу однокомпонентної моделі нестационарної адсорбції та десорбції (Рисунок 1.1), поданої у вигляді

$$\frac{\partial c(t, z)}{\partial t} + \frac{\partial a(t, z)}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial z} = D_{inter} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}, \quad (0.75)$$

$$-H \frac{\partial T(t, z)}{\partial t} - u h_g \frac{\partial T}{\partial z} - Q_{ads} \frac{\partial a}{\partial t} - \frac{2\alpha_h}{R_{column}} T + \Lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0 \quad (0.76)$$

$$\frac{\partial a}{\partial z} = \beta \left( c - \frac{1}{b_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)} \frac{a}{a_{full} - a} \right) \quad (0.77)$$

Початкові умови:

а) адсорбція:

$$c(t, z)|_{t=0} = 0$$

$$T(t, z)|_{t=0} = T_0^0$$

б) десорбція:

$$c(t, z)|_{t=0} = c_0^0 \quad (0.78)$$

$$T(t, z)|_{t=0} = T_0^0 \quad (0.79)$$

Крайові умови:

а) адсорбція:

$$\frac{\partial}{\partial z} c(t, z)|_{z=\infty} = 0$$

$$T(t, z)|_{z=0} = T_{in}, \quad \frac{\partial}{\partial z} T(t, z)|_{z=\infty} = 0$$

$$c(t, z)|_{z=0} = c_{in}$$

б) десорбція:

$$\frac{\partial}{\partial z} c(t, z)|_{z=\infty} = 0 \quad (0.80)$$

$$T(t, z)|_{z=0} = T_{in}, \quad \frac{\partial}{\partial z} T(t, z)|_{z=\infty} = 0 \quad (0.81)$$

$$c(t, z)|_{z=0} = c_{in}(t) \quad (0.82)$$

Після розпаралелення задачі (0.75)–(0.82) одержуємо такі системи задач:

**Задача  $A_0$**  (нульове наближення з початковими та крайовими умовами вихідної нелінійної задачі): знайти розв'язок в області  $D = \{(t, z): t > 0, z \in (0, \infty)\}$  такої системи рівнянь у частинних похідних:

$$\frac{\partial c_0(t, z)}{\partial t} + \frac{\partial a_0(t, z)}{\partial t} + u \frac{\partial c_0}{\partial z} = D_{inter} \frac{\partial^2 c_0}{\partial z^2}, \quad (0.83)$$

$$-H \frac{\partial T_0(t, z)}{\partial t} - u h_g \frac{\partial T_0}{\partial z} - Q_{ads} \frac{\partial a_0}{\partial t} - \frac{2\alpha_h}{R_{column}} T_0 + \Lambda \frac{\partial^2 T_0}{\partial z^2} = 0 \quad (0.84)$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \beta(c_0 - \gamma a_0) \quad (0.85)$$

Початкові умови:

а) адсорбція:

$$c_0(t, z)|_{t=0} = c_{in}$$

$$T_0(t, z)|_{t=0} = T_0^0$$

б) десорбція:

$$c_0(t, z)|_{t=0} = c_0^0 \quad (0.86)$$

$$T_0(t, z)|_{t=0} = T_0^0 \quad (0.87)$$

Крайові умови:

а) адсорбція:

$$c(t, z)|_{z=0} = c_{in}$$

$$T_0(t, z)|_{t=0} = T_0^0$$

$$\frac{\partial}{\partial z} c_0(t, z)|_{z=\infty} = 0$$

$$T_0(t, z)|_{z=0} = T_{in}, \quad \frac{\partial}{\partial z} T_0(t, z)|_{z=\infty} = 0 \quad T(t, z)|_{z=0} = T_{in}(t), \quad \frac{\partial}{\partial z} T_0(t, z)|_{z=\infty} = 0 \quad (0.91)$$

б) десорбція:

$$c_0(t, z)|_{z=0} = c_{in}(t) \quad (0.88)$$

$$T_0(t, z)|_{t=0} = T_0^0 \quad (0.89)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} c_0(t, z)|_{z=\infty} = 0 \quad (0.90)$$

**Задача**  $A_n; n = \overline{1, \infty}$  (n-го наближення з нульовими початковими та крайовими умовами): побудувати в області  $D$  обмежений розв'язок системи рівнянь

$$\frac{\partial c_n(t, z)}{\partial t} + \frac{\partial a_n(t, z)}{\partial t} + u \frac{\partial c_n}{\partial z} = D_{inter} \frac{\partial^2 c_n}{\partial z^2}, \quad (0.92)$$

$$-H \frac{\partial T_n(t, z)}{\partial t} - u h_s \frac{\partial T_n}{\partial z} - Q_{ads} \frac{\partial a_n}{\partial t} - \frac{2\alpha_h}{R_{column}} T_n + \Lambda \frac{\partial^2 T_n}{\partial z^2} = 0 \quad (0.93)$$

$$\frac{\partial a_n}{\partial t} = \beta \left( c_n - \gamma a_n - \sum_{i=0}^{n-1} \left( a_i(t, z) \left( a_{n-1-i}(t, z) - \frac{R}{\Delta H} T_{n-1-i}(t, z) \right) \right) \right), \quad (0.94)$$

**Задача  $A_0^*$ :** побудувати в області  $D^* = \{z \in (0, \infty)\}$  обмежений розв'язок системи рівнянь

$$\frac{\partial^2 c_0^*(p, z)}{\partial z^2} - u_1 \frac{\partial c_0^*}{\partial z} - q_1^2(p) c_0^* = -\mathcal{F}_{c_0}(p), \quad (0.95)$$

$$\frac{\partial^2 T_0^*}{\partial z^2} - u_2 \frac{\partial T_0^*}{\partial z} - q_2^2(p) T_0^* = -\mathcal{F}_{T_0}^*(p), \quad (0.96)$$

$$a_0^*(p, z) = \beta \frac{1}{p + \beta\gamma} c_0^*(p, z) \quad (0.97)$$

Крайові умови:

а) адсорбція:

б) десорбція:

$$c_0^*(p, z)|_{z=0} = c_{in}^*(p) \quad \frac{\partial}{\partial z} c_0^*(p, z)|_{z=\infty} = 0 \quad (0.98)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} c_0^*(p, z)|_{z=\infty} = 0 \quad c_0^*(p, z)|_{z=0} = \frac{1}{p} c_{in} \quad (0.99)$$

$$T_0^*(p, z)|_{z=0} = \frac{1}{p} T_{in}, \quad \frac{\partial}{\partial z} T_0^*(p, z)|_{z=\infty} = 0 \quad \frac{\partial}{\partial z} T_0^*(p, z)|_{z=\infty} = 0 \quad T_0^*(p, z)|_{z=0} = T_{in}^*(p) \quad (0.100)$$

**Задача  $A_n^*$ ;  $n = \overline{1, \infty}$ :** побудувати в області  $D^* = \{z \in (0, \infty)\}$  обмежений розв'язок системи рівнянь

$$\frac{\partial^2 c_n^*(p, z)}{\partial z^2} - u_1 \frac{\partial c_0^*}{\partial z} - q_1^2(p) T_n^* = -\mathcal{F}_{T_n}(p, z), \quad (0.101)$$

$$\frac{\partial^2 T_n^*}{\partial z^2} - u_2 \frac{\partial T_n^*}{\partial z} - q_2^2(p) T_n^* = -\mathcal{F}_{T_n}(p, z), \quad (0.102)$$

$$a_n^*(p, z) = \beta \frac{1}{p + \beta\gamma} \left( c_n^* - \left( \sum_{i=0}^{n-1} a_i a_{n-1-i} \right) (p, z) \right), \quad (0.103)$$

$$\text{де } u_1 = \frac{u}{D_{\text{inter}}}, \quad q_1^2(p) = \frac{p(p + \beta(\gamma + 1))}{D_{\text{inter}}(p + \beta\gamma)}, \quad q_2^2(p) = \frac{1}{\Lambda} \left( Hp + \frac{2\alpha_h}{R_{\text{column}}} \right),$$

$$\mathcal{F}_{c_0}^* = \frac{c_0^0}{D_{\text{inter}}}, \quad \mathcal{F}_{T_0}^*(p, z) = \frac{1}{\Lambda} \left( HT_0 - \beta Q_{\text{ads}} \left( 1 - \frac{\beta\gamma}{p + \beta\gamma} \right) c_0^*(p, z) \right) \quad (0.104)$$

$$\mathcal{F}_{c_n}^*(p, z) = \frac{\beta}{D_{\text{inter}}} \left( 1 - \frac{\beta\gamma}{p + \beta\gamma} \right) \left( \sum_{i=0}^{n-1} a_i \left( a_{n-1-i} - \frac{R}{\Delta H} T_{n-1-i} \right) \right)^* (p, z) \quad (0.105)$$

$$\mathcal{F}_{T_n}^*(p, z) = -\frac{\beta Q_{\text{ads}}}{\Lambda} \left( 1 - \frac{\beta\gamma}{p + \beta\gamma} \right) \left( c_n^*(p, z) - \left( \sum_{i=0}^n a_i \left( a_{n-1-i} - \frac{R}{\Delta H} T_{n-1-i} \right) \right)^* (p, z) \right) \quad (0.106)$$

$$c^*(p, z) = \int_0^{\infty} c(t, z) e^{-pt} dt \equiv L[c], \quad a^*(p, Z) = \int_0^{\infty} a(t, z) e^{-pt} dt \equiv L[a], \quad (0.107)$$

$$T^*(p, z) = \int_0^{\infty} T(t, z) e^{-pt} dt \equiv L[T]$$

*Розв'язок неоднорідної крайової задачі  $A_0$ . Розв'язок неоднорідної крайової задачі  $A_0$  з урахуванням (0.104) (побудований методом Коші) [10, 13]:*

$$c_0^*(p, z) = (pc_{in}^*(p))e^{\frac{u_1}{2}z} \frac{e^{-\omega_1(p)z}}{p} + c_0^* \frac{\gamma}{\gamma+1} \left( \frac{1}{p} + \frac{1}{p+\beta(\gamma+1)} - \frac{\gamma+1}{\gamma} e^{\frac{u_1}{2}z} \frac{e^{-\omega_1(p)z}}{p} \right) + c_0^0 \frac{\beta}{p+\beta(\gamma+1)} \frac{e^{-\omega_1(p)z}}{p} e^{\frac{u_1}{2}z} \quad (0.108)$$

$$T_0^*(p, z) = pT_{in}^* \frac{e^{\left(\frac{u_2}{2}-\omega_2(p)\right)z}}{p} \int_0^\infty e^{\frac{u_2}{2}(z-\xi)} \left( \frac{e^{-\omega_2(p)(z-\xi)}}{2\omega_2(p)} - \frac{e^{-\omega_2(p)(z+\xi)}}{2\omega_2(p)} \right) \mathcal{F}_{T_0}^*(p, z, \xi) d\xi \quad (0.109)$$

$$\text{де } \omega_1(p) = \left( \frac{u_1^2}{4} + q_1^2(p) \right)^{1/2}, \quad \omega_2(p) = \left( \frac{u_2^2}{4} + q_2^2(p) \right)^{1/2}, \quad \text{Re}\omega_1 > 0, \text{Re}\omega_2 > 0.$$

Застосовуючи інтегральний оператор оберненого перетворення

$$\text{Лапласа } L^{-1} \left[ \dots^*(p, z) \right] = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma_0 - i\infty}^{\sigma_0 + i\infty} \dots^*(p, z) e^{pt} \quad \text{до формул(0.108), (0.109),}$$

отримуємо на основі [14, 18] їхні оригінали, що формують аналітичний розв'язок задачі  $A_0$  нульового наближення: залежність концентрації адсорбтиву в газовій фазі, температури та концентрації адсорбату в нанопорах вздовж координати шару середовища та в часі для циклів адсорбції та десорбції

$$c_0(t, z) = c_{in}(0) e^{\frac{u}{2D_{inter}}z} \Phi_c^0(t, z) + e^{\frac{u}{2D_{inter}}z} \int_0^\infty \frac{d}{d\tau} c_{in}(\tau) \Phi_c^0(t-\tau, z) d\tau + c_0^0 \frac{\gamma}{1+\gamma} \left( 1 + \frac{1}{\gamma} e^{-\beta(\gamma+1)t} - \frac{\gamma+1}{\gamma} e^{\frac{u}{2D_{inter}}z} \Phi_c^0(t, z) \right) + \beta c_0^0 e^{\frac{u}{2D_{inter}}z} \int_0^t e^{-\beta(\gamma+1)(t-s)} \Phi_c^0(t-s, z) ds \quad (0.110)$$

$$T_0(t, z) = T_{in}(0)\Phi_T^0(t, z) + \int_0^t \Phi_T^0(t - \tau, z) \frac{d}{dt} +$$

$$+ \frac{1}{\Lambda} \int_0^t \int_0^\infty \left( HT_0^0 \mathcal{H}_T(t - \tau, z, \xi) - \right. \quad (0.111)$$

$$\left. - \beta Q_{ads} \left( \mathcal{H}_T \int_0^{t-\tau} \beta \gamma(\tau - s, z, \xi) e^{-\beta \gamma(\tau - s)} ds \right) c_0(\tau, \xi) \right) d\xi d\tau$$

$$a_0(t, z) = \beta \int_0^t e^{-\gamma \beta(t - \tau)} c_0(\tau)(t, z) d\tau + \quad (0.112)$$

Під час переходу до оригіналів за Лапласом у формулах (0.110), (0.111) перетворення першої компоненти здійснюється з використанням інтеграла Дюамеля [12].

Розв'язок неоднорідної крайової задачі  $A_n; n = \overline{1, \infty}$ . Розв'язки задач  $A_n^*; n = \overline{1, \infty}$  є функціями [13]:

$$c_n^*(p, z) = \int_0^\infty e^{\frac{u_1}{2}(z - \xi)} \left( \frac{e^{-\omega_1(p)(z - \xi)}}{2\omega_2(p)} - \frac{e^{-\omega_1(p)(z + \xi)}}{2\omega_2(p)} \right) \mathcal{F}_{c_n}^*(p, \xi) d\xi, \quad (0.113)$$

$$T_n^*(p, z) = \int_0^\infty e^{\frac{u_2}{2}(z - \xi)} \left( \frac{e^{-|z - \xi|\omega_1(p)}}{2\omega_2(p)} - \frac{e^{-|z + \xi|\omega_1(p)}}{2\omega_2(p)} \right) \mathcal{F}_{T_n}^*(p, \xi) d\xi, \quad (0.114)$$

$$a_n^*(p, z) = \frac{\beta \gamma}{p + \gamma \beta} \left[ c_n^*(p, z) - \left( \sum_{i=0}^{n-1} a_i \left( a_{n-1-i} - \frac{R}{\Delta H} T_{n-1-i} \right) \right) (p, z) \right] \quad (0.115)$$

У результаті підстановки значень  $\mathcal{F}_{c_n}^*(p, \xi)$  і  $\mathcal{F}_{T_n}^*(p, \xi)$  відповідно в рівняння (0.113), (0.114) і застосування інтегрального оператора оберненого перетворення Лапласа до формул (0.113)–(0.115), отримаємо на основі [14, 18, 20] їхні оригінали, які формують аналітичний розв'язок задачі  $A_n; n = \overline{1, \infty}$ , що

описує часово-просторові розподіли  $n$ -го наближення концентрацій адсорбтиву у газовій фазі, температури та адсорбції (концентрація адсорбату в нанопорах):

$$c_n(t, z) = \frac{\beta}{D_{inter}} \int_0^t \int_0^\infty \left[ \mathcal{H}_\tau(t - \tau; z, \xi) - \beta\gamma \int_0^{t-\tau} e^{-\beta\gamma(\tau-s)} \mathcal{H}_c(s; z, \xi) ds \right] \left( \sum_{i=0}^{n-1} a_i \left( a_{n-1-i} - \frac{R}{\Delta H} T_{n-1-i} \right) \right) (\tau, \xi) d\xi d\tau \quad (0.116)$$

$$T_n(t, z) = \frac{\beta Q_{ads}}{\Lambda} \int_0^t \int_0^\infty \left( \mathcal{H}_T(t - \tau, z, \xi) - \beta\gamma \int_0^{t-\tau} \mathcal{H}_T(\tau - s, z, \xi) e^{-\beta\gamma(t-\tau-s)} ds \right) \left( \sum_{i=0}^{n-1} a_i \left( a_{n-1-i} - \frac{R}{\Delta H} T_{n-1-i} \right) \right) (\tau, \xi) - c_0(\tau, \xi) d\xi d\tau \quad (0.117)$$

$$a_n(p, z) = \beta \int_0^t e^{-\beta\gamma(t-\tau)} \left( c_n(\tau, z) - \sum_{i=0}^{n-1} a_i \left( a_{n-1-i} - \frac{R}{\Delta H} T_{n-1-i} \right) (\tau, z) \right) d\tau \quad (0.118)$$

Тут

$$\Phi_c^0(t, z) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty e^{-\phi_1(\nu)z} \frac{\sin(\nu t - z\phi_2(\nu)^2)}{\nu} d\nu + e^{-\frac{u}{2D_{inter}}z} \quad (0.119)$$

$$\Phi_c(t, z) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \frac{\phi_1(\nu) \cos(\nu t - \phi_2(\nu)z) + \phi_2(\nu) \sin(\nu t - \phi_2(\nu)z)}{(\Gamma_1^2(\nu) + \nu^2 \Gamma_2^2(\nu))^{1/2}} d\nu \quad (0.120)$$

$$\Phi_T^0(t, z) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty e^{-\phi_1(\nu)z} \frac{\sin(\nu t - z\phi_2(\nu)^2)}{\nu} d\nu + e^{-\frac{u}{2D_{inter}}z} \quad (0.121)$$

$$\Phi_T(t, z) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \frac{\phi_1(\nu) \cos(\nu t - \phi_2(\nu) z) + \phi_2(\nu) \sin(\nu t - \phi_2(\nu) z)}{(\Gamma_{T_1}^2(\nu) + \nu^2 \Gamma_{T_2}^2(\nu))^{1/2}} d\nu \quad (0.122)$$

$$\mathcal{H}_T(\tau; z, \xi) = e^{\frac{u_2}{2}(z-\xi)} \left( \Phi_T(\tau, |z - \xi|) - \Phi_T(\tau, |z + \xi|) \right), \quad (0.123)$$

$$\mathcal{H}_c(\tau; z, \xi) = e^{\frac{u_1}{2}(z-\xi)} \left( \Phi_c(\tau, |z - \xi|) - \Phi_c(\tau, |z + \xi|) \right), \quad (0.124)$$

$$\phi_{1,2}(\nu) = \left[ \frac{(\Gamma_1^2(\nu) + \nu^2 \Gamma_2^2(\nu))^{1/2} \pm \Gamma_1^2(\nu)}{2} \right]^{1/2} \quad (0.125)$$

$$\Gamma_1(\nu) = \frac{u^2}{4D_{inter}^2} + \frac{\nu^2 \beta}{D_{inter}^2 (\nu^2 + \beta^2 \gamma^2)}, \quad (0.126)$$

$$\Gamma_2(\nu) = \frac{\nu^3 + \nu \beta^2 (\gamma + 1) \gamma}{D_{inter} (\nu^2 + \beta^2 \gamma^2)}, \quad (0.127)$$

$$\phi_{1,2}(\nu) = \left[ \frac{(\Gamma_{T_1}^2(\nu) + \nu^2 \Gamma_{T_2}^2(\nu))^{1/2} \pm \Gamma_{T_1}^2(\nu)}{2} \right]^{1/2}, \quad (0.128)$$

$$\Gamma_{T_1}(\nu) = \frac{u^2 + 4\Lambda X^2}{4\Lambda^2}, \quad (0.129)$$

$$\Gamma_{T_2}(\nu) = \frac{H\nu}{\Lambda}. \quad (0.130)$$

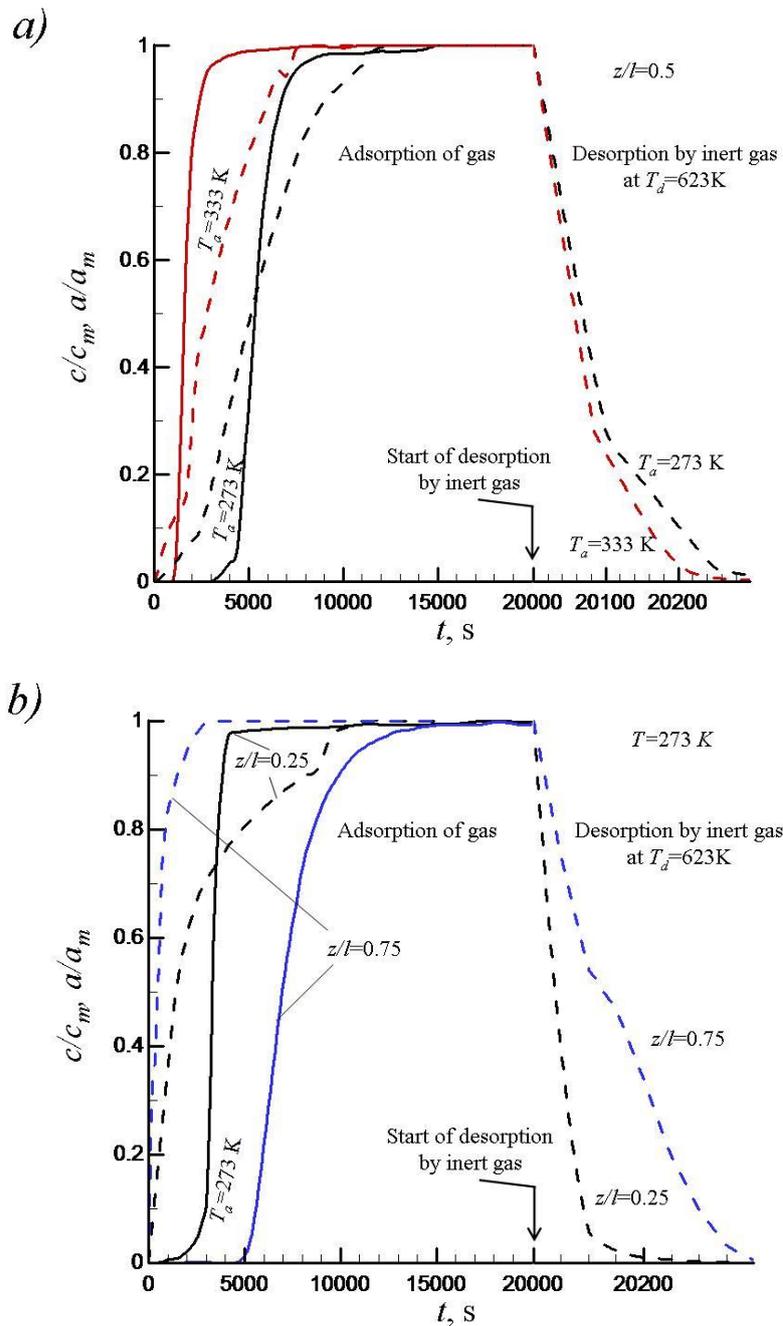
## 1.9. Комп'ютерне моделювання та аналіз

Для демонстрації застосовності запропонованого підходу були проведені чисельні розрахунки кінетики адсорбції/десорбції з використанням кінцевих

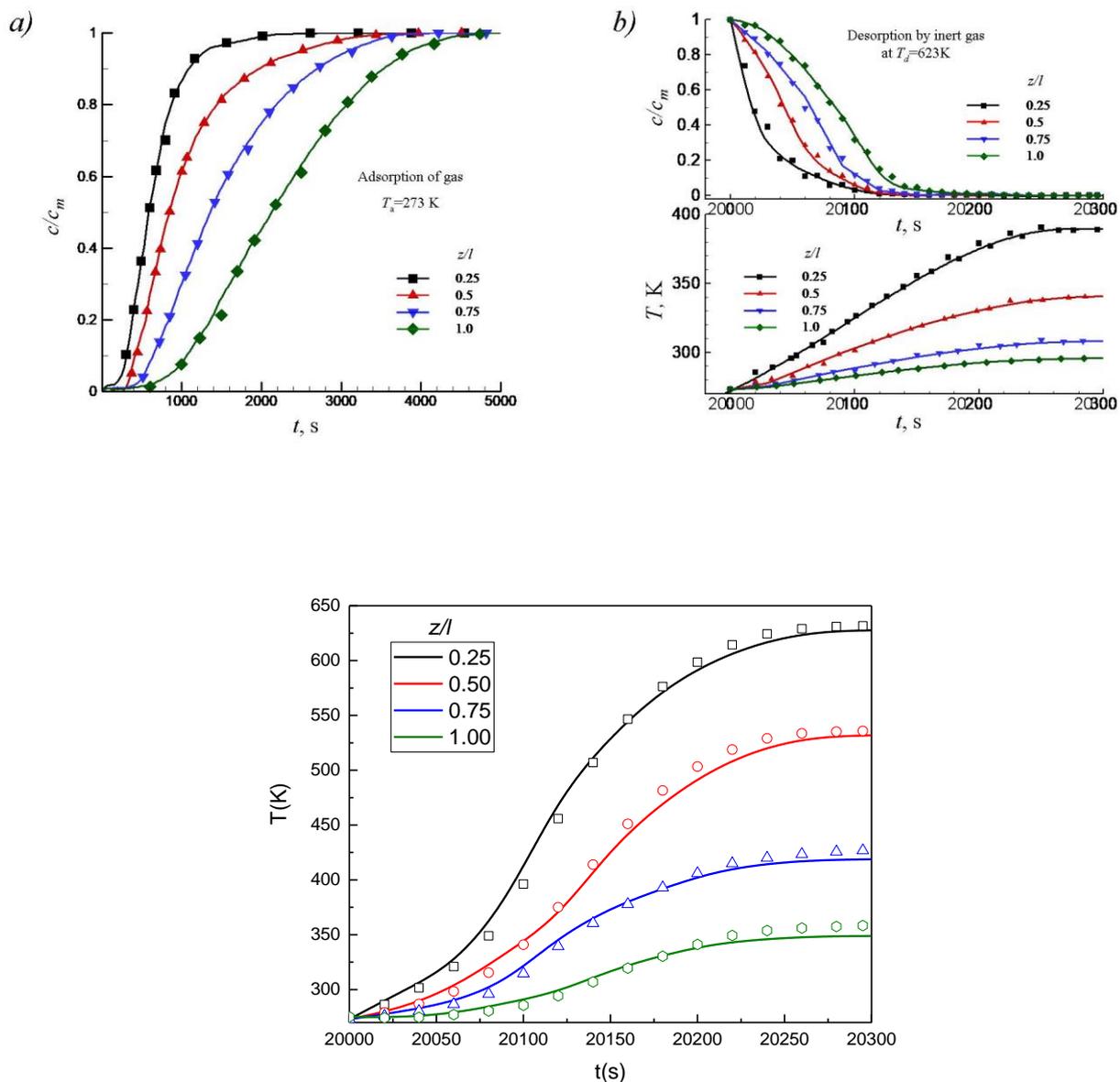
формул аналітичних розв'язків рівняння (0.110)–(0.112), –(0.118). В основних розрахунках використовувалися наступні значення параметрів:  $Q_{ads}=2800$  кДж/кг,  $\Lambda=0,14$  Дж/(м<sup>2</sup>·К·с),  $h_g=1,2$  кДж/кг·К,  $h_t = 0,96$  кДж/кг·К,  $\rho=650$  кг/м<sup>3</sup>,  $\alpha_h = 5,56$  Дж/(м<sup>2</sup> К·с),  $D_{inter} = 5, 0, 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с,  $\beta=0,95$  с<sup>-1</sup> [3, 5, 9]. Колона була відкрита з обох кінців і мала довжину  $l=1$  м і радіус  $R_{column}=0,2$  м. У розрахунках адсорбції концентрація газу на вході була зафіксована на рівні 100 ppmv, а температури газового потоку були в інтервалі  $T_a=273-373$  К. Після адсорбції проводили десорбцію потоком інертного газу через колону при температурі  $T_d=623$  К і тиску 3 бар (характерні для аргону значення). В усіх розрахунках швидкість потоку газу в адсорбції/десорбцію було зафіксовано на рівні 0,2 м/с [9]. Кількість наближень у розв'язках бралось  $n=10$ . Це забезпечувало точність розрахунків концентрації порядку  $10^{-6}$ , що контролювалося перевіркою поведінки значень  $\delta_c = |c_n(t, z) - c_{n-1}(t, z)| / c_n(t, z)$  (міжчастинковий простір) і  $\delta_a = |a_n(t, z) - a_{n-1}(t, z)| / a_n(t, z)$  (внутрішньочастинковий простір).

Використовуючи рівняння (0.110), (0.112), (0.116), (0.118) концентрації адсорбату в міжчастинковому ( $c(t, z)$ ) і внутрішньочастинковому ( $a(t, z)$ ) просторах були розраховані як функція часу  $t$  для різного відносного положення всередині колонці ( $z/l$ ) і температурами вхідного газу  $T_a = 273$  К, 333 К, 353 К і 373 К. Припускали, що після адсорбції газу при  $t < 20000$  с слідує десорбція інертним газом при  $T_d = 623$  К ( $t \geq 20000$  с). Оцінені максимальні рівноважні концентрації у внутрішньочастинковому просторі зменшуються зі збільшенням температури. Вони становили  $a_m = 1499,0$  ppmv (273 К),  $a_m = 1292,5$  ppmv (333 К),  $a_m = 498,0$  ppmv (353 К) і  $a_m = 45,2$  ppmv (373 К).

На Рисунку 1.2 наведено приклади впливу двох параметрів  $z/l$  і  $T_a$  на концентрації адсорбату в міжчастковому просторі  $c(z, t)/c_m$  (суцільні лінії) та у внутрішньочастинковому просторі  $a(z, t)/a_m$  (штрихові лінії). Дані представлені для двох різних температур  $T_a = 273$  і 333 К при фіксованому положенні всередині колони  $z/l = 0,5$  (Рисунок 1.2 а) і для двох різних  $z/l = 0,25$  і 0,75 при фіксованій температурі  $T_a = 273$  К (Рисунок 1.2 б).



**Рисунок 1.2** Приклади часових залежностей нормованих концентрацій у міжчастинковому просторі  $c(z, t)/c_m$  (суцільні лінії) та у внутрішньочастинковому просторі  $a(z, t)/a_m$  (штрихові лінії) для двох різних температур вхідного газу  $T_a=273$  і  $333$  К при фіксованому положенні всередині колони  $z/l=0,5$  (а) і для двох різних положень  $z/l = 0,25$  і  $0,75$  при фіксованій температурі  $T_a= 273$ К (б). Після адсорбції газу при  $t < 20000$  с слідувала десорбція в потоці інертного газу (наприклад, аргону) при вищій температурі  $T_d=623$  К при  $t \geq 20000$  с. Тут  $l$  – довжина колони



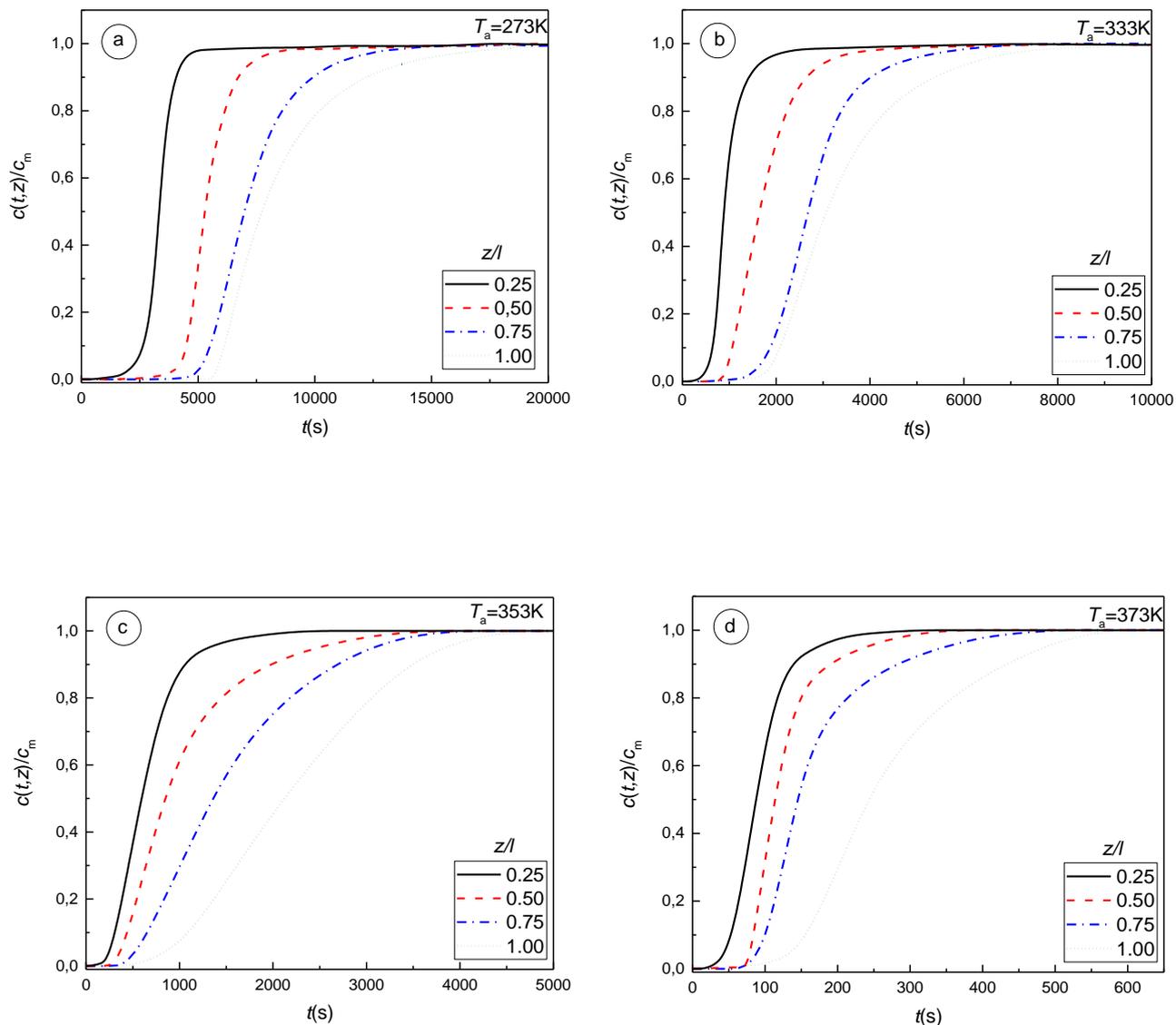
**Рисунок 1.3** Приклади часових залежностей нормованих концентраційу міжчастинковому просторі,  $c(z, t)/c_m$ , для процедур адсорбції ( $t < 20000$ ) (a) та десорбції ( $t \geq 20000s$ ) (b). Еволюції температур газу всередині колони,  $T_d$ , під час процедури десорбції також представлені (b). Адсорбцію проводили при  $T_a = 273 K$ . Дані представлені для позицій всередині колонки  $z/l$ . Суцільні лінії відповідають даним, отриманим із застосуванням декомпозиційної моделі  $A_n$ , представленої аналітичними розв'язками (0.110)–(0.112), (0.116)–(0.118) як криві з символами представляють чисельні розв'язки, отримані методом скінченних різниць для для моделі (0.75)–(0.82)

Для перевірки точності моделі та застосованого підходу також було проведено порівняння розв'язків, отриманих чисельно та аналітичних залежностей на основі (0.110)–(0.112), (0.116)–(0.118). Представлені розрахунки були виконані для температури газу на вході  $T_a = 273$  К і різних положень всередині колони  $z/l = 0,25, 0,5, 0,75$  і  $1$ . Що стосується даних, представлених на рис. 4, адсорбція газу для  $t < 20000$  с супроводжувалася десорбцією при  $T_d = 623$  К протягом  $t \geq 20000$  с. На Рисунку 1.3 наведені приклади часових залежностей нормованих концентрацій у міжчастинковому просторі,  $c(z, t)/c_m$ , під час процедур адсорбції (а) та десорбції (б).

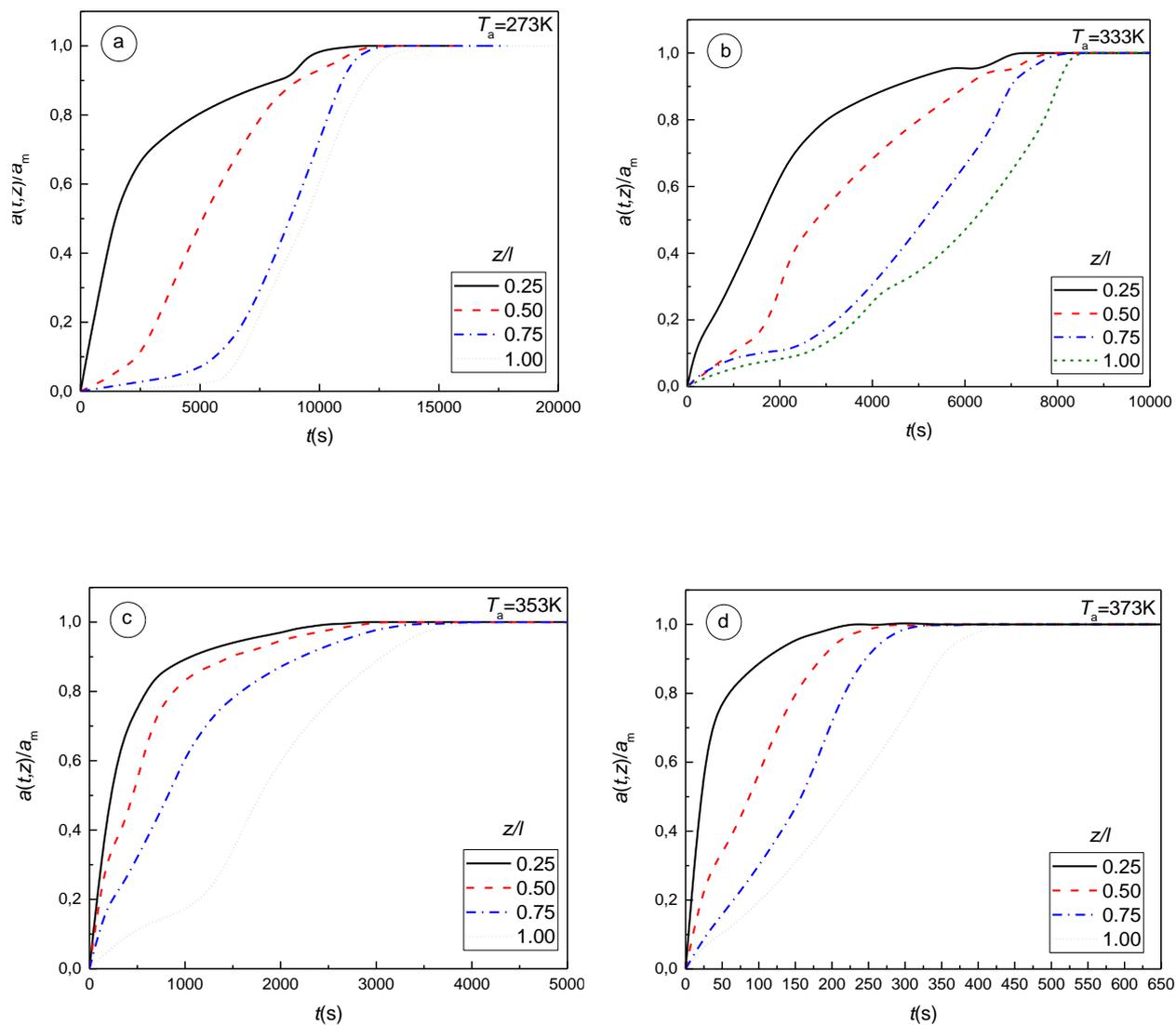
Еволюції температур газу всередині колони  $T$ , під час стадії десорбції також представлені на Рисунку 1.3 б. Суцільні лінії були отримані із застосуванням декомпозиційної моделі  $A_n$ , представленої аналітичними розв'язками (0.97)–(0.98), а символи були отримані з прямого чисельного рішення для моделі, представленої рівняннями (0.76). Отримані дані свідчать про відповідну відповідність аналітичних розв'язків температурної залежностей, представлених рівняннями (0.111)–(0.117) та кривими зі символами, отриманими чисельним методом скінченних різниць аналогічно як і для концентраційних залежностей.

Приклади деяких розрахунків поведінки адсорбції/десорбції  $c(z, t)/c_m$  і  $a(z, t)/a_m$  при різних температурах і різних значеннях  $Q_{ads}$  представлені нижче.

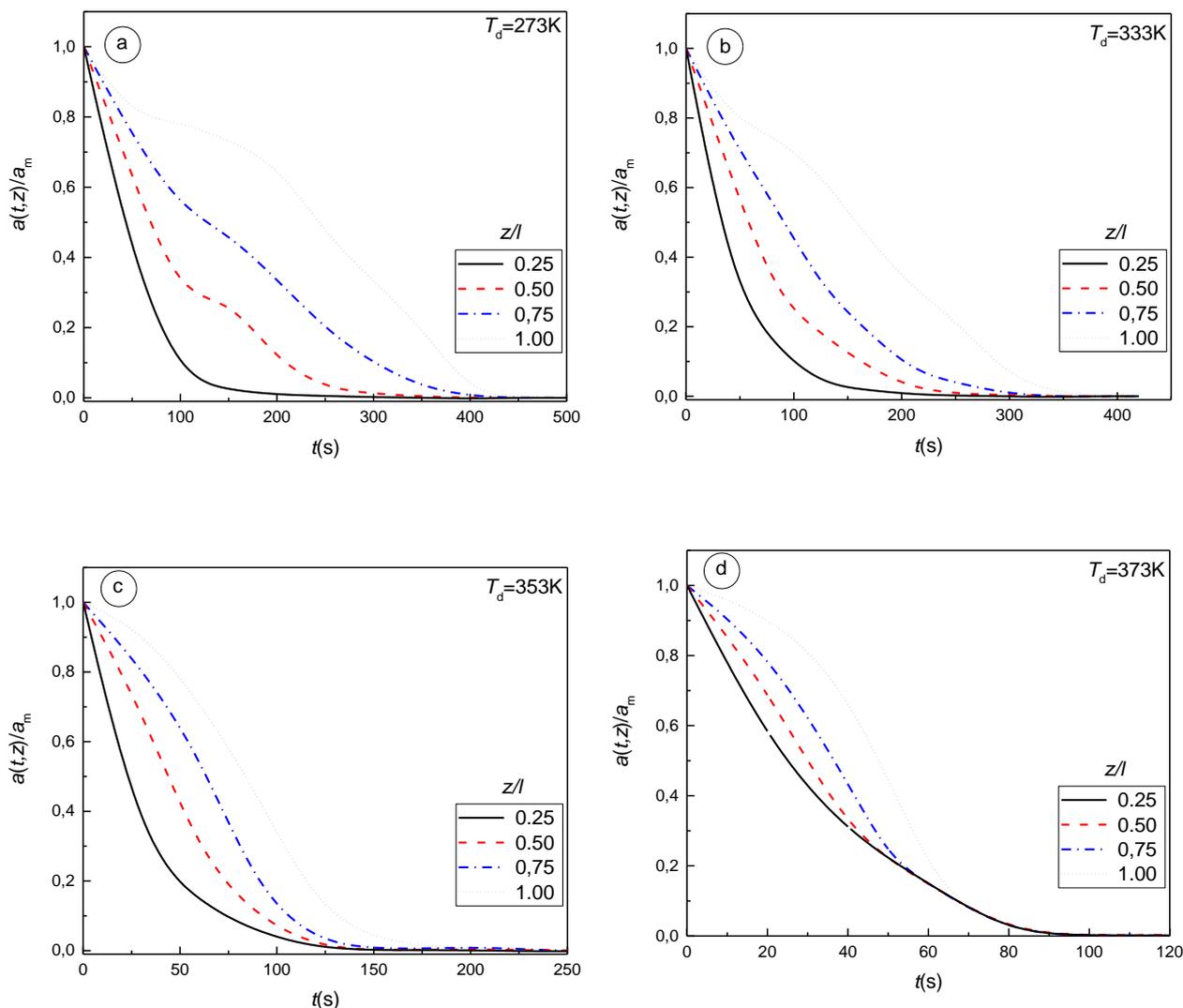
*Вплив температури.* На Рисунку 1.4–1.6 показано додаткові дані про просторово-часові залежності концентрацій адсорбату в міжчастковому просторі (у мікропорах між частинками адсорбенту),  $c(z, t)/c_m$ , (Рисунок 1.4, процес адсорбції), і у внутрішньочастинковому просторі (в нанопорах всередині частинок адсорбенту),  $a(z, t)/a_m$  (Рисунок 1.5, процес адсорбції та Рисунок 1.6, процес десорбції). Дані представлені при різних температурах  $T_a = 273, 333, 353$  і  $373$  К.



**Рисунок 1.4** Приклади часових залежностей нормованих концентрацій адсорбованого газу в міжчастковому просторі (в макропорах між частинками адсорбенту),  $c(z, t)/c_m$  для процесу адсорбції в різних положеннях всередині колони  $z/l$ , і різні температури  $T_a=273$  К(a), 333 К(b), 353 К(c) і 373 К(d),  $l$  – висота колони



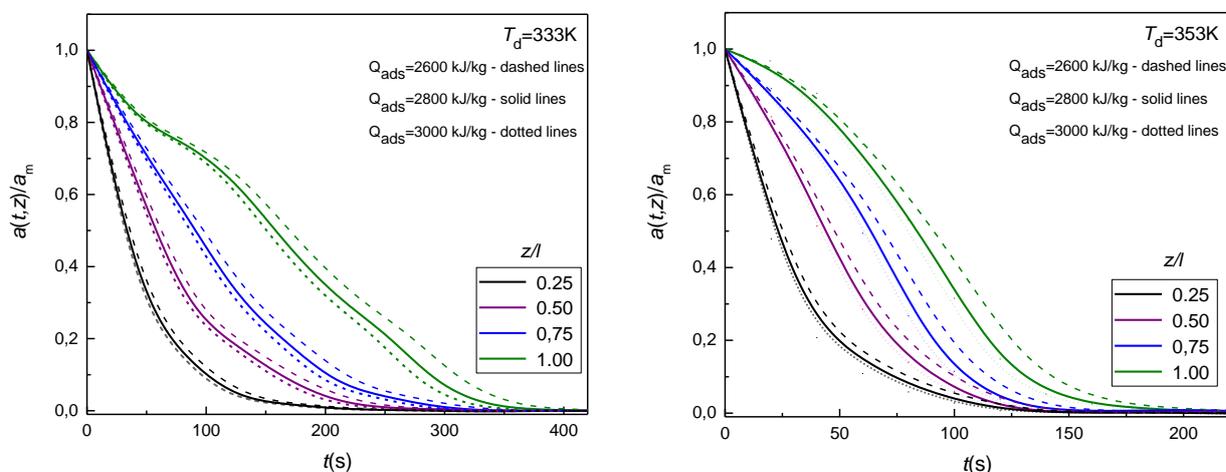
**Рисунок 1.5** Приклади часових залежностей нормованих концентрацій адсорбованого газу у внутрішньочастинковому просторі  $a(z, t)/a_m$  для процесу адсорбції в різних положеннях всередині колони  $z/l$  та різних температурах  $T_a=273\text{ K}$  (a),  $333\text{ K}$  (b),  $353\text{ K}$  (c) і  $373\text{ K}$  (d)



**Рисунок 1.6** Приклади часових залежностей нормалізованих концентрацій у внутрішньочастинковому просторі,  $a(z,t)/a_m$ , для процесу десорбції (інертним газом при  $T_d =$  до 673 К) у різних положеннях всередині колони  $z/l$ , для газ, адсорбований при різних температурах  $T_a = 273$  К(a), 333 К(b), 353 К(c) і 373 К(d).  $l$  – висота колони, а час відраховується від початку десорбції

*Вплив теплоти адсорбції в нанопорах  $Q_{ads}$ .* Попередні розрахунки розділу були виконані при фіксованому значенні  $Q_{ads} = 2800$  кДж/кг, на рис. 7 представлені деякі приклади впливу  $Q_{ads}$  ( $=2600-3000$  кДж/кг) на часові залежності нормалізованих концентрацій у внутрішньочастинковому просторі  $a(z,t)/a_m$ , для процесу десорбції (інертним газом при  $T_d$ ) у різних положеннях

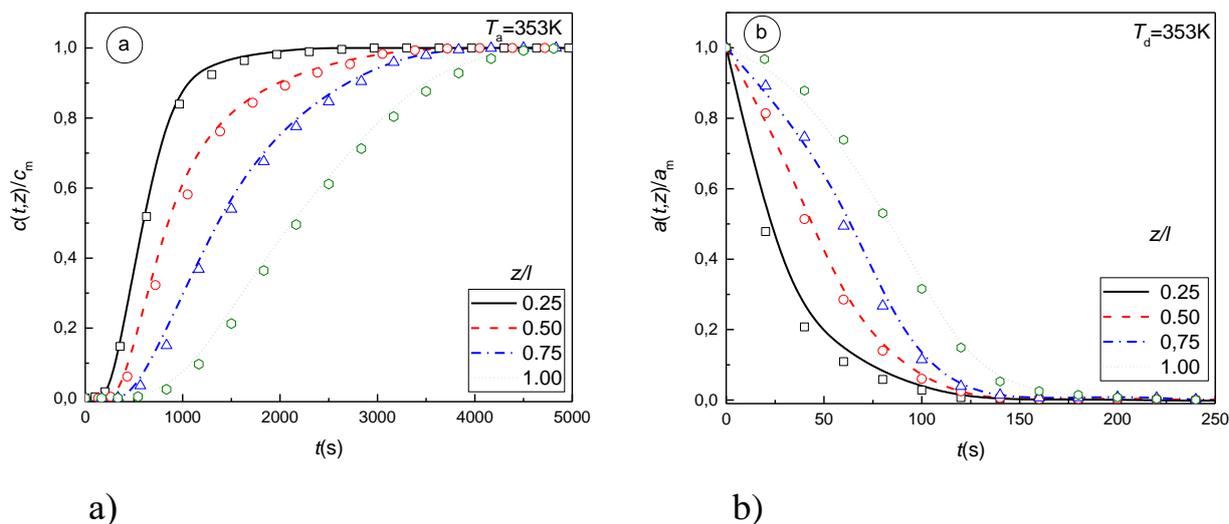
всередині колонки  $z/l$ . Ці приклади представлені для конкретного випадку  $T_a=273$  К (температура адсорбованого газу).



**Рисунок 1.7** Приклади часових залежностей нормалізованих концентрацій у внутрішньочастинковому просторі,  $a(z,t)/a_m$ , для процесу десорбції (інертним газом при  $T_d=$  до 673 К) у різних положеннях всередині колони  $z/l$  для різних умов проведення попередніх стадій адсорбції, що відбувались при різних температурах адсорбованого газового потоку:  $T_a=273$  К (а), 333 К(б), 353 К(с) і 373 К(д)

### ***Приклади порівняння аналітичного та чисельного розв'язків моделі.***

На Рисунку 1.8 наведені додаткові приклади залежностей, що відповідають результатам моделювання процесів адсорбції (а) і десорбції (б). Залежності, представлені суцільними лініями, відповідають реалізації математичної моделі методом, розробленим у запропонованій роботі. Позначення на графіках позначають точки, значення яких розраховано шляхом застосування методу кінцевих різниць до вихідної моделі з наступним знаходженням розв'язків отриманих різницевих схем методом прогонки. Як видно з наведених залежностей, результати, отримані на основі двох різних методів пошуку розв'язків вихідної моделі, в шипокому діапазоні зміни вихідних параметрів досить добре корелюють між собою, що є фактичною перевіркою запропонованого методу.



**Рисунок 1.8** Приклади порівняння аналітичного та чисельного розв’язків моделі

### 1.10. Висновки до розділу 1

Викладено теоретичні основи математичного моделювання неізотермічної конкурентної адсорбції та десорбції в нанопористих каталізаторах для нелінійної ізотерми Ленгмюра, яка найкраще описує механізм адсорбційної рівноваги для мікро- та нанопористих систем класу цеолітів ZSM-5. Реалізовано ефективну схему лінеаризації нелінійної моделі. Операційним методом Хевісайда обґрунтовано та отримано швидкісні аналітичні розв’язки системи лінеаризованих крайових задач конкурентної адсорбції та десорбції в нанопористих середовищах.

### 1.11. Позначення

$c_i$ ,  $i = \overline{1,2}$  – концентрація  $i$ -го компонента адсорбтиву в газовій фазі колони, kg/kg ( $\text{mol/m}^3$ );

$a_i$  – концентрація  $i$ -го компонента адсорбтиву в нанопорах частинок, kg/kg;

$T$  – температура газового потоку, K;

$u$  – швидкість газового потоку, m/s;

$\rho_{ads}$  – густина адсорбенту,  $\text{kg/km}^3$ ;

$M_{ads}$  – молярна маса адсорбенту, kg/mole;

$D_{int\ eri}$  – ефективний коефіцієнт дифузії,  $m^2/s$ ;

$\Lambda$  – коефіцієнт термічної дифузії вздовж колони,  $kJ/kg \cdot m^2/s$ ;

$h_g$  – теплоємність газу,  $kJ/kg \cdot K$ ;

$H$  – сумарна теплоємність адсорбенту і газу,  $kJ/kg \cdot K$ ;

$\Delta H$  – енергія активації,  $kJ/mole$ ;

$Q = \frac{1}{M_{ads}} \Delta H$  – теплота адсорбції,  $kJ/kg$ ;

$R$  – універсальна газова константа,  $kJ/(mol \cdot K)$ ;

$R_{column}$  – радіус адсорбційної колони,  $m$ ;

$2 \frac{\alpha_h}{R_{column}}$  – коефіцієнт тепловтрат через стінку адсорбційної колони,

$kJ/(kg \cdot K \cdot s)$ ;

$\alpha_h$  – коефіцієнт теплопереносу,  $kJ/(kg \cdot K \cdot m \cdot s)$ ;

$K_1, K_2$  – константи Генрі;

$\beta$  – коефіцієнт масопереносу,  $m/s$ ;

$z$  – координата довжини робочої області адсорбційної колони,  $m$ ;

$in$  – індекс імені параметра (концентрації, температури) на вході в колону.

## 1.12. Список використаних джерел

1. Euro 5 and Euro 6 standards: reduction of pollutant emissions from light vehicles. URL: [europa.eu/legislation\\_summaries/environment/air\\_pollution/128186\\_es.htm](http://europa.eu/legislation_summaries/environment/air_pollution/128186_es.htm). May 5, 2010.
2. Horizon 2020 (LC-SC3-NZE 1-2018). URL: <https://ec.europa.eu/research/participants/portal/desktop/en/opportunities/h2020/topics/ict-01-2019.html>
3. Puertolas B., Navarro M. V., Lopez J. M., Murillo R., Mastral A. M., Garcia T. Modelling the heat and mass transfers of propane onto a ZSM-5 zeolite. Separation and Purification Technology. 2012. 86. 127–36.
4. Barrer R. M., Diffusion and Flow in Porous Zeolite, Carbon or Ceramic Media, Characterization of Porous Solids, Society of Chemical Industry, London, 1979.

5. Kärger J. and Ruthven D. Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids, John Wiley & Sons, New York, 1992, 605 p.
6. Kärger J., Ruthven D., Theodorou D. Diffusion in Nanoporous Materials, John Wiley & Sons, Hoboken, 2012, 660 p.
7. Chen N. Y., Degnan T. F. and Smith M. C. Molecular Transport and Reaction in Zeolites: Design and Application of Shape Selective Catalysis, Wiley-VCH, New York, 1994, 510 p.
8. Mulero A., Cuadros F. Isosteric heat of adsorption for monolayers of Lennard-Jones fluids onto flat surfaces. Chemical Physics. 996, 205, 379–388.
9. Petryk M., Boyko I., Fessard J., Lebovka N. Modelling of non-isothermal adsorption of gases in nanoporous adsorbent based on Langmuir equilibrium. Adsorption. Springer (Published: 8 June 2023). URL: <https://doi.org/10.1007/s10450-023-00389-9>.
10. Хімич О. М., Петрик М. Р., Михалик Д. М., Бойко І. В., Попов О. В., Сидорук В. А. Методи математичного моделювання та ідентифікації складних процесів і систем на основі високопродуктивних обчислень. Київ: Інститут кібернетики ім. В. М. Глушкова, 2019. 190 с.
11. Sergienko I., Petryk M., Khimith O. N., Mykhalyk D., Leclerc S., Fraissard J. Mathematical Modelling of Diffusion Process in Microporous Media (Numerical analysis and application). National Academy of Sciences of Ukraine. Kyiv, 2014. 196 p.
12. Doetsch G. Handbuch der Laplace-Transformation: Band I: Theorie der Laplace-Transformation. Springer, Basel, 1950.
13. Staines J. The Heaviside Operational Calculus: The Laplace Transform for Electrical Engineers. CreateSpace Independent Publishing Platform, Scotts Valley. 2013.

## РОЗДІЛ 2

# ВИСОКОПРОДУКТИВНІ МЕТОДИ І ДВОРІВНЕВІ МОДЕЛІ НАНОАДСОРБЦІЇ В НЕОДНОРІДНИХ ЦИЛІНДРИЧНИХ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ СЕРЕДОВИЩАХ НАНОПОРИСТИХ ЧАСТИНОК

Розроблено нові високопродуктивні аналітичні методи моделювання полів концентрацій дифундованих газів у внутрішньо- та міжчастинковому просторах у неоднорідних циліндричних  $n$ -складових нанопористих середовищах з використанням операційного методу Гевісайда та матриць впливу Коші для неоднорідних крайових задач адсорбції для систем рівнянь у частинних похідних з врахування багатокomпонентності середовищ, зворотніх зв'язків та взаємовпливів мікро- і макрореносу під дією зовнішніх електричних полів.

### 2.1. Вступ

Натепер особливого значення набувають експериментальні та теоретичні дослідження адсорбції і дифузії газів через мікропористе тверде тіло та розподіли адсорбованих фаз. Ці галузі включають розроблення систем накопичення енергії і тепло- та масообміну на основі цеоліту [1], систем для адсорбції токсичних речовин із води [2], виокремлення газів [3], каталітичні системи [4], зменшення викидів вихлопних газів, що сприяють глобальному потеплінню та розвиненню безпечних енергетичних стратегій [5].

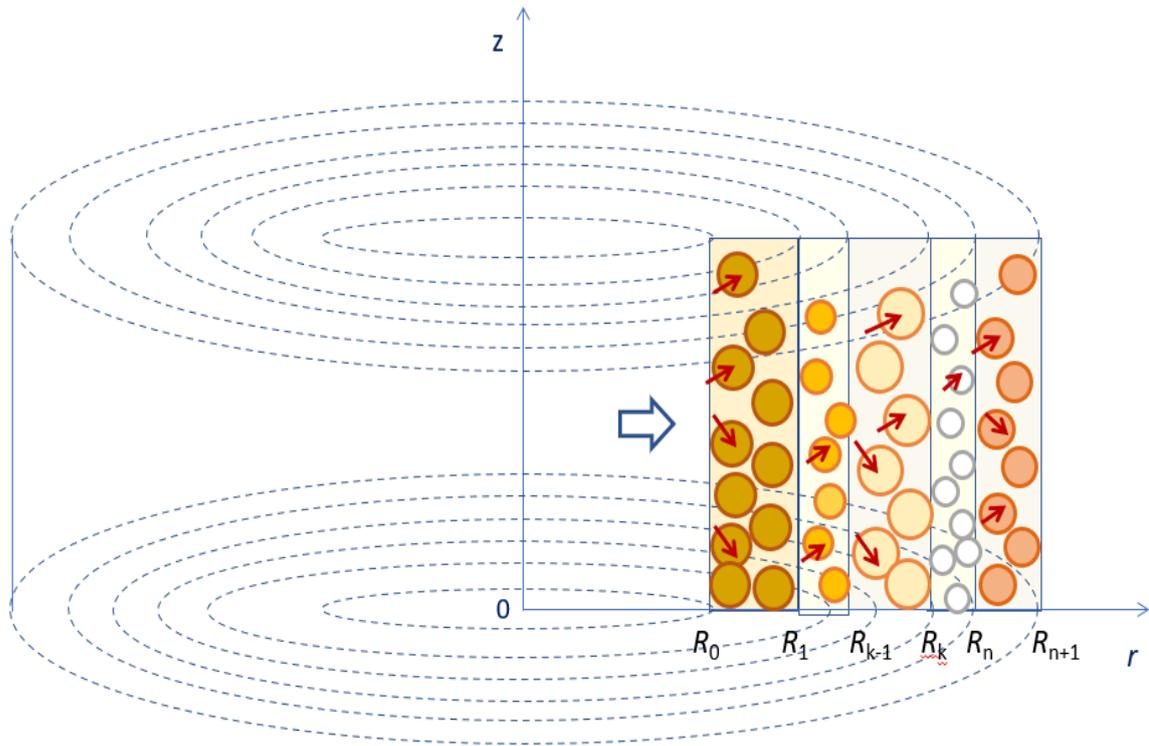
Якість математичних моделей для опису адсорбції газів у мікро- і нанопористих твердих тілах (зокрема, в цеолітах) особливо важлива для розроблення різноманітних ефективних технологічних рішень. Наприклад, розмір зерен цеоліту ZSM-5 зазвичай становить 0.2–2 мкм [6], а його внутрішньозернова структура може бути представлена мікропорами (радіус пор  $r_p < 1$  нм), мезопори ( $1 < r_p < 25$  нм) і макропори ( $r_p > 25$  нм). Було розроблено різні математичні та обчислювальні моделі для опису тепло- та

масопереносу пропану на цеоліті ZSM-5 [7]. Формалізм моделювання даних застосовувався для адсорбції сумішей CO–O<sub>2</sub> на цеоліті з ідентифікацією коефіцієнтів дифузії в нанопористих і мікропористих матеріалах [8, 9] і компетитивна дифузія газів у цеоліті [10, 11]. Було проведено експериментальні та теоретичні дослідження адсорбції вологи з природніх газів та розподілу вологи та температури в шарах кремнезему [12]. Однак більшість із цих моделей не є універсальними і не повністю відображають складні просторово-часові варіації тепло- та масопереносу всередині між- та внутрішньочастинкових просторів включно з кінетикою складних процесів адсорбції в неоднорідних середовищах різнорозмірних частинок нанопористої структури, сформованих у вигляді шарів, що взаємодіють. Це потребує нових підходів якісного моделювання, що дають змогу описати складні механізми системи міжфазних взаємодій усіх компонентів системи. Частково такі підходи розглянуто у [13, 14].

У цьому розділі розглянуто розроблення математичної моделі складного процесу нанопористого масопереносу в неоднорідному нанопористому середовищі з обмеженою кількістю *n*-складових наносередовищ, що взаємодіють, побудовано точний аналітичний розв'язок моделі та виписано компоненти матриць впливу (головних) розв'язків системи. Розроблення моделі ґрунтується на застосуваннях високопродуктивних методів операційного числення Гевісайда [15, 16].

## **2.2. Математичний опис задачі**

Розглянемо адсорбційний масоперенос у неоднорідному обмеженому циліндричному *n*-складовому нанопористому середовищі по координаті *r*, заповненому різнорозмірними сферичними нанопористими частинками адсорбенту з різними фізико-хімічними характеристиками. Геометричну схему досліджуваної шаруватої наноструктури наведено на Рисунку 2.1.



**Рисунок 2.1** Геометрична схема n-складової циліндричної наноструктури, наповненої різнорозмірними нанопористими частинками з позначеними координатами меж поділу середовища

Математичну модель такого складного процесу нанопористого перенесення з урахуванням багатокомпонентності середовища по радіальній координаті  $r$  та фізичних припущень наведено в [17, 18] можна описати у вигляді такої змішаної крайової задачі: побудувати обмежений в багатосаровій циліндричній області

$$D_n = \left\{ (t, r) : t > 0, r \in \bigcup_{j=1}^{n+1} (R_{j-1}, R_j), R_0 > 0, R_{n+1} \leq \infty \right\}$$

багатокомпонентній розв'язок системи рівнянь у частинних похідних

$$\frac{\partial C_j(t, r)}{\partial t} + \frac{\partial Q_j(t, r)}{\partial t} = D_{inter_j} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) C_j(t, r), \quad (0.131)$$

$$\frac{\partial Q_j}{\partial t} = \beta_j (C_j - \gamma_j Q_j) \quad (0.132)$$

з початковими умовами

$$C_j(t, r)_{t=0} = C_{0j}(r), Q_j(t, r)_{t=0} = Q_{0j}(r). \quad (0.133)$$

крайовими умовами та системою інтерфейсних умов за геометричною координатою  $r$

$$\begin{aligned} [\alpha_{12}^0 \frac{\partial}{\partial r} + \beta_{12}^0] C_1(t, r) \Big|_{r=R_0} &= C_{R_0}(t) \\ [\alpha_{22}^{n+1} \frac{\partial}{\partial r} + \beta_{22}^{n+1}] C_{n+1}(t, r) \Big|_{r=R_{n+1}} &= C_{R_{n+1}}(t) \end{aligned} \quad (0.134)$$

$$\left[ [\alpha_{i1}^j \frac{\partial}{\partial r} + \beta_{i1}^j] C_j(t, r) - [\alpha_{i2}^j \frac{\partial}{\partial r} + \beta_{i2}^j] C_{j+1}(t, r) \right] \Big|_{r=R_j} = 0; \quad j = \overline{1, n}; i = \overline{1, 2} \quad (0.135)$$

Тут  $B_0 = \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right)$  – диференціальний оператор Бесселя для  $n$ -інтерфейсного середовища;  $C_j, Q_j$  – концентрації адсорбтиву відповідно в міжчастинковому просторі (interparticle space) та внутрішньочастинковому просторі (intraparticle space) у нанопорах кристалітів адсорбенту для  $j$ -го шару нанопористого середовища,  $j = \overline{1, n+1}$ ;  $\alpha_{ik}^j, \beta_{ik}^j$ ,  $j = \overline{1, n}; i, k = \overline{1, 2}$  – емпіричні коефіцієнти, що у загальному вигляді описують крайові та інтерфейсні умови третього роду [19].

### 2.3. Методика побудови аналітичного розв'язку моделі та рекурентні алгоритми обчислення матриць функцій впливу (основні розв'язки)

Припускаючи, що шукані вектор-функції  $C(t, r), Q(t, r)$  є оригіналами Лапласа, застосовуємо інтегральне перетворення Лапласа відносно змінної часу  $t$  до крайової задачі (0.131)–(0.135). У результаті отримуємо крайову задачу: побудувати обмежений в циліндричному багатоскладовому середовищі

$$I_n = \left\{ r : r \in \bigcup_{j=1}^{n+1} (R_{j-1}, R_j), R_0 > 0, R_{n+1} < \infty \right\} \quad \text{розв'язок системи диференціальних рівнянь}$$

Бесселя:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}\right) C_j^*(p, r) q_j^2(p) = -\mathcal{F}_j^*(p, r), \quad (0.136)$$

та крайових умов

$$\begin{aligned} \left[\alpha_{12}^0 \frac{\partial}{\partial r} + \beta_{12}^0\right] C_1^*(p, r) \Big|_{r=R_0} &= C_{R_0}^*(p), \\ \left[\alpha_{22}^{n+1} \frac{\partial}{\partial r} + \beta_{22}^{n+1}\right] C_{n+1}^*(p, r) \Big|_{r=R_{n+1}} &= C_{R_{n+1}}^*(p), \end{aligned} \quad (0.137)$$

а також інтерфейсних умов за координатою  $r$

$$\begin{aligned} \left[ \left[ \alpha_{i1}^j \frac{d}{dz} + \beta_{i1}^j \right] C_j^*(p, z) - \left[ \alpha_{i2}^k \frac{d}{dr} + \beta_{i2}^k \right] C_{j+1}^*(p, r) \right] \Big|_{r=R_j} &= 0; \\ j = \overline{1, n}; \quad i = \overline{1, 2}; \end{aligned} \quad (0.138)$$

Тут

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_j^*(p, r) &= \frac{1}{D_{inter_j}} \left[ C_{o_j}(r) + \frac{\beta_j \gamma_j}{p + \beta_j \gamma_j} Q_{0_j}(r) \right], \\ q_j^2(p) &= \frac{1}{D_{inter_j} (p + \beta_j \gamma_j)} \left[ p^2 + p(\beta_j (1 + \gamma_j)) \right], \quad j = \overline{1, n} \end{aligned}$$

У результаті компоненти функції  $Q_j^*(p, r)$  матимуть вигляд

$$Q_j^*(p, r) = \frac{Q_{0_j}(r)}{p + \beta_j \gamma_j} + \frac{\beta_j(r)}{p + \beta_j \gamma_j} C_j^*(p, r); \quad j = \overline{1, n+1}, \quad (0.139)$$

Якщо зафіксувати гілку дволісної функції, на якій  $\operatorname{Re} q_j(p) > 0$  унаслідок властивостей функцій, що утворюють фундаментальну систему розв'язків рівняння Бесселя (0.136), побудуємо розв'язок неоднорідного крайової задачі (0.136)–(0.138) методом функцій впливу Коші [20]

$$C_j^*(p, r) = A_j \cdot I_{\nu\alpha_j}(q_j r) + B_j \cdot K_{\nu\alpha_j}(q_j r) + \int_{R_{j-1}}^{R_j} \mathcal{E}_{\nu\alpha_j}^*(p, r, \rho) \mathcal{F}_j^*(p, \rho) \rho^{2\alpha_j+1} d\rho; \quad (0.140)$$

$$j = \overline{1, n+1}$$

де  $\mathcal{E}_{\nu\alpha_j}^*(p, r, \rho)$ ,  $j = \overline{1, n+1}$ , – функції впливу Коші, що мають визначаються:

$$\mathcal{E}_{\nu\alpha_k}^*(p, r, \rho) = \frac{q_k^{2\alpha_k}}{\Delta_{\nu\alpha_{11}}(q_k R_{k-1}, q_k R_k)} \begin{cases} \Phi_{\nu\alpha_{11}}^k(q_k R_k, q_k \rho) \Phi_{\nu\alpha_{12}}^{k-1}(q_k R_{k-1}, q_k r), & R_{k-1} < r < \rho < R_k \\ \Phi_{\nu\alpha_{11}}^k(q_k R_k, q_k r) \Phi_{\nu\alpha_{12}}^{k-1}(q_k R_{k-1}, q_k \rho), & R_{k-1} < \rho < r < R_k \end{cases} \quad (0.141)$$

Тут

$$U_{r\alpha_{im}}^{j1}(q_s R_j) = (\alpha_{im}^j \frac{d}{dz} + \beta_{im}^j) I_0(q_s r) \Big|_{r=R_j} = \beta_{im}^j I_0(q_s R_j) + \alpha_{im}^j R_j q_s^2 I_1(q_s R_j);$$

$$U_{0\alpha_{im}}^{j2}(q_s R_j) = \beta_{im}^j K_0(q_s r) \Big|_{r=R_j} = \beta_{im}^j K_0(q_s R_j) - \alpha_{im}^j R_j q_s^2 K_1(q_s R_j);$$

$$\Phi_{\alpha_{im}}^j(q_s R_j, q_s r) = U_{\alpha_{im}}^{j1}(q_s R_j) K_{\nu_j \alpha_j}(q_s r) - U_{0\alpha_{im}}^{j2}(q_s R_j) I_0(q_s r);$$

$$\Delta_{\nu\alpha_{im}}(q_k R_{k-1}, q_k R_k) = U_{\nu\alpha_{k_2}}^{k-1,1}(q_k R_{k-1}) U_{\nu\alpha_{k_1}}^{k,2}(q_k R_k) - U_{\nu\alpha_{k_2}}^{k-1,2}(q_k R_{k-1}) U_{\nu\alpha_{k_1}}^{k,1}(q_k R_k);$$

$$k = \overline{2, n}; i, m = \overline{1, 2}, i = \overline{1, 2}$$

$$\Delta_{\nu\alpha_{11}}(q_{n+1} R_n, q_{n+1} R_{n+1}) = U_{\nu\alpha_{n+1_2}}^{n,1}(q_{n+1} R_n) U_{\nu\alpha_{n+1_2}}^{n+1,2}(q_{n+1} R_{n+1}) - U_{\nu\alpha_{n+1_2}}^{n,2}(q_{n+1} R_n) U_{\nu\alpha_{n+1_2}}^{n+1,1}(q_{n+1} R_{n+1}).$$

У формулах (0.140)–(0.141) використано оператор Бесселя в узагальненій формі  $B_{\nu\alpha_j} = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r}(2\alpha_j + 1) \frac{d}{dr} - (\nu_j^2 - \alpha_j^2) r^{-2}$  для  $n$ -складового циліндричного середовища;  $C_j, Q_j$  – концентрації адсорбтиву відповідно в міжчастинковому просторі та внутрішньочастинковому просторі (у нанопорах кристалітів адсорбенту) для  $j$ -го шару нанопористого середовища,  $j = \overline{1, n+1}$ ;  $I_{\nu_j \alpha_j}(q_j r)$ ,  $K_{\nu_j \alpha_j}(q_j r)$  – модифіковані функції Бесселя.

За відомих функцій Коші  $\mathcal{E}_{\nu\alpha_j}^*(p, r, \rho)$  (14) крайові умови в точках  $r = R_0$  і  $r = R_{n+1}$  та умови інтерфейсу (0.137), (0.138) для визначення невідомих

коефіцієнтів  $A_j, B_j, j = \overline{1, n+2}$ , що наявні у структурах (0.140) загального розв'язку крайової задачі (6)–(8)  $C_j^*(p, r)$ , дають алгебраїчну систему із  $2n+2$  рівнянь:

$$\left\{ \begin{array}{l} U_{\nu\alpha_{12}}^{01}(q_1 R_0) A_1 + U_{\nu\alpha_{12}}^{02}(q_1 R_0) B_1 = C_{R_0}^* \\ U_{\nu\alpha_{11}}^{11}(q_1 R_1) A_1 + U_{\nu\alpha_{11}}^{12}(q_1 R_1) B_1 - U_{\nu\alpha_{12}}^{11}(q_2 R_1) A_2 - U_{\nu\alpha_{12}}^{12}(q_2 R_1) B_2 = 0 \\ U_{\nu\alpha_{21}}^{11}(q_1 R_1) A_1 + U_{\nu\alpha_{21}}^{12}(q_1 R_1) B_1 - U_{\nu\alpha_{22}}^{11}(q_2 R_1) A_2 - U_{\nu\alpha_{22}}^{12}(q_2 R_1) B_2 = +G_1^* \\ \text{-----} \\ U_{\nu\alpha_{11}}^{k1}(q_k R_k) A_k + U_{\nu\alpha_{11}}^{k2}(q_k R_k) B_k - U_{\nu\alpha_{12}}^{k1}(q_{k+1} R_k) A_{k+1} - U_{\nu\alpha_{12}}^{k2}(q_{k+1} R_k) B_{k+1} = 0 \\ U_{\nu\alpha_{21}}^{k1}(q_k R_k) A_k + U_{\nu\alpha_{21}}^{k2}(q_k R_k) B_k - U_{\nu\alpha_{22}}^{k1}(q_{k+1} R_k) A_{k+1} - U_{\nu\alpha_{22}}^{k2}(q_{k+1} R_k) B_{k+1} = G_k^* \\ \text{-----} \\ U_{\nu\alpha_{11}}^{n,1}(q_n R_n)(q_n l_n) A_n + U_{\nu\alpha_{11}}^{n,2}(q_n R_n) B_n - U_{\nu\alpha_{12}}^{n,1}(q_{n+1} R_n) A_{n+1} - U_{\nu\alpha_{12}}^{n,2}(q_{n+1} R_n) B_{n+1} = 0 \\ U_{\nu\alpha_{21}}^{n,1}(q_n R_n) A_n + U_{\nu\alpha_{21}}^{n,2}(q_n R_n) B_n - U_{\nu\alpha_{22}}^{n,1}(q_{n+1} R_n) A_{n+1} - U_{\nu\alpha_{22}}^{n,2}(q_{n+1} R_n) B_{n+1} = G_n^* \\ U_{\nu\alpha_{22}}^{n+1,1}(q_{n+1} R_{n+1}) A_{n+1} + U_{\nu\alpha_{22}}^{n+1,2}(q_{n+1} R_{n+1}) B_{n+1} = C_{R_{n+1}}^*(p) \end{array} \right. \quad (0.142)$$

Тут  $G_j^*$  – вирази, що містять інтеграли від функцій Коші  $\mathcal{E}_{\nu\alpha_j}^*(p, r, \rho)$  в (0.142)

мають вигляд

$$G_j^* = \frac{c_{1j}}{R_j^{2\alpha_j+1}} \int_{R_{j-1}}^{R_j} \frac{\Phi_{\nu\alpha_{12}}^{j-1}(q_j R_{j-1}, q_j \rho)}{\Delta_{\nu\alpha_{11}}(q_j R_{j-1}, q_j R_{j-1})} \mathcal{F}_j^*(p, \rho) \rho^{2\alpha_j+1} d\rho - \frac{c_{2j}}{R_j^{2\alpha_{j+1}+1}} \int_{R_j}^{R_{j+1}} \frac{\Phi_{\nu\alpha_{11}}^{j+1}(q_{j+1} R_{j+1}, q_{j+1} \rho)}{\Delta_{\nu\alpha_{11}}(q_{j+1} R_j, q_{j+1} R_{j+1})} \mathcal{F}_{j+1}^*(p, \rho) \rho^{2\alpha_{j+1}+1} d\rho, \quad j = \overline{1, n}$$

$$c_{j_k} = \alpha_{2j}^k \beta_{1j}^k - \alpha_{1j}^k \beta_{2j}^k, \quad k = \overline{1, n}, \quad j = \overline{1, 2};$$

$$-\frac{c_{1k}}{q_k^{2\alpha_k} \cdot R_k^{2\alpha_k+1}} = U_{\nu\alpha_{11}}^{k1}(q_k R_k) U_{\nu\alpha_{21}}^{k2}(q_k R_k) - U_{\nu\alpha_{11}}^{k2}(q_k R_k) U_{\nu\alpha_{22}}^{k1}(q_k R_k), \quad k = \overline{1, n};$$

$$-\frac{c_{2k}}{q_{k+1}^{2\alpha_{k+1}} \cdot R_{k+1}^{2\alpha_{k+1}+1}} = U_{\nu\alpha_{12}}^{k1}(q_{k+1} R_k) U_{\nu\alpha_{22}}^{k2}(q_{k+1} R_k) - U_{\nu\alpha_{12}}^{k2}(q_{k+1} R_k) U_{\nu\alpha_{22}}^{k1}(q_{k+1} R_k), \quad k = \overline{1, n}$$



$$\begin{aligned}
C_k^*(p, r) &= \frac{1}{\Delta_{v\alpha}^*(p)} \left( \Delta_{A_k}^* I_{v_k \alpha_k}(q_k r) + \Delta_{B_k}^* K_{v_k \alpha_k}(q_k r) \right) + \int_{R_{k-1}}^{R_k} \mathcal{E}_{v\alpha_k}^*(p, r, \rho) \mathcal{F}_k^*(p, \rho) \rho^{2\alpha_k+1} d\rho = \\
&= \frac{1}{\Delta_{v\alpha}^*(p)} \left| \begin{array}{cccc}
U_{v\alpha_{12}}^{01}(q_1 R_0) & U_{v\alpha_{12}}^{02}(q_1 R_0) & & \\
U_{v\alpha_{11}}^{11}(q_1 R_1) - U_{v\alpha_{12}}^{11}(q_2 R_1) - U_{v\alpha_{12}}^{12}(q_2 R_1) & C_{R_0}^* & & 0 \\
U_{v\alpha_{21}}^{11}(q_1 R_1) - U_{v\alpha_{22}}^{11}(q_2 R_1) - U_{v\alpha_{22}}^{12}(q_2 R_1) & G_1^* & & \\
\vdots & \vdots & & \vdots \\
0 & \Phi_{v\alpha_{11}}^k(q_k R_k, q_k r) - U_{v\alpha_{12}}^{k1} - U_{v\alpha_{12}}^{k2} & & \\
G_k^* & \Phi_{v\alpha_{21}}^k(q_k R_k, q_k r) - U_{v\alpha_{22}}^{k1} - U_{v\alpha_{22}}^{k2} & & \\
\vdots & \vdots & & \vdots \\
G_n^* & & & -U_{v\alpha_{22}}^{n,1} - U_{v\alpha_{22}}^{n,2} \\
C_{R_{n+1}}^* & & & -U_{v\alpha_{22}}^{n+1,1} - U_{v\alpha_{22}}^{n+1,2}
\end{array} \right| + \\
&+ \int_{R_{k-1}}^{R_k} \mathcal{E}_{v\alpha_k}^*(p, r, \rho) \mathcal{F}_k^*(p, \rho) \rho^{2\alpha_k+1} d\rho, \quad k = \overline{2, n}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
C_{n+1}^*(p, r) &= \frac{1}{\Delta_{v\alpha}^*(p)} \left| \begin{array}{cccc}
U_{v\alpha_{12}}^{01} & U_{v\alpha_{12}}^{02} & -U_{v\alpha_{12}}^{11} & -U_{v\alpha_{12}}^{12} & C_{R_0}^* & 0 \\
U_{v\alpha_{11}}^{11} & U_{v\alpha_{11}}^{12} & -U_{v\alpha_{22}}^{11} & -U_{v\alpha_{22}}^{12} & 0 & 0 \\
U_{v\alpha_{21}}^{11} & U_{v\alpha_{21}}^{12} & & & & \\
\vdots & \vdots & & & & \\
0 & & & & U_{v\alpha_{11}}^{n,1} & U_{v\alpha_{11}}^{n,2} & 0 & -\Phi_{12}^n(q_{n+1} r, q_{n+1} R_n) \\
0 & & & & U_{v\alpha_{21}}^{n,1} & U_{v\alpha_{21}}^{n,2} & G_n^* & -\Phi_{21}^n(q_{n+1} r, q_{n+1} R_n) \\
0 & 0 & C_{R_{n+1}}^* & & \Phi_{22}^n(q_{n+1} r, q_{n+1} R_{n+1}) & & & 
\end{array} \right| + \\
&+ \int_{R_n}^{R_{n+1}} \mathcal{E}_{v\alpha_{n+1}}^*(p, r, \rho) \mathcal{F}_{n+1}^*(p, \rho) \rho^{2\alpha_{n+1}+1} d\rho
\end{aligned}$$

Після низки перетворень (розкриваючи визначники  $\Delta_{A_k}^* I_{v_k \alpha_k}(q_k r) + \Delta_{B_k}^* K_{v_k \alpha_k}(q_k r), k = \overline{1, n+1}$ ) отримуємо рекурентні вирази для обчислення компонент  $C_k^*(p, r)$  вектор-функції  $C^*(p, r)$  – розв’язку крайової задачі (0.136)–(0.138) у вигляді

$$\begin{aligned}
C_k^*(p, r) &= W_{k_1}^*(p, r) C_{R_0}^*(p) + W_{k_{n+1}}^*(p, r) C_{R_{n+1}}^*(p) + \\
&+ \sum_{j=1}^{n+1} \int_{R_{j-1}}^{R_j} \mathcal{H}_{v\alpha_{k,j}}^*(p, r, \rho) \mathcal{F}_j^*(p, \rho) \rho^{2\alpha_j+1} d\rho; k = \overline{1, n+1}
\end{aligned} \tag{0.144}$$

Тут головні розв'язки крайової задачі (6)–(8) отримані так:

– компоненти векторів впливу крайових умов  $C_{R_0}^*(p)$ ,  $C_{R_{n+1}}^*(p)$  на  $k$ -й

сеґмент нанопористого середовища

$$W_{k_1}^*(p, r) = \begin{cases} \frac{1}{\Delta_{v\alpha}^*(p)} \left[ \Phi_{v\alpha_{21}}^1(q_1 R_1, q_1 r) \Delta'_{1,2} - \Phi_{v\alpha_{11}}^1(q_1 R_1, q_1 r) \Delta_{1,2} \right] & ; k = 1 \\ \frac{1}{\Delta_{v\alpha}^*(p)} \prod_{s=1}^{k-1} \frac{-c_{1_s}}{q_s^{2\alpha_s} R_s^{2\alpha_s+1}} \left[ \Phi_{v\alpha_{21}}^{k-1}(q_k R_k, q_k r) \Delta'_{1,2k} - \Phi_{v\alpha_{11}}^k(q_k R_k, q_k r) \Delta_{1,2k} \right], & k = \overline{1, n} \\ - \frac{1}{\Delta_{v\alpha}^*(p)} \prod_{s=1}^n \frac{-c_{1_s}}{q_s^{2\alpha_s} R_s^{2\alpha_s+1}} \Phi_{v\alpha_{11}}^{n+1}(q_{n+1} r, q_{n+1} R_{n+1}). & k = n+1 \end{cases}$$

$$W_{k_{n+1}}^*(p, z) = \begin{cases} - \frac{1}{\Delta_{v\alpha}^*(p)} \prod_{s=1}^n \frac{-c_{2_s}}{q_{s+1}^{2\alpha_{s+1}} R_s^{2\alpha_{s+1}+1}} \Phi_{v\alpha_{12}}^0(q_1 R_0, q_1 r) & ; k = 1 \\ - \frac{1}{\Delta_{v\alpha}^*(p)} \prod_{s=k}^n \frac{-c_{2_s}}{q_{s+1}^{2\alpha_{s+1}} R_s^{2\alpha_{s+1}+1}} \left[ \Phi_{v\alpha_{22}}^{k-1}(q_k R_{k-1}, q_k r) \Delta_{1,2k-2} - \Phi_{v\alpha_{12}}^{k-1}(q_k R_{k-1}, q_k r) \Delta'_{1,2k-2} \right], & k = \overline{1, n} \\ \frac{1}{\Delta_{v\alpha}^*(p)} \left[ \Phi_{v\alpha_{12}}^n(q_{n+1} r, q_{n+1} R_n) \Delta'_{1,2n} - \Phi_{v\alpha_{22}}^n(q_{n+1} r, q_{n+1} R_n) \Delta_{1,2n} \right], & k = n+1 \end{cases}$$

компоненти матриці впливу  $j$ -ї неоднорідності  $\mathcal{F}_j^*(p, \xi)$  (спричиненою  $j$ -ми складовими початкових концентрацій адсорбтиву у газовій фазі  $C_{0_j}(z)$  та нанопорах  $Q_{0_j}(r)$  з урахуванням (0.139) на  $k$ -й сеґмент нанопористого середовища  $\mathcal{H}_{v\alpha_{kj}}^*(p, r, \rho)$

$$\mathcal{H}_{v\alpha_{11}}^*(p, r, \rho) = \frac{q_1^{2\alpha_1}}{\Delta_{v\alpha}^*(p)} \begin{cases} \Phi_{v\alpha_{12}}^0(q_1 R_0, q_1 \rho) \cdot \left[ \Phi_{v\alpha_{11}}^1(q_1 r, q_1 R_1) A_{1,2} - \Phi_{v\alpha_{21}}^1(q_1 r, q_1 R_1) A'_{1,2} \right], R_0 < \rho < r < R_1 \\ \Phi_{v\alpha_{12}}^0(q_1 R_0, q_1 r) \cdot \left[ \Phi_{v\alpha_{11}}^1(q_1 \rho, q_1 R_1) A_{1,2} - \Phi_{v\alpha_{21}}^1(q_1 \rho, q_1 R_1) A'_{1,2} \right], R_0 < r < \rho < R_1 \end{cases}, j = \overline{2, n}$$

$$\mathcal{H}_{v\alpha_{1j}}^*(p, r, \rho) = \frac{q_j^{2\alpha_j} \cdot \prod_{s=1}^{j-1} \frac{-c_{2_s}}{q_{s+1}^{2\alpha_{s+1}} R_s^{2\alpha_{s+1}+1}}}{\Delta_{v\alpha}^*(p)} \Phi_{v\alpha_{12}}^0(q_1 R_0, q_1 r) \left[ \Phi_{v\alpha_{11}}^j(q_j R_j, q_j \rho) A_{1,2j} - \Phi_{v\alpha_{21}}^j(q_j R_j, q_j \rho) A'_{1,2j} \right],$$

$j = \overline{2, n}$

$$\mathcal{H}_{v\alpha_{1,n+1}}^*(p, r, \rho) = \frac{q_{n+1}^{2\alpha_{n+1}} \prod_{s=1}^n \frac{-c_{2_s}}{q_{s+1}^{2\alpha_{s+1}} R_s^{2\alpha_{s+1}+1}}}{\Delta_{v\alpha}^*(p)} \Phi_{v\alpha_{12}}^0(q_1 R_0, q_1 r) \Phi_{v\alpha_{11}}^{n+1}(q_{n+1} \rho, q_{n+1} R_{n+1})$$

$$\mathcal{H}_{v\alpha_{k1}}^*(p, r, \rho) = -\frac{q_1^{2\alpha_1}}{\Delta_{v\alpha}^*(p)} \prod_{s=1}^{k-1} \frac{-c_{1_s}}{q_s^{2\alpha_s} R_s^{2\alpha_s+1}} \Phi_{v\alpha_{12}}^0(q_1 R_0, q_1 \rho) \left[ \begin{array}{l} \Phi_{v\alpha_{21}}^k(q_k R_k, q_k r) A'_{\overline{1,2k}} - \\ \Phi_{v\alpha_{11}}^k(q_k R_k, q_k r) A_{\overline{1,2k}} \end{array} \right],$$

$$\mathcal{H}_{v\alpha_{kj}}^*(p, r, \rho) = -\frac{q_j^{2\alpha_j} \prod_{s=j}^{k-1} \frac{-c_{1_s}}{q_s^{2\alpha_s} R_s^{2\alpha_s+1}}}{\Delta_{v\alpha}^*(p)} \left[ \Phi_{v\alpha_{21}}^k(q_k R_k, q_k r) A'_{\overline{1,2k}} - \Phi_{v\alpha_{11}}^k(q_k R_k, q_k r) A_{\overline{1,2k}} \right] \cdot \left[ \Phi_{v\alpha_{22}}^{j-1}(q_j R_{j-1}, q_j \rho) \Delta_{\overline{1,2j-2}} - \Phi_{v\alpha_{12}}^{j-1}(q_j R_{j-1}, q_j \rho) \Delta'_{\overline{1,2j-2}} \right], \quad j = \overline{2, k-1}, \quad k = \overline{2, n}$$

$$\mathcal{H}_{v\alpha_{kj}}^*(p, r, \rho) = \frac{q_j^{2\alpha_j} \prod_{s=k}^{j-1} \frac{-c_{2_s}}{q_{s+1}^{2\alpha_{s+1}} R_s^{2\alpha_{s+1}+1}}}{\Delta_{v\alpha}^*(p)} \left[ \Phi_{v\alpha_{22}}^{k-1}(q_k R_{k-1}, q_k r) \Delta_{\overline{1,2k-2}} - \Phi_{v\alpha_{12}}^{k-1}(q_k R_{k-1}, q_k r) \Delta'_{\overline{1,2k-2}} \right] \cdot \left[ \Phi_{v\alpha_{21}}^j(q_j R_j, q_j \rho) A'_{\overline{1,2j}} - \Phi_{v\alpha_{11}}^j(q_j R_j, q_j \rho) A_{\overline{1,2j}} \right], \quad j = \overline{k+1, n}, \quad k = \overline{2, n}$$

$$\mathcal{H}_{v\alpha_{kk}}^*(p, r, \rho) = \frac{q_k^{2\alpha_k}}{\Delta_{v\alpha}^*(p)} \left\{ \begin{array}{l} [\Phi_{v\alpha_{22}}^{k-1}(q_k R_{k-1}, q_k \rho) \Delta_{\overline{1,2k-2}} - \Phi_{v\alpha_{12}}^{k-1}(q_k R_{k-1}, q_k \rho) \Delta'_{\overline{1,2k-2}}] \cdot \\ [\Phi_{v\alpha_{22}}^{k-1}(q_k R_{k-1}, q_k r) \Delta_{\overline{1,2k-2}} - \Phi_{v\alpha_{12}}^{k-1}(q_k R_{k-1}, q_k r) \Delta'_{\overline{1,2k-2}}] \cdot \\ [\Phi_{v\alpha_{21}}^k(q_k R_k, q_k r) A'_{\overline{1,2k}} - \Phi_{v\alpha_{11}}^k(q_k R_k, q_k r) A_{\overline{1,2k}}], \quad R_{k-1} < \rho < r < R_k \\ [\Phi_{v\alpha_{21}}^k(q_k R_k, q_k \rho) A'_{\overline{1,2k}} - \Phi_{v\alpha_{11}}^k(q_k R_k, q_k \rho) A_{\overline{1,2k}}], \quad R_{k-1} < r < \rho < R_k \end{array} \right. ,$$

$$\mathcal{H}_{v\alpha_{k,n+1}}^*(p, r, \rho) = -\frac{q_{n+1}^{2\alpha_{n+1}}}{\Delta_{v\alpha}^*(p) \Delta_{v\alpha_{11}}^n} \prod_{s=k}^n \frac{-c_{2_s}}{q_{s+1}^{2\alpha_{s+1}} R_s^{2\alpha_{s+1}+1}} \Phi_{v\alpha_{11}}^{n+1}(q_{n+1} \rho, q_{n+1} R_{n+1}) \left[ \Phi_{v\alpha_{22}}^{k-1}(q_k R_{k-1}, q_k r) \Delta_{\overline{1,2k-2}} - \Phi_{v\alpha_{12}}^{k-1}(q_k R_{k-1}, q_k r) \Delta'_{\overline{1,2k-2}} \right],$$

$$k = \overline{2, n}$$

$$\mathcal{H}_{v\alpha_{n+1,1}}^*(p, r, \rho) = \frac{q_1^{2\alpha_1}}{\Delta_{v\alpha}^*(p)} \prod_{s=1}^n \frac{-c_{1_s}}{q_s^{2\alpha_s} R_s^{2\alpha_s+1}} \Phi_{12}^0(q_1 R_0, q_1 \rho) \Phi_{11}^{n+1}(q_{n+1} r, q_{n+1} R_{n+1}) ,$$

$$\mathcal{H}_{v\alpha_{n+1,j}}^*(p, r, \rho) = \frac{q_j^{2\alpha_j} \prod_{s=j}^n \frac{-c_{1_s}}{q_s^{2\alpha_s} R_s^{2\alpha_s+1}}}{\Delta_{v\alpha}^*(p)} \Phi_{11}^{n+1}(q_{n+1} r, q_{n+1} R_{n+1}) \left[ \Phi_{12}^{j-1}(q_j R_{j-1}, q_j \rho) \Delta'_{\overline{1,2j-2}} - \Phi_{22}^{j-1}(q_j R_{j-1}, q_j \rho) \Delta_{\overline{1,2j-2}} \right], \quad j = \overline{2, n}$$

$$\mathcal{H}_{n+1,n+1}^*(p,r,\rho) = \frac{q_{n+1}^{2\alpha_{n+1}}}{\Delta_{\nu\alpha}^*(p)} \begin{cases} \Phi_{11}^{n+1}(q_{n+1}\rho, q_{n+1}R_{n+1}) \left[ \Phi_{12}^n(q_{n+1}R_n, q_{n+1}r) \Delta'_{1,2n} - \Phi_{22}^n(q_{n+1}R_n, q_{n+1}r) \Delta_{1,2n} \right], & R_n < \rho < r < R_{n+1} \\ \Phi_{11}^{n+1}(q_{n+1}r, q_{n+1}R_{n+1}) \left[ \Phi_{12}^n(q_{n+1}R_n, q_{n+1}\rho) \Delta'_{1,2n} - \Phi_{22}^n(q_{n+1}R_n, q_{n+1}\rho) \Delta_{1,2n} \right], & R_n < r < \rho < R_{n+1} \end{cases}$$

Перехід до оригіналів. Особливими точками головних розв'язків крайової задачі (0.136)–(0.138)  $W_{1_k}^*(p,r), W_{n+1_k}^*(p,r), \mathcal{H}_{\nu\alpha_{k,k_1}}^*(p,r,\rho)$  є точки галуження  $p = \infty$  та  $p_{1,2} = -\frac{1}{2} [S_1 \pm \sqrt{S_2}] < 0$ ;  $S_1 = \beta_k(1 + \gamma_k) + \eta_k^2$ ;  $S_2 = (\eta_k - \beta_k\gamma_k)^2 = \beta_k [\beta_k(1 + 2\gamma_k) + 2\eta_k^2] > 0$ .

Тому під час переходу до оригіналів за Лапласом інтеграл по контуру Бромвіча можна замінити інтегралом по уявній осі [16]:

$$\begin{aligned} W_{1_k}(t,r) &= L^{-1} [W_{1_k}^*(p,r)] = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} W_{1_k}^*(p,r) e^{pt} dp = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} W_{1_k}^*(p,r) e^{pt} dp = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} W_{1_k}^*(is,r) e^{ist} ds = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \operatorname{Re} [W_{1_k}^*(is,r) e^{ist}] ds, \\ W_{n+1_k}(t,r) &= L^{-1} [W_{n+1_k}^*(p,r)] = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \operatorname{Re} [W_{n+1_k}^*(is,r) e^{ist}] ds, \\ \mathcal{H}_{k,k_1}^*(t,r,\rho) &= L^{-1} [\mathcal{H}_{k,k_1}^*(p,r,\rho)] = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \operatorname{Re} [\mathcal{H}_{k,k_1}^*(is,r,\rho) e^{ist}] ds. \end{aligned} \tag{0.145}$$

У результаті однозначної розв'язності алгебраїчної системи (0.142), з урахуванням одержаних головних розв'язків задачі (0.136)–(0.138) та формул (0.144), (0.145), отримуємо єдиний розв'язок вихідної крайової задачі (0.131)–(0.135):

$$\begin{aligned} C_k(t,r) &= \int_0^t W_{1_k}(t-\tau,r) C_{R_0}(t) d\tau + \int_0^t W_{n+1_k}(t-\tau,r) C_{R_{n+1}}(t) d\tau + \\ &+ \int_0^t \sum_{k_1=1}^{n+1} \int_{R_{k_1-1}}^{R_{k_1}} \mathcal{H}_{k,k_1}(t-\tau,r,\rho) [f_{k_1}(\tau,\rho) + C_{0_{k_1}}(\rho) \delta_+(\tau)] \rho^{2\alpha_{k_1}} d\rho d\tau + \\ &+ \int_0^t \sum_{k_1=1}^{n+1} \int_{R_{k_1-1}}^{R_{k_1}} \frac{\beta_{k_1} \gamma_{k_1}}{D_{z_{k_1}}} \mathcal{H}_{k,k_1}(t-\tau,r,\rho) e^{-\beta_{k_1} \gamma_{k_1} \tau} Q_{0_{k_1}}(\rho) \rho^{2\alpha_{k_1}} d\rho d\tau \end{aligned} \tag{0.146}$$

$$Q_k(t, z) = \beta_k \int_0^t e^{-\beta_k \gamma_k (t-\tau)} C_k(\tau, z) d\tau + e^{-\beta_k \gamma_k t} Q_{0k}(z) \quad (0.147)$$

## 2.4. Рекурентні алгоритми обчислення визначників системи, що дозволяють розпаралелювання обчислень

Розглянемо рекурентні алгоритми обчислення визначника системи (0.142)

$\Delta_{\nu\alpha}^*(p)$  та визначників  $\Delta_{1,2k}, \Delta'_{1,2k}, \Lambda_{1,2k}, \Lambda'_{1,2k}$ .

*Процедура обчислення визначників  $\Delta_{1,2k}, \Delta'_{1,2k}$ . Поклавши*

$$\begin{aligned} \Delta_{1,2} &= U_{\nu\alpha_{12}}^{01}(q_1 R_0) U_{\nu\alpha_{11}}^{12}(q_1 R_1) - U_{\nu\alpha_{12}}^{02}(q_1 R_0) U_{\nu\alpha_{11}}^{11}(q_1 R_1) \equiv \Delta_{\nu\alpha_{11}}(q_1 R_0, q_1 R_1) \\ \Delta'_{1,2} &= U_{\nu\alpha_{12}}^{01}(q_1 R_0) U_{\nu\alpha_{21}}^{12}(q_1 R_1) - U_{\nu\alpha_{12}}^{02}(q_1 R_0) U_{\nu\alpha_{21}}^{11}(q_1 R_1) \equiv \Delta_{\nu\alpha_{12}}(q_1 R_0, q_1 R_1), \end{aligned}$$

Отримаємо

$$\begin{aligned} \Delta_{1,2k} &= \begin{vmatrix} -U_{\nu\alpha_{12}}^{k-1,1}(q_k R_{k-1}) & -U_{\nu\alpha_{12}}^{k-1,2}(q_k R_{k-1}) \\ U_{\nu\alpha_{11}}^{k1}(q_k R_k) & U_{\nu\alpha_{11}}^{k2}(q_k R_k) \end{vmatrix} \cdot \Delta_{1,2k-2} - \begin{vmatrix} -U_{\nu\alpha_{22}}^{k-1,1}(q_k R_{k-1}) & -U_{\nu\alpha_{22}}^{k-1,2}(q_k R_{k-1}) \\ U_{\nu\alpha_{11}}^{k1}(q_k R_k) & U_{\nu\alpha_{11}}^{k2}(q_k R_k) \end{vmatrix} \Delta'_{1,2k-2} = \\ &= (U_{\nu\alpha_{22}}^{k-1,1} U_{\nu\alpha_{11}}^{k2} - U_{\nu\alpha_{22}}^{k-1,2} U_{\nu\alpha_{11}}^{k1}) \Delta'_{1,2k-2} - (U_{\nu\alpha_{12}}^{k-1,1} U_{\nu\alpha_{11}}^{k2} - U_{\nu\alpha_{12}}^{k-1,2} U_{\nu\alpha_{11}}^{k1}) \Delta_{1,2k-2}. \end{aligned}$$

Відповідно визначник  $\Delta'_{1,2k}$  визначається

$$\begin{aligned} \Delta'_{1,2k} &= \begin{vmatrix} -U_{\nu\alpha_{22}}^{k-1,1}(q_k R_{k-1}) & -U_{\nu\alpha_{22}}^{k-1,2}(q_k R_{k-1}) \\ U_{\nu\alpha_{21}}^{k1}(q_k R_k) & U_{\nu\alpha_{21}}^{k2}(q_k R_k) \end{vmatrix} \Delta_{1,2k-2} - \begin{vmatrix} -U_{\nu\alpha_{12}}^{k-1,1}(q_k R_{k-1}) & -U_{\nu\alpha_{12}}^{k-1,2}(q_k R_{k-1}) \\ U_{\nu\alpha_{21}}^{k1}(q_k R_k) & -U_{\nu\alpha_{21}}^{k2}(q_k R_k) \end{vmatrix} \Delta'_{1,2k-2} = \\ &= (U_{\nu\alpha_{12}}^{k-1,1} U_{\nu\alpha_{21}}^{k2} - U_{\nu\alpha_{12}}^{k-1,2} U_{\nu\alpha_{21}}^{k1}) \Delta'_{1,2k-2} - (U_{\nu\alpha_{22}}^{k-1,1} U_{\nu\alpha_{21}}^{k2} - U_{\nu\alpha_{22}}^{k-1,2} U_{\nu\alpha_{21}}^{k1}) \Delta_{1,2k-2}, \end{aligned}$$

звідки отримуємо

$$\begin{aligned} \Delta_{1,2k} &= \Delta_{\nu\alpha_{11}}(q_k R_{k-1}, q_k R_k) \Delta'_{1,2k-2} - \Delta_{\nu\alpha_{21}}(q_k R_{k-1}, q_k R_k) \Delta_{1,2k-2}; \\ \Delta'_{1,2k} &= \Delta_{\nu\alpha_{12}}(q_k R_{k-1}, q_k R_k) \Delta'_{1,2k-2} - \Delta_{\nu\alpha_{22}}(q_k R_{k-1}, q_k R_k) \Delta_{1,2k-2}; k = \overline{2, n}. \end{aligned}$$

*Рекурсивний алгоритм обчислення визначника системи  $\Delta_{\nu\alpha}^*(p)$ . Розклавши визначник системи по останньому  $(2n+2)$ -му рядку, одержуємо*

$$\begin{aligned}
\Delta_{v\alpha}^*(p) &= \begin{vmatrix} -U_{v\alpha_{12}}^{n,1}(q_n R_n) & -U_{v\alpha_{12}}^{n,2}(q_n R_n) \\ U_{v\alpha_{22}}^{n+1,1}(q_{n+1} R_{n+1}) & U_{v\alpha_{22}}^{n+1,2}(q_{n+1} R_{n+1}) \end{vmatrix} \cdot \Delta_{1,2n} - \begin{vmatrix} -U_{v\alpha_{22}}^{n,1}(q_n R_n) & -U_{v\alpha_{22}}^{n,2}(q_n R_n) \\ U_{v\alpha_{22}}^{n+1,1}(q_{n+1} R_{n+1}) & U_{v\alpha_{22}}^{n+1,2}(q_{n+1} R_{n+1}) \end{vmatrix} \cdot \Delta'_{1,2n} = \\
&= \left[ U_{v\alpha_{12}}^{n,1}(q_n R_n) \cdot U_{v\alpha_{22}}^{n+1,2}(q_{n+1} R_{n+1}) - U_{v\alpha_{12}}^{n,2}(q_n R_n) \cdot U_{v\alpha_{22}}^{n+1,1}(q_{n+1} R_{n+1}) \right] \Delta'_{1,2n} - \\
&- \left[ U_{v\alpha_{22}}^{n,1}(q_n R_n) \cdot U_{v\alpha_{22}}^{n+1,2}(q_{n+1} R_{n+1}) - U_{v\alpha_{22}}^{n,2}(q_n R_n) \cdot U_{v\alpha_{22}}^{n+1,1}(q_{n+1} R_{n+1}) \right] \Delta_{1,2n} = \\
&= \Delta_{v\alpha_{12}}(q_{n+1} R_{n+1}, q_{n+1} R_{n+1}) \cdot \Delta'_{1,2n} - \Delta_{v\alpha_{11}}(q_{n+1} R_n, q_{n+1} R_{n+1}) \cdot \Delta_{1,2n}
\end{aligned} \tag{0.148}$$

де визначники  $\Delta_{1,2n}, \Delta'_{1,2n}$  обчислюються за формулами (18) для  $k=n$ . Тут

$$\begin{aligned}
\Delta_{v\alpha_{11}}(q_k R_{k-1}, q_k R_k) &= U_{v\alpha_{12}}^{k-1,1}(q_k R_{k-1}) \cdot U_{v\alpha_{11}}^{k,2}(q_k R_k) - U_{v\alpha_{12}}^{k-1,2}(q_k R_{k-1}) \cdot U_{v\alpha_{11}}^{k,1}(q_k R_k); \\
\Delta_{v\alpha_{22}}(q_k R_{k-1}, q_k R_k) &= U_{v\alpha_{22}}^{k-1,1}(q_k R_{k-1}) \cdot U_{v\alpha_{21}}^{k,2}(q_k R_k) - U_{v\alpha_{22}}^{k-1,2}(q_k R_{k-1}) \cdot U_{v\alpha_{21}}^{k,1}(q_k R_k); \\
\Delta_{v\alpha_{12}}(q_k R_{k-1}, q_k R_k) &= U_{v\alpha_{12}}^{k-1,1}(q_k R_{k-1}) \cdot U_{v\alpha_{21}}^{k,2}(q_k R_k) - U_{v\alpha_{12}}^{k-1,2}(q_k R_{k-1}) \cdot U_{v\alpha_{21}}^{k,1}(q_k R_k); \\
\Delta_{v\alpha_{21}}(q_k R_{k-1}, q_k R_k) &= U_{v\alpha_{22}}^{k-1,1}(q_k R_{k-1}) \cdot U_{v\alpha_{11}}^{k,2}(q_k R_k) - U_{v\alpha_{22}}^{k-1,2}(q_k R_{k-1}) \cdot U_{v\alpha_{11}}^{k,1}(q_k R_k).
\end{aligned}$$

*Процедура обчислення визначників  $A_{1,2j}, A'_{1,2j}$ . Покладемо*

$$\begin{aligned}
A_{1,2n} &= \begin{vmatrix} -U_{v\alpha_{22}}^{n,1}(q_{n+1} R_n) & -U_{v\alpha_{22}}^{n,2}(q_{n+1} R_n) \\ U_{v\alpha_{22}}^{n+1,1}(q_{n+1} R_{n+1}) & U_{v\alpha_{22}}^{n+1,2}(q_{n+1} R_{n+1}) \end{vmatrix} = -\Delta_{v\alpha_{11}}(q_{n+1} l_n, q_{n+1} l_{n+1}); \\
A'_{1,2n} &= \begin{vmatrix} -U_{v\alpha_{12}}^{n,1}(q_{n+1} R_n) & -U_{v\alpha_{12}}^{n,2}(q_{n+1} R_n) \\ U_{v\alpha_{22}}^{n+1,1}(q_{n+1} R_{n+1}) & U_{v\alpha_{22}}^{n+1,2}(q_{n+1} R_{n+1}) \end{vmatrix} = -\Delta_{v\alpha_{12}}(q_{n+1} l_n, q_{n+1} l_{n+1}).
\end{aligned}$$

Відповідно визначники  $A_{1,2k}, A'_{1,2k}$  обчислюються так:

$$\begin{aligned}
A_{1,2k} &= \begin{vmatrix} -U_{v\alpha_{22}}^{k+1,1}(q_{k+2} R_{k+1}) & -U_{v\alpha_{22}}^{k+1,2}(q_{k+2} R_{k+1}) \\ U_{v\alpha_{11}}^{k+2,1}(q_{k+2} R_{k+2}) & U_{v\alpha_{11}}^{k+2,2}(q_{k+2} R_{k+2}) \end{vmatrix} A_{1,2k+2} - \begin{vmatrix} -U_{v\alpha_{22}}^{k+1,1}(q_{k+2} R_{k+1}) & -U_{v\alpha_{22}}^{k+1,2}(q_{k+2} R_{k+1}) \\ U_{v\alpha_{21}}^{k+2,1}(q_{k+2} R_{k+2}) & -U_{v\alpha_{21}}^{k+2,2}(q_{k+2} R_{k+2}) \end{vmatrix} \cdot A'_{1,2k+2}; \\
A'_{1,2k} &= \begin{vmatrix} -U_{v\alpha_{12}}^{k+1,1}(q_{k+2} R_{k+1}) & -U_{v\alpha_{12}}^{k+1,2}(q_{k+2} R_{k+1}) \\ U_{v\alpha_{11}}^{k+2,1}(q_{k+2} R_{k+2}) & U_{v\alpha_{11}}^{k+2,2}(q_{k+2} R_{k+2}) \end{vmatrix} A_{1,2k+2} - \begin{vmatrix} -U_{v\alpha_{12}}^{k+1,1}(q_{k+2} R_{k+1}) & -U_{v\alpha_{12}}^{k+1,2}(q_{k+2} R_{k+1}) \\ U_{v\alpha_{21}}^{k+2,1}(q_{k+2} R_{k+2}) & -U_{v\alpha_{21}}^{k+2,2}(q_{k+2} R_{k+2}) \end{vmatrix} \cdot A'_{1,2k+2};
\end{aligned}$$

або

$$A_{\overline{1,2k}} = \Delta_{\nu\alpha_{22}}(q_{k+2}R_{k+1}, q_{k+2}R_{k+2})A'_{\overline{1,2k+2}} - \Delta_{\nu\alpha_{21}}(q_{k+2}R_{k+1}, q_{k+2}R_{k+2})A_{\overline{1,2k+2}};$$

$$A'_{\overline{1,2k}} = \Delta_{\nu\alpha_{12}}(q_{k+2}R_{k+1}, q_{k+2}R_{k+2})A'_{\overline{1,2k+2}} - \Delta_{\nu\alpha_{11}}(q_{k+2}R_{k+1}, q_{k+2}R_{k+2})A_{\overline{1,2k+2}}; k = \overline{2, n-2}.$$

Зауважимо, що рекурентний алгоритм обчислення визначника системи  $\Delta_{\nu\alpha}^*(p)$  може бути побудований з використанням системи визначників  $A_{\overline{1,2k}}, A'_{\overline{1,2k}}, k = \overline{2, n}$ .

## 2.5. Комп'ютерне моделювання радіального розподілу електричного поля заряджених частинок у $n$ -компонентному нанопористому середовищі

Профілі розподілу електричного поля, створюваного зарядженими частинками, що формується всередині досліджуваної  $n$ -компонентної нанопористої структури побудовані на основі рівняння Пуассона з використанням одержаних розподілів концентрацій адсорбтиву (0.146), (0.147):

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} [r\varphi_j(t, r)] = -\frac{\tilde{Q}_j(t, r)}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon(r)} \quad (0.149)$$

де  $\tilde{Q}_j(t, r)$  – радіальний розподіл заряду в  $j$ -му шарі нанопористої структури

$$\tilde{Q}_j(t, r) = e [C_j(t, r) - Q_j(t, r)] \quad (0.150)$$

і тоді діелектрична проникність системи визначається

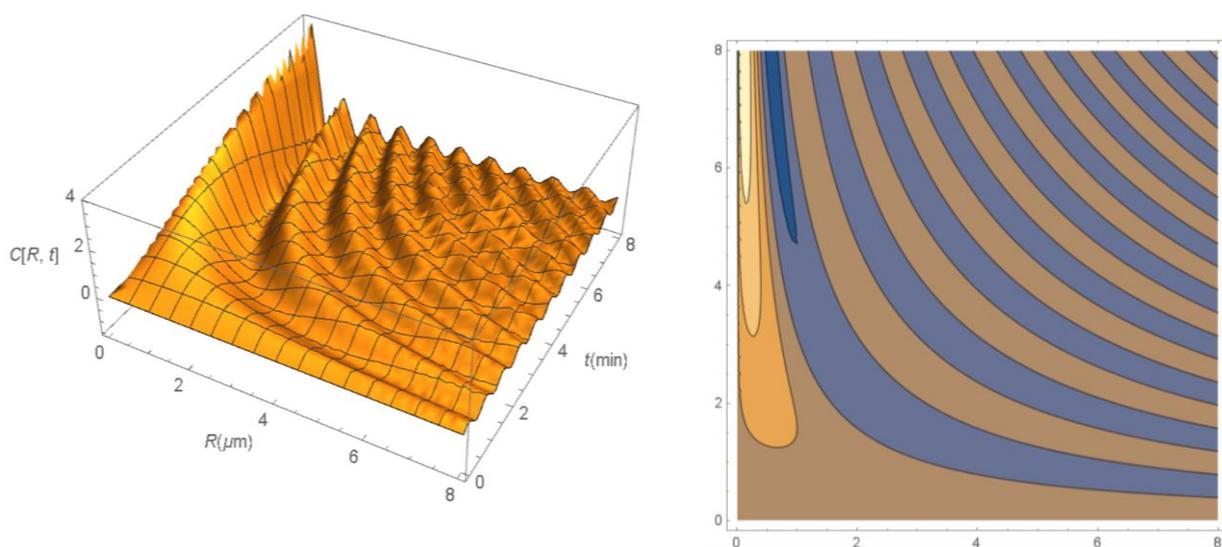
$$\varepsilon(r) = \sum_{i=0}^N \varepsilon_{(i)} [\theta(r - r_{(i)}) - \theta(r - r_{(i+1)})], r_{(n+1)} \rightarrow +\infty \quad (0.151)$$

Розв'язання рівняння електричного поля частинок нанопористого композиту (0.149) згідно з (0.150), (0.151) у комплексі з урахуванням отриманих

векторних аналітичних розподілів концентрацій адсорбату (0.146), (0.147) виконано на багатовимірній сітці [20].

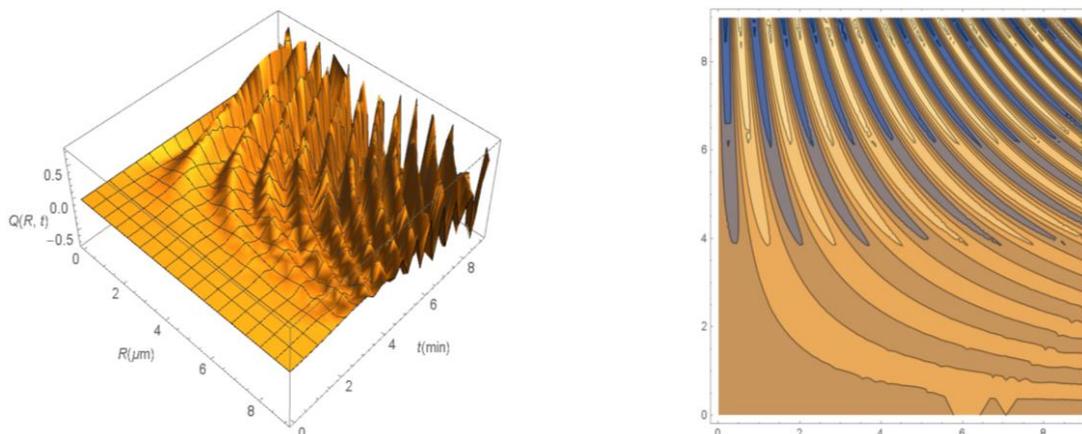
Для чисельного моделювання використовувались технологічні параметри наноструктури, експериментально досліджені в [21, 22]. Ця наноструктура створена з плівок матеріалів  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . Товщина плівки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  становить 0.1 мкм, а плівки  $\text{SiO}_2$  – 0.09 мкм.

На Рисунку 2.2 результати розрахунків концентрації  $C(t,r)$  заряджених частинок адсорбату у досліджуваному зразку, а також переріз просторової залежності площиною, який більшою мірою демонструє радіальний розподіл частинок у шарах нанопористої структури. Наведені на Рисунку 2.2 залежності демонструють розподіл концентрації заряджених частинок адсорбату в наноструктурі, яка утворена 15 шарами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та 16 шарами  $\text{SiO}_2$ . Як видно з Рисунка 2.2, протягом заданого інтервалу часу (до 30 хв) заряджені частинки накопичуються в шарах мікросистеми так, що вони містяться переважно в шарах матеріалу  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (світлі смуги), на відміну від шарів  $\text{SiO}_2$ , де частинки адсорбату фактично не накопичуються.



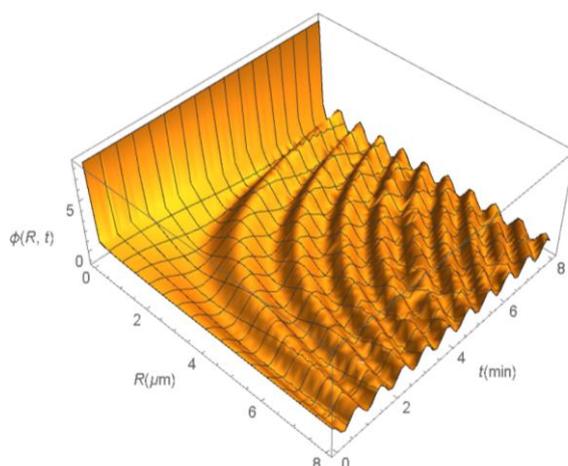
**Рисунок 2.2** Просторово-часова залежність концентрації заряджених частинок у міжкристалітному просторі та переріз цієї залежності

На Рисунку 2.3 наведено результати розрахунку концентрації адсорбату у внутрішньокристалітному просторі, а саме в нанопорах шарів досліджуваного композиту.



**Рисунок 2.3** Просторово-часова залежність концентрації заряджених частинок у внутрішньокристалітному нанопористому просторі та переріз цієї залежності

Як видно з розрахункових залежностей, концентрація заряджених частинок (молекул адсорбату) у нанопорах менша ніж у міжкристалітному просторі, що свідчить про насичення адсорбатом нанопор композиту. Це є ознакою досягнення фазової рівноваги між дифундованим адсорбатом у міжкристалітному просторі шарів нанопористої структури та адсорбатом у нанопорах. Слід зазначити, що переріз просторової залежності площиною для цієї залежності фактично подібний до залежності, зображеної на Рисунку 2.4.



**Рисунок 2.4** Просторово-часова залежність потенціалу електричного поля всередині досліджуваної наноструктури

Рисунок 2.4 ілюструє результат чисельного моделювання просторово-часового розподілу електростатичного потенціалу, створюваного всередині наноструктури накопиченими в ній зарядами. Як видно з розрахункової залежності, електричне поле фактично існує лише всередині шарів, які в основному заповнені зарядженими частинками адсорбату. На межі утворених шарів  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{SiO}_2$  потенціал електричного поля значно і швидко зменшується.

## 2.6. Висновки до розділу 2

Розроблена математична модель адсорбції в обмеженому циліндричному неоднорідному багат шаровому нанопористому середовищі та отримані високопродуктивні векторні аналітичні розв'язки, що в загальному випадку описують вплив внутрішньокінетичних чинників перенесення заряджених частинок адсорбату, основними серед яких є вплив багатокomпонентності наноструктури по радіальній координаті  $r$  та відповідно системи  $n$ -інтерфейсних поверхневих взаємодій між шарами. Реалізація таких векторних аналітичних розв'язків є маловитратною і не потребує великих обсягів обчислень порівняно з суто чисельними методами, дає змогу ефективно розпаралелювати обчислення за рахунок впровадження нових матричних рекурентних процедур обчислення функцій неоднорідних і зворотніх взаємодій (впливів) мікро- і макропроцесів та елементів наноструктури, включаючи умови рівноваги на кожному із них. Це дає можливість ефективно моделювати та якісно графічно візуалізувати профілі концентрацій адсорбату у просторах макро- і нанопор, розподіляти електричний потенціал, проводити комплексний аналіз інтегральної переносу для неоднорідних багатоскладових нанопористих структур з різними фізичними властивостями.

## 2.7. Список використаних джерел

1. Van Assche T. R. C., Baron G. V, Denayer J. F. M. An explicit multicomponent adsorption isotherm model: Accounting for the size-effect for components with Langmuir adsorption behavior. *Adsorption*. 2018. 24. P. 517–530. URL: <https://doi.org/10.1007/s10450-018-9962-1>.

2. Rad L. R., Anbia M. Zeolite-based composites for the adsorption of toxic matters from water: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. Vol. 9. Issue 5. 106088. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106088>.
3. Nandanwar S.U., Corbin D.R., Shiflett M.B. A review of porous adsorbents for the separation of nitrogen from natural gas. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2020. Vol. 59. No. 30. P. 13355–13369. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02730>.
4. Feng C., Jiaqiang E., Han W., Deng Y., Zhang B., Zhao X., Han D. Key technology and application analysis of zeolite adsorption for energy storage and heat-mass transfer process: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2021. Vol. 144. 110954. URL: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110954>.
5. Unger N., Bond T. C., Wang J. S., Koch D. M., Menon S., Shindell D. T., Bauer S. Attribution of climate forcing to economic sectors. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2010. Vol. 107. No. 8. 3382–3387. URL: <https://doi.org/10.1073/pnas.0906548107>.
6. Niu X., Bai Y., Du Y., Qi H., Chen Y. Size controllable synthesis of ZSM-5 zeolite and its catalytic performance in the reaction of methanol conversion to aromatics. *Royal Society Open Science*. 2022. Vol. 9. Issues 3. 211284. URL: <https://doi.org/10.1098/rsos.211284>.
7. Puertolas B., Navarro M. V, Lopez J. M., Murillo R., Mastral A. M., Garcia T. Modelling the heat and mass transfers of propane onto a ZSM-5 zeolite. *Separation Purification Technology*. 2012. Vol. 86. P. 127–136. URL: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.10.036>
8. Kärger Jörg, Ruthven D.M., Theodorou D.N. Diffusion in nanoporous materials. John Wiley & Sons, Hoboken, USA. 2012.
9. Krishna R. Thermodynamically consistent methodology for estimation of diffusivities of mixtures of guest molecules in microporous materials. *ACS Omega*. 2019. Vol. 4. No. 8. P. 13520–13529. URL: <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01873>.

10. Petryk M., Leclerc S., Canet D., Sergienko I., Deineka V., Fraissard J. Competitive diffusion of gases in a zeolite bed: NMR and slice procedure, modelling and parameter identification. *The Journal Physical Chemistry C*. 2015. Vol. 119. No. 47. P. 26519–26525. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07974>.
11. Petryk M., Gancarczyk T., Khimich O. Methods of mathematical modeling and identification of complex processes and systems on the basis of high-performance calculations (Neuro-and nanoporous feedback cyber systems, models with sparse structure data, parallel computations). Wydawnictwo Naukowe Akademii Techniczno-Humanistycznej w Bielsku-Białej. 2021.
12. Petryk M. R., Khimich A., Petryk M. M., Fraissard J. Experimental and computer simulation studies of dehydration on microporous adsorbent of natural gas used as motor fuel. *Fuel*. 2019. Vol. 239. P. 1324–1330. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.134>.
13. Хімич О. М., Петрик М. Р., Михалик Д. М., Бойко І. В., Попов О. В., Сидорук В. А. Методи математичного моделювання та ідентифікації складних процесів і систем на основі високопродуктивних обчислень. Київ: Інститут кібернетики ім. В. М. Глушкова, 2019. 190 с.
14. Sergienko I. V., Peryk M. R., Fraissard J., Leclerk S. Highly efficient methods of the identification of competitive diffusion parameters in heterogeneous media of nanoporous particles. *Cybernetics and Systems Analysis*. 2015. Vol. 51. No. 4. P. 529–546. URL: <https://doi.org/10.1007/s10559-015-9744-7>.
15. Doetsch G. Handbuch der Laplace-Transformation: Band I: Theorie der Laplace-Transformation. Springer Basel AG, 2013. 581 p.
16. Staines J. The Heaviside Operational Calculus: The Laplace Transform for Electrical Engineers. California: Amazon, 2013.
17. Ленюк М. П., Петрик М. Р. Інтегральні перетворення Фур'є, Бесселя із спектральним параметром в задачах математичного моделювання масопереносу в неоднорідних середовищах. Київ: Наук. думка, 2000. 372 с.

18. Petryk M. R., Boyko I. V., Khimich O. M., Petryk O. Yu. High-Performance Methods of Modeling the Adsorption with Feedback in Heterogeneous Multicomponent Nanoporous Media. *Cybernetics and System Analysis*. 2022. Vol. 58. No. 5. P. 787–805. URL: <https://doi.org/10.1007/s10559-022-00512-8>.
19. Petryk M.R., Boyko I.V., Khimich O.M., Petryk M.M. High-Performance Supercomputer Technologies of Simulation of Nanoporous Feedback Systems for Adsorption Gas Purification. *Cybernetics and System Analysis*. 2020. Vol. 56. No. 5. P. 835–847. URL: <https://doi.org/10.1007/s10559-020-00304-y>.
20. Deng H. A Heaviside function-based density representation algorithm for truss-like buckling-induced mechanism design. *J. Numer. Methods Eng.* 2019. Vol. 119. P. 1069–1097.
21. Broas M., Kanninen O., Vuorinen V., Tilli M., Paulasto-Kröckel M. Chemically Stable Atomic-Layer-Deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films for Processability. *ACS Omega*. 2017. Vol. 7. P. 3390–33981.
22. Arl D., Rogé V., Adjeroud N., Pistillo B.R., Sarr M., Bahlawane N., Lenoble D. SiO<sub>2</sub> thin film growth through a pure atomic layer deposition technique at room temperature. *RSC Adv*. 2020. Vol. 31. P. 18073–180812.

## РОЗДІЛ 3

### МОДЕЛЮВАННЯ ТА ІДЕНТИФІКАЦІЯ ПАРАМЕТРІВ СКЛАДНИХ ПРОЦЕСІВ КОМПЕТИТИВНОЇ АДСОРБЦІЇ ТА ДИФУЗІЇ ГАЗІВ У СЕРЕДОВИЩІ НАНОПОРИСТИХ ЧАСТИНОК З УРАХУВАННЯМ НАНОПЕРЕНОСУ ВЗДОВЖ РАДІУСА ЧАСТИНОК

Наведено теоретичну основу математичного моделювання та ідентифікації параметрів конкурентивної адсорбції газу в середовищі пористих частинок з урахуванням впливу нанопереносу вздовж радіусу частинок пористому каталізаторі з використанням рівноваги Ленгмюра. Запропоновано високоефективні аналітичні розв'язки розглянутих моделей адсорбції на основі операційного методу Гевісайда та підходу декомпозиції моделі та лінеаризації рівноваги Ленгмюра шляхом розкладання у точках фазового температурного фазового переходу. Наведено результати чисельних експериментів на основі високошвидкісних обчислень на багатоядерних комп'ютерах.

#### 3.1. Вступ

Експериментальне та теоретичне дослідження конкурентивної адсорбції та дифузії кількох газів у каталітичних середовищах твердих частинок пористої структури (зокрема в цеолітах) та розподілу адсорбованих фаз є особливо важливим у багатьох областях, таких як розділення газів, гетерогенний каталіз, очищення обмеженої атмосфери, зменшення викидів вихлопних газів, що сприяють глобальному потеплінню тощо. Ці сфери включають розробку систем накопичення енергії та тепло- та масообміну на основі цеоліту [1], систем для адсорбції токсичних речовин із води та атмосфери [2, 3], каталітичні системи [4], зменшення викидів вихлопних газів, що сприяють глобальному потеплінню, і розробка безпечних енергетичних стратегій [1].

Якість математичних моделей для опису адсорбції газів у пористих твердих середовищах з урахуванням розподіленого впливу внутрішнього

нанопереносу всередині нанопор частинок сферичної форми вздовж їх радіусу, починаю від поверхні до центра частинки особливо важлива для розробки науково обґрунтованих різноманітних високоефективних і технологічних рішень.

Адсорбцію взаємодіючих бінарних сумішей на гетерогенних поверхнях аналізували за допомогою теорії та моделювання [6]. Цей формалізм був успішно застосований для моделювання даних адсорбції сумішей CO–O<sub>2</sub> на цеоліті. Моделі багатокomпонентної адсорбції на цеолітах [7, 8], компетитивної адсорбції на цеолітах у відкритих системах з мікрохвильовим нагріванням [9], коефіцієнти дифузії в нанопористих та мікропористих матеріалах [10, 11] та внутрішню молекулярну кінетику компетитивної дифузії газів у цеоліті методом Монте Карло моделювання [12], інтегральний вплив мікропереносу адсорбції [13–16]. Однак більшість із цих моделей не є універсальними і не повністю відображають складні просторово-часові варіації тепло- та масопереносу всередині між- та внутрішньочастинкових просторів, включаючи внутрішню кінетику адсорбції та десорбції всередині нанопористих частинок, включаючи якісний аналіз просторово-часових розподілів адсорбованих/десорбованих компонент адсорбату вздовж координат радіусу частинок (внутрішньочастинковий простір) та положень їх просторового розміщення вздовж геометричної координати товщини шару середовища в напрямі руху газового потоку суміші взаємодіючого адсорбату. Зокрема, рівняння адсорбційної рівноваги в основному визначалися спрощеними квазістаціонарними та ізотермічними залежностями.

Використовувана нами при дослідженні оригінальна експериментальна методика ядерно-магнітного резонансу (ЯМР) [16, 17], ЯМР-зображення якої дає сигнал, характерний для кожного адсорбованого компоненту газу шляхом послідовного сканування тонких шарів адсорбційного середовища нанопористих частинок в кожен момент часу і значенню координати положення кожного рівня досліджуваних тонких шарів середовища. В результаті цього отримується якісний сумарний (інтегральний) розподіл

декількох компонентів адсорбованої нанопористими частинками суміші газів всередині нанопористого каталізатора (разом у двох фазах – у міжчастинковому і внутрічастинковому просторах) у складних процесах компетитивної дифузії та адсорбції. Однак щоб визначити окремо розподіли компонентів адсорбату у міжчастинковому та внутрічастинковому (внутрікристалітному) просторах на запропонована нова методологія моделювання (прямі і обернені задачі) компетитивної дифузії та адсорбції з урахуванням впливу внутрічастинкового переносу вздовж радіусу сферичних нанопористих частинок, що дає можливість на основі інтегрального розподілу усієї адсорбованої маси (отриманому експериментально) в нанопористому каталізаторі ідентифікувати визначальні чинники внутрішньої кінетики переносу у двох просторах – коефіцієнти дифузії у міжчастинковому та внутрічастинковому просторах каталітичного середовища. Це дозволяє окремо змодельовати просторово-часові розподіли адсорбованих компонентів адсорбату у міжчастинковому просторі (газова фаза) та внутрічастинковому просторі (тверда фаза) вздовж координат радіусу частинок та координати їх розміщення по довжині середовища. Для цього використовуються отримані високошвидкісні аналітичні розв'язки прямих і спряжених задач у двох просторах, що складають аналітичні вирази градієнту функціоналу  $n$  функціоналу нев'язки, що мінімізується з використанням високоефективних регуляризаційних процедур ідентифікації (ітераційних градієнтних методів). Ці коефіцієнти дифузії та концентрації дифундованих компонентів адсорбату в між- та внутрішньокристалітному просторі отримують для кожної позиції частинок в шарі та для різних часів адсорбції. Знання коефіцієнтів компетитивної дифузії та адсорбції реагентів (дифундованих компонентів адсорбату) і продуктів (адсорбованих компонентів) є важливим, коли гетерогенна каталітична реакція здійснюється потоком газової суміші через нанопористий шар каталізатора. Але, як правило, розподіл різних реагентів адсорбованих на каталізаторі, є дуже неоднорідним і, крім того, дуже змінним від одного реагенту до іншого.

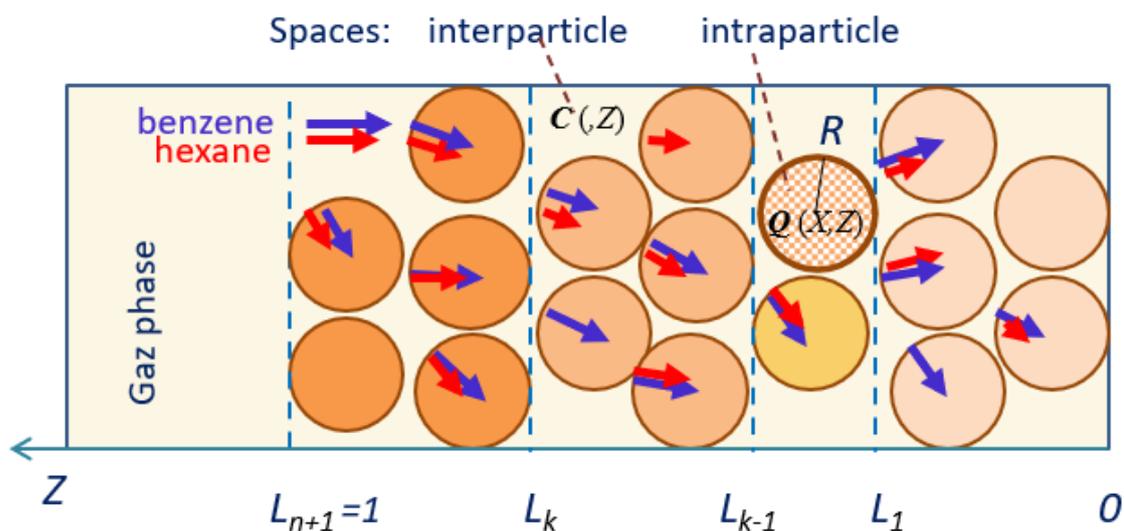
Тому необхідно в кожен момент визначати коефіцієнт дифузії кожного реагенту в присутності інших і його часовий розподіл по всій довжині нанопористого каталізатора.

Техніку ЯМР-візуалізації компетитивної дифузії і адсорбції в нанопористому шарі частинок ґрунтується на тому, що під час адсорбції газової суміші зразок крок за кроком переміщується вертикально відносно дуже тонкої котушки детектора [16, 17]. Передбачається, що робоча область нанопористого каталізатора, що досліджується, складається з  $n$  дуже тонких шарів кристалітів (нанопористих частинок), так що варіація концентрації компонентів адсорбату, поглинених на рівні кожного шару, визначається як функція часу. Особливістю цієї методики є її здатність безпосередньо візуалізувати спільну дифузію кількох газів, оскільки сигнали ЯМР здатні кількісно характеризувати різні компоненти адсорбованих газових сумішей. Тому, вони можуть забезпечити безпосередньо, у будь-який момент і на кожному рівні шару, розподіл кількох газів, що конкурують у дифузії та адсорбції.

У цьому розділі нами подані як окремі експериментальні результати компетитивних дифузії і адсорбції бензолу та гексану в рівних пропорціях через нанопористий шар кристалітів цеоліту та розроблену нами математичну методологію моделювання та ідентифікації параметрів компетитивної дифузії та адсорбції сумішей двох газів, що взаємодіють між собою на умови адсорбційної рівноваги Ленгмюра в каталітичних середовищах нанопористих частинок з урахуванням розподіленого взаємовпливу внутрішнього нанопереносу всередині нанопор частинок сферичної форми вздовж координати їх радіусу та позиції їх розміщення по довжині середовища. Використовуючи операційний метод Гевісайда та інтегральне перетворення Лапласа, нам побудовані високошвидкісні точні аналітичні розв'язки моделей, що дозволяють проводити висопродуктивні обчислення для двокомпонентної спільної адсорбції в гетерогенному шарі цеоліту.

### 3.2. Експеримент

Техніка одержання сигналів ЯМР-зображень, що визначають інтегральні розподіли адсорбованих мас компонентів адсорбату разом у міжчастинковому та внутрічастинковому просторах робочого середовища нанопористого каталізатора при скануванні детектором кожного з його тонких шарів нанопористих кристалітів описані в [16, 18].



**Рисунок 3.1.** Розподіл нанопористих шарів цеоліт-каталізатора та відповідних параметрів дифузії для міжчастинкового та внутрічастинкового просторів:

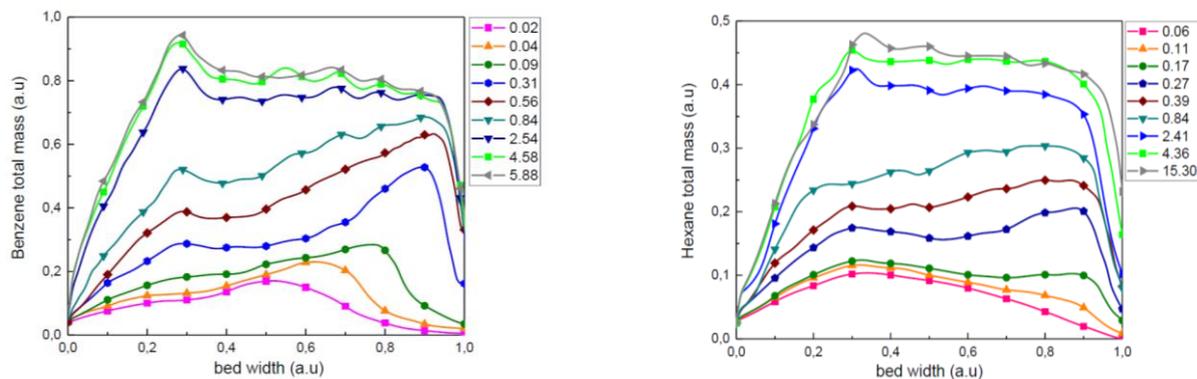
<i>Міжчастинковий простір (макропори)</i>	<i>Внутрічастинковий простір (мікро і нанопори)</i>
Довжина робочої області, $l$ Характеристична позиція $k$ -го шару: $l_k$ Товщина $k$ -го шару: $\Delta l_k = l_k - l_{k-1}$ Міжчастинковий коефіцієнт дифузії в $k$ -му шарі: $D_{inter,k}$	Внутрічастинковий коефіцієнт дифузії в $k$ -му шарі: $D_{intra,k}$ Теоретичним припущенням є, що кристаліти цеоліту мають сферичну форму (радіус $R$ ); $x = 0$ відповідає центру кулі, а $x = R$ – її поверхні $l \gg R$ ; $D_{inter,k} \gg D_{intra,k}$

Верхня межа циліндричного шару кристалітів цеоліту піддається постійному тиску кожного газу (Рисунок 3.1). Компетитивна дифузія двох газів є аксіальною в макропорах міжкристалітного простору (напрямок  $z$  по висоті  $l$  шару) і радіальною в мікро- і нанопорах кристалітів цеоліту. Згідно з умовами експерименту робоче нанопористе середовище цеоліт-каталізатра складається з великої кількості,  $n$ , дуже тонких шарів нанопористих кристалітів товщиною  $\Delta l = l_k - l_{k-1}$ , перпендикулярною до поширення газу в напрямку  $z$ . Відповідні коефіцієнти між- та внутрішньокристалітного простору  $D_{\text{inter,sk}}$  та  $D_{\text{intra,sk}}$  відповідно.

### 3.3. Експериментальні результати: Криві адсорбції газоподібного бензолу та гексану

Експериментальні результати були узагальнені в [17, 18]: спектр кожного газу в кожен момент і кожен шар нанопористих кристалітів, а також концентрації бензолу та гексану вздовж зразка для кожного часу дифузії. Тут ми будемо використовувати лише еволюцію концентрацій бензолу та гексану, як функцію часу на різних рівнях зразка, на яких ґрунтуються обчислення, пов'язані з ідентифікацією коефіцієнтів дифузії та просторово-часових розподілів миттєвих між- та внутрішньокристалітних концентрацій. На рис. 2 чітко видно, що в обраних умовах експерименту адсорбція бензолу переважає адсорбції гексану в кожен момент. Крім того, можна помітити, що в стані рівноваги кількість бензолу в цеоліті вдвічі перевищує кількість гексану, що кількісно вказує на відносну спорідненість до двох адсорбатів. Ці криві відображають концентрації як функції часу, які повинні бути усереднені для всіх наступних математичних представлень. Ці модуляції концентрацій слабкі в нижніх шарах колони і можуть бути наслідком помилок у вимірюванні невеликих величин. Ті, що ближче до надходження газової суміші в адсорбційну колону цих концентрацій, є більшими та подібними для двох газів. Ми припустили, що такі коливання можуть бути наслідком того факту, що міжкристалітна адсорбція на рівнях, близьких до газової фази, є швидкою

порівняно з рівновагою тверде тіло-газ, яка не є настільки миттєвою для суміші, як для окремого компонента [17]. Кожному незначному зниженню тиску газу водночас може відповідати невелика швидка десорбція.



**Рисунок 3.2** Залежність від часу зміни концентрацій бензолу та гексану (умовні одиниці) на різних рівнях зразка

### 3.4. Двопросторова різнорозмірна математична модель конкурентної адсорбції в каталітичних середовищах нанопористих частинок на основі рівноваги Ленгмюра

#### 3.4.1. Різнорозмірна модель конкурентної адсорбції в загальній постановці

Представлена модель є узагальненням біполярної моделі, розробленої Рутвенном і Каргером [10], та Петриком М. і Фресаром Ж. [18, 19] щодо розробки складного процесу конкурентної дифузії та адсорбції на основі низки фізичних гіпотез, що визначають процес. Процес дифузії включає два типи масопереносу: дифузію в макропорах (міжкристалітний простір) і радіальну дифузію в мікро- і нанопорах кристалітів (внутрішньокристалітний простір), спрямовану від поверхні сферичних частинок до центру (рис. 1). Під час еволюції системи до рівноваги існують градієнти концентрації в макропорах і/або в мікро- і нанопорах. Усі кристаліти сферичні й мають однаковий радіус  $R$ ; шар кристалітів рівномірно упакований. Модель ґрунтується на розгляді транспорту вхідного газового потоку суміші в міжчастинковому та внутрішньочастинковому просторах.

Основна гіпотеза, прийнята для розробки моделі, представленої в найзагальнішому формулюванні, полягає в тому, що взаємодія між спільно адсорбованими молекулами декількох газів та мікро і нанопорами кристалітів визначається компетитивною нелінійною адсорбційною рівновагою, що виникає на зовнішніх поверхнях нанопористих частинок (кристалітів) у вигляді залежності адсорбційної рівноваги розширеного рівняння Ленгмюра до бінарних або багатокомпонентних систем. [10, 18].

Беручи до уваги ці гіпотези та фізичні припущення [9, 10], розвинута нами різнорозмірна нелінійна модель компетитивної адсорбції двох газів має вигляд:

$$\frac{\partial C_{s_k}(t, Z)}{\partial t} = \frac{D_{inter\ s_k}}{l^2} \frac{\partial^2 C_{s_k}}{\partial Z^2} - \Gamma_{s_k} \frac{D_{intra\ s_k}}{R^2} \left( \frac{\partial Q_{s_k}}{\partial X} \right)_{X=1} \quad (0.152)$$

$$\frac{\partial Q_{s_k}(t, X, Z)}{\partial t} = \frac{D_{intra\ s_k}}{R^2} \left( \frac{\partial^2 Q_{s_k}}{\partial X^2} + \frac{2}{X} \frac{\partial Q_{s_k}}{\partial X} \right) \quad (0.153)$$

з початковими умовами with initial conditions:

$$\begin{aligned} C_{s_k}(t, Z)|_{t=0} = 0, \quad Q_{s_k}(t, X, Z)|_{t=0} = 0, \\ Z \in (0, 1), \quad X \in (0, 1); \quad s = \overline{1, 2}, k = \overline{1, n+1} \end{aligned} \quad (0.154)$$

Крайовими умовами по координаті X для нанопористої частинки та умови компетитивної рівноваги Ленгмюра (КРЛ) [10]:

$$\frac{\partial}{\partial X} Q_{s_k}(t, X, Z)|_{X=0} = 0 \quad (0.155)$$

$$\begin{aligned} Q_{s_k}(t, X, Z)|_{X=1} = \frac{K_s C_{s_k}(t, Z)}{1 + K_1 C_{l_k}(t, Z) + K_2 C_{2k}(t, Z)}, \\ s = \overline{1, 2}, \quad k = \overline{1, n+1}, (\text{умова КРЛ}) \end{aligned} \quad (0.156)$$

крайові та інтерфейсні умови по координаті  $Z$ :

$$C_{s_{n+1}}(t, Z)|_{Z=1} = \theta_{s_{n+1}}, \quad \frac{\partial}{\partial Z} C_{s_1}(t, Z)|_{Z=0} = 0, \quad (0.157)$$

$$\theta_{s_{n+1}} = \begin{cases} 1, & s = 1 \\ 0.5, & s = 2 \end{cases}, \quad k = \overline{1, n+1}, \quad t > 0,$$

$$\left[ C_{s_k}(t, Z) - C_{s_k}(t, Z) \right]_{Z=L_k} = 0, \quad (0.158)$$

$$\frac{\partial}{\partial Z} \left[ C_{s_{k-1}}(t, Z) - \frac{D_{inter_{s_k}}}{D_{inter_{s_{k-1}}}} C_{s_k}(t, Z) \right]_{Z=L_k} = 0, \quad k = \overline{1, n}$$

де  $K_s < 1$  константа адсорбції  $s$ -го компонента адсорбату,  $D_{inter,sk}$ ,  $D_{intra,sk}$  – коефіцієнти дифузії для міжчасткового простору та внутрічастинкового простору для  $s$ -го адсорбату.

Умови (0.156) передбачають компетитивні адсорбційні рівноваги Ленгмюра на поверхні кристалітів для  $s$ -их компонентів адсорбатів,  $s = \overline{1, 2}$ . Компетитивні коефіцієнти дифузії  $D_{intra_{s_k}}$  і  $D_{inter_{s_k}}$  можна розглядати як функції часу та положення частинки в шарі цеоліту. Значення умовних позначень наведено в номенклатурі.

### 3.4.2. Обернена модель ідентифікації коефіцієнтів компетитивної дифузії і адсорбції. Застосування до суміші бензен-гексан

На основі розробленої нелінійної моделі коадсорбції (0.152)–(0.158) ми будуємо обернену модель для ідентифікації компетитивних коефіцієнтів дифузії  $D_{intra_{s_k}}$  та  $D_{inter_{s_k}}$  як функції часу та координати в шарі цеоліту.

Математична модель кінетики дифузії газу в шарі цеоліту визначена в областях  $\Omega_k = (0, t^{total}) \times \Omega_k$ , ( $\Omega_k = (L_{k-1}, L_k)$ ,  $k = \overline{1, n+1}$ ,  $L_0 = 0 < L_1 < \dots < L_{n+1} = 1$ ): побудувати розв'язок системи диференціальних рівнянь (1)–(7) з додатковою умовою (ЯМР-експериментальні дані):

$$\left[ C_{s_k}(t, Z) + \bar{Q}_{s_k}(t, Z) \right] \Big|_{h_k} = M_{s_k}(t, Z) \Big|_{h_k}, \quad s = \overline{1, 2}; \quad h_k \in \Omega_k \quad (0.159)$$

$$Z \in \Omega_k, \quad k = \overline{1, n+1}$$

Задача (0.152)–(0.158), (0.159) полягає у знаходженні невідомих функцій  $D_{\text{intra}_{s_k}} \in \Omega_t$ ,  $D_{\text{inter}_{s_k}} \in \Omega_t$  ( $D_{\text{intra}_{s_k}} > 0$ ,  $D_{\text{inter}_{s_k}} > 0$ ,  $s = \overline{1, 2}$ ), де адсорбовані маси  $C_{s_k}(t, Z) + \bar{Q}_{s_k}(t, Z)$  задовольняють умову (8) для кожної межі спостереження  $h_k \subset \Omega_k$   $k$ -го шару.

Тут:

$$\Gamma_{s_k} = \frac{\varepsilon_{\text{inter}_k} c_{s_k}}{\varepsilon_{\text{inter}_k} c_{s_k} + (1 - \varepsilon_{\text{inter}_k}) q_{s_k}} \approx \frac{\varepsilon_{\text{inter}_k} K_{s_k}}{(1 - \varepsilon_{\text{inter}_k})}, \quad K_{s_k} = \frac{1}{\gamma_{s_k}} = \frac{c_{s_k^\infty}}{q_{s_k^\infty}} < 1,$$

$$e_{\text{inter}_j} = \frac{\varepsilon_{\text{inter}} c_j}{\varepsilon_{\text{inter}} c_j + (1 - \varepsilon_{\text{inter}}) q_j} \approx \frac{\varepsilon_{\text{inter}}}{(1 - \varepsilon_{\text{inter}}) \tilde{K}_j},$$

$\bar{Q}_s(t, Z) = \int_0^1 Q_s(t, X, Z) X dX$  – середня концентрація адсорбованих компонентів у мікропорах;  $M_s(t, Z) \Big|_{h_k}$  – експериментальний розподіл маси  $s$ -го компонента адсорбату сумарно в макропорах та адсорбованого в нанопорах на межі  $h_k \subset \Omega_k$  (результати даних ЯМР, Рисунок 3.2).

### 3.4.3. Ітераційний градієнтний метод ідентифікації коефіцієнтів конкурентивної дифузії

Ідентифікація  $D_{\text{intra}_{s_k}}$  і  $D_{\text{inter}_{s_k}}$  є складною математичною задачею. Загалом неможливо отримати коректну постановку задачі (0.152)–(0.158) для створення унікального аналітичного розв'язку через складність врахування всіх фізичних параметрів (зміни температури та тиску, структури кристалітів), нелінійність ізотерм Ленгмюра та ін.), а також недостатня кількість достовірних експериментальних даних, похибки вимірювань та інші фактори.

Тому, згідно з [10, 17] розрахунок коефіцієнтів конкуритивної дифузії вимагає використання моделі для кожної ітерації, шляхом мінімізації різниці між розрахунковими значеннями та експериментальними даними. Розрахунок коефіцієнтів дифузії (0.152)–(0.158) зводиться до проблеми мінімізації похибки між розв'язком моделі та експериментальними даними, розв'язок уточнюється поетапно за допомогою спеціальної процедури обчислення, яка використовує швидкі високопродуктивні градієнтні методи [19–22].

Відповідно до [18, 22] і використовуючи градієнтний метод мінімізації похибок для розрахунку  $D_{intra_{s_k}}$  і  $D_{inter_{s_k}}$   $s$ -ї компоненти дифузії, отримуємо ітераційний вираз для  $m+1$ -го кроку розрахунку:

$$\begin{aligned}
 D_{intra_{s_k}}^{m+1}(t) &= D_{intra_{s_k}}^m(t) - \nabla J_{D_{intra_{s_k}}}^m(t) \frac{\left[ C_{s_k}(D_{inter_{s_k}}^m, D_{intra_{s_k}}^m; t, h_k) + \bar{Q}_{s_k}(D_{inter_{s_k}}^m, D_{intra_{s_k}}^m; t, h_k) - M_{s_k}(t) \right]^2}{\left\| \nabla J_{D_{intra_{s_k}}}^m(t) \right\|^2 + \left\| \nabla J_{D_{inter_{s_k}}}^m(t) \right\|^2}, \\
 D_{inter_{s_k}}^{m+1}(t) &= D_{inter_{s_k}}^m(t) - \nabla J_{D_{inter_{s_k}}}^m(t) \frac{\left[ C_{s_k}(D_{inter_{s_k}}^m, D_{intra_{s_k}}^m; t, h_k) + \bar{Q}_{s_k}(D_{inter_{s_k}}^m, D_{intra_{s_k}}^m; t, h_k) - M_{s_k}(t) \right]^2}{\left\| \nabla J_{D_{intra_{s_k}}}^m(t) \right\|^2 + \left\| \nabla J_{D_{inter_{s_k}}}^m(t) \right\|^2}, \\
 t &\in (0, t^{total}),
 \end{aligned} \tag{0.160}$$

де:  $J(D_{inter_{s_k}}, D_{intra_{s_k}})$  – функціонал нев'язки, що описує відхилення модельного розв'язку від експериментальних даних на межі спостереження  $h_k \in \Omega_k$ , записаний у вигляді:

$$\begin{aligned}
 J(D_{inter_{s_k}}, D_{intra_{s_k}}) &= \frac{1}{2} \int_0^T \left[ C_s(\tau, Z, D_{inter_{s_k}}, D_{intra_{s_k}}) + \right. \\
 &\quad \left. \bar{Q}_s(t, Z, D_{inter_{s_k}}, D_{intra_{s_k}}) - M_{s_k}(t) \right]_{h_k}^2 d\tau, \\
 h_k &\in \Omega_k, \quad k = \overline{1, n+1}
 \end{aligned} \tag{0.161}$$

де  $\nabla J_{D_{inter_{s_k}}}^m(t), \nabla J_{D_{intra_{s_k}}}^m(t)$  – градієнт функціонала-нев'язки  $J(D_{inter_{s_k}}, D_{intra_{s_k}})$ .

$$\left\| \nabla J_{D_{inter_{s_k}}}^m(t) \right\|^2 = \int_0^T \left[ \nabla J_{D_{inter_{s_k}}}^m(t) \right]^2 dt, \quad \left\| \nabla J_{D_{intra_{s_k}}}^m(t) \right\|^2 = \int_0^T \left[ \nabla J_{D_{intra_{s_k}}}^m(t) \right]^2 dt.$$

### 3.5. Процедура декомпозиції нелінійної моделі конкуритивної адсорбції. Система лінеаризованих задач і побудова розв'язків

Процедура лінеаризації нелінійної коадсорбції (0.152)–(0.158) показана для того, щоб продемонструвати простоту реалізації для випадку двох дифундованих компонентів (бензолу та гексану) адсорбції. Вирази правих частин (0.156)

$\varphi_s(C_1, C_2) = \frac{C_s(t, Z)}{1 + K_1 C_1(t, Z) + K_2 C_2(t, Z)}$  представлені рядом Тейлора [22]:

$$\begin{aligned} \varphi_s(C_1, C_2) = & \varphi_s(0, 0) + \left( \frac{\partial \varphi_s}{\partial C_1} \Big|_{(0,0)} C_1 + \frac{\partial \varphi_s}{\partial C_2} \Big|_{(0,0)} C_2 \right) + \\ & + \frac{1}{2!} \left( \frac{\partial^2 \varphi_s}{\partial C_1^2} \Big|_{(0,0)} C_1^2 + 2 \frac{\partial^2 \varphi_s}{\partial C_1 \partial C_2} \Big|_{(0,0)} C_1 C_2 + \right. \\ & \left. + \frac{\partial^2 \varphi_s}{\partial C_2^2} \Big|_{(0,0)} C_2^2 \right) + \dots \end{aligned} \quad (0.162)$$

В результаті перетворень, обмежуючись рядами не вище другого порядку, отримуємо:

$$\begin{aligned} \frac{K_1 C_1(t, Z)}{1 + K_1 C_1(t, Z) + K_2 C_2(t, Z)} &= K_1 C_1(t, Z) - K_1^2 \left( C_1^2(t, Z) + \frac{1}{2} \frac{K_2}{K_1} C_1(t, Z) C_2(t, Z) \right), \\ \frac{K_2 C_2(t, Z)}{1 + K_1 C_1(t, Z) + K_2 C_2(t, Z)} &= K_2 C_2(t, Z) - K_1^2 \left( \frac{1}{2} \frac{K_2}{K_1} C_1^2(t, Z) C_2(t, Z) + \frac{K_2^2}{K_1^2} C_2^2(t, Z) \right), \end{aligned} \quad (0.163)$$

Підставляючи розгорнутий вираз (0.163) у рівняння (0.156) нелінійної системи (0.152)–(0.158), отримуємо:

$$\begin{aligned} Q_1(t, X, Z)_{X=1} &= K_1 C_1(t, Z) - \varepsilon \left( C_1^2(t, Z) + \frac{1}{2} \frac{K_2}{K_1} C_1(t, Z) C_2(t, Z) \right), \\ Q_2(t, X, Z)_{X=1} &= K_2 C_2(t, Z) - \varepsilon \left( \frac{1}{2} \frac{K_2}{K_1} C_1(t, Z) C_2(t, Z) + \left( \frac{K_2}{K_1} \right)^2 C_2^2(t, Z) \right), \end{aligned} \quad (0.164)$$

де  $\varepsilon = K_1^2 \ll 1$  – малий параметр ( $K_2 < K_1 < 1$ ).

З врахуванням одержаних лінеаризованих рівнянь кінетики конкурентивної адсорбції (13), що містять малий параметр  $\varepsilon$ , шукаємо розв'язок задачі (0.152)–(0.158) за допомогою асимптотичних рядів з параметром у вигляді [18, 2]:

$$\begin{aligned} C_s(t, Z) &= C_{s_0}(t, Z) + \varepsilon C_{s_1}(t, Z) + \varepsilon^2 C_{s_2}(t, Z) + \dots, \\ Q_s(t, X, Z) &= Q_{s_0}(t, X, Z) + \varepsilon Q_{s_1}(t, X, Z) + \varepsilon^2 Q_{s_2}(t, X, Z) + \dots, \quad s = \overline{1, 2} \end{aligned} \quad (0.165)$$

В результаті підстановки асимптотичного ряду (0.162) в рівнянні нелінійної крайової задачі (0.152)–(0.158) з урахуванням (0.159), нелінійна крайова задача (0.152)–(0.158) буде розпаралелена на два типи лінеаризованих крайових задач: задачі нульового наближення з початковими та крайовими умовами вихідної задачі та задачі першого наближення.

*Крайові задачі  $A_{s_k}^{(0)}$ ,  $s = \overline{1, 2}$  (нульове наближення з початковими та крайовими умовами вихідної задачі): знайти розв'язок в області  $D = \{(t, X, Z) : t > 0, X \in (0, 1), Z \in (0, 1)\}$  системи рівнянь у частинних похідних:*

$$\frac{\partial C_{s_k}^{(0)}(t, Z)}{\partial t} = \frac{D_{inter_s}}{l^2} \frac{\partial^2 C_{s_k}^{(0)}}{\partial Z^2} - \Gamma_{s_k} \frac{D_{intra_s}}{R^2} \left( \frac{\partial Q_{s_k}^{(0)}}{\partial X} \right)_{X=1} \quad (0.166)$$

$$\frac{\partial Q_{s_k}^{(0)}(t, X, Z)}{\partial t} = \frac{D_{intra_s}}{R^2} \left( \frac{\partial^2 Q_{s_k}^{(0)}}{\partial X^2} + \frac{2}{X} \frac{\partial Q_{s_k}^{(0)}}{\partial X} \right) \quad (0.167)$$

з початковими умовами:

$$C_{s_k}^{(0)}(t, Z)|_{t=0} = 0, \quad Q_{s_k}^{(0)}(t, X, Z)|_{t=0} = 0, \quad X \in (0, 1), \quad s = \overline{1, 2}, \quad k = \overline{1, n+1} \quad (0.168)$$

крайовими умовами для координати безрозмірного радіусу  $X$  частинки (кристаліту) та умов конкурентивної адсорбційної рівноваги:

$$\frac{\partial}{\partial X} Q_{s_k}^{(0)}(t, X, Z)|_{X=0} = 0, \quad (0.169)$$

$$Q_{s_k}^{(0)}(t, X, Z)|_{X=1} = K_s C_{s_k}^{(0)}(t, Z), \quad s = \overline{1, 2}, \quad (0.170)$$

крайовими та інтерфейсними умовами для координати довжини колони  $Z$ :

$$\left[ C_{s_k}^{(0)}(t, Z) - C_{s_k}^{(0)}(t, Z) \right]_{Z=L_k} = 0, \quad \frac{\partial}{\partial Z} \left[ C_{s_{k-1}}^{(0)}(t, Z) - \frac{D_{inter_{s_k}}}{D_{inter_{s_{k-1}}}} C_{s_k}^{(0)}(t, Z) \right]_{Z=L_k} = 0, \quad (0.171)$$

$$k = \overline{1, n}$$

$$C_{s_{n+1}}^{(0)}(t, Z)|_{Z=1} = \theta_{s_{n+1}}, \quad \frac{\partial}{\partial Z} C_{s_1}^{(0)}(t, Z)|_{Z=0} = 0, \quad (0.172)$$

$$\theta_{s_{n+1}} = \begin{cases} 1, & s = 1 \\ 0.5, & s = 2 \end{cases}, \quad k = \overline{1, n+1}$$

*Крайові задачі  $A_{s_k}^{(1)}$  (1-го наближення з нульовими початковими та крайовими умовами):* побудувати в області  $D$  обмежений розв'язок системи рівнянь у частинних похідних:

$$\frac{\partial C_{s_k}^{(1)}(t, Z)}{\partial t} = \frac{D_{inter_s}}{l^2} \frac{\partial^2 C_{s_k}^{(1)}}{\partial Z^2} - \Gamma_{s_k} \frac{D_{intra_s}}{R^2} \left( \frac{\partial Q_{s_k}^{(1)}}{\partial X} \right)_{X=1}, \quad (0.173)$$

$$\frac{\partial Q_{s_k}^{(1)}(t, X, Z)}{\partial t} = \frac{D_{intra_s}}{R^2} \left( \frac{\partial^2 Q_{s_k}^{(1)}}{\partial X^2} + \frac{2}{X} \frac{\partial Q_{s_k}^{(1)}}{\partial X} \right), \quad (0.174)$$

з початковими умовами

$$C_{s_k}^{(1)}(t=0, Z) = 0, \quad Q_{s_k}^{(1)}(t=0, X, Z) = 0, \quad s = \overline{1, 2} \quad (0.175)$$

крайовими умовами для координати  $X$  of відносно радіусу кристаліту та складових умов компетитивної рівноваги:

$$\frac{\partial}{\partial X} Q_{s_k}^{(1)}(t, X, Z)|_{X=0} = 0, \quad (0.176)$$

$$Q_{I_k}^{(1)}(t, X, Z)|_{X=1} = K_I C_{I_k}^{(1)}(t, Z) - C_{I_k}^{(0)}(t, Z) \left( C_{I_k}^{(0)}(t, Z) + \frac{1}{2} \frac{K_2}{K_I} C_{2k}^{(0)}(t, Z) \right), \quad (0.177)$$

$$Q_{2k}^{(1)}(t, X, Z)|_{X=1} = K_2 C_{2k}^{(1)}(t, Z) - C_{2k}^{(0)}(t, Z) \left( \frac{1}{2} \frac{K_2}{K_I} C_{I_k}^{(0)}(t, Z) + \left( \frac{K_2}{K_I} \right)^2 C_{2k}^{(0)}(t, Z) \right), \quad (0.178)$$

та нульовими умовами для координати  $Z$

$$\left[ C_{s_k}^{(1)}(t, Z) - C_{s_k}^{(0)}(t, Z) \right]_{Z=L_k} = 0, \quad \frac{\partial}{\partial Z} \left[ C_{s_{k-1}}^{(1)}(t, Z) - \frac{D_{inter_{s_k}}}{D_{inter_{s_{k-1}}}} C_{s_k}^{(1)}(t, Z) \right]_{Z=L_k} = 0, \quad (0.179)$$

$$k = \overline{1, n}$$

$$C_{s_{n+1}}^{(1)}(t, Z)|_{Z=1} = 0, \quad \frac{\partial C_{s_1}^{(1)}}{\partial Z}(t, Z)|_{Z=0} = 0, \quad (0.180)$$

$$k = \overline{1, n+1}$$

Задачі  $A_{s_k}^{(0)}$ ,  $s = \overline{1, 2}$ ,  $k = \overline{1, n+1}$  є лінійними відносно розв'язків нульових наближень  $C_{s_k}^{(0)}$ ,  $Q_{s_k}^{(0)}$ . Задачі  $A_{s_k}^{(1)}$ ,  $s = \overline{1, 2}$ ,  $k = \overline{1, n+1}$  є лінійними відносно розв'язків першого наближення  $C_{s_k}^{(1)}$ ,  $Q_{s_k}^{(1)}$  та нелінійними відносно розв'язків усіх нульових наближень  $C_{s_k}^{(0)}$ ,  $Q_{s_k}^{(0)}$ .

Запропоновану нами методологію моделювання та ідентифікації, яка показана в цьому розділі для двокомпонентних моделей (0.152)–(0.158) компетитивної адсорбції можна легко трансформувати та застосувати до компетитивної адсорбції сумішей будь-якої кількості газів.

### 3.6. Прямі різнорозмірні задачі функціональної ідентифікації параметрів компетивної дифузії та адсорбції з умовами рівноваги Ленгмюра

Методологія побудови точного аналітичного розв'язку прямої (0.152)–(0.158) для моделювання концентрацій адсорбованих компонентів без урахування умови (0.159), припускаючи відомі розподіли коефіцієнтів дифузії у внутрічастинковому та міжчастинковому просторах  $D_{int\,ra_{s_k}}$ ,  $D_{int\,er_{s_k}}$ , з використанням операційного методу Гевісайда, розглядалась нами в [23, 24].

Щоб мати можливість ідентифікувати параметри компетивної дифузії та адсорбції (коефіцієнти  $D_{int\,ra_{s_k}}$ ,  $D_{int\,er_{s_k}}$ ) як функції часу та координати товщини шару зразка, використовуючи об'ємну базу даних результатів експериментів пошарового МРТ- сканування, лінеаризовані крайові задачі (0.166)–(0.172) і (0.173)–(0.180) розглядаються у вигляді систем з  $n+1$  задач ідентифікації крайових значень у кожній точці  $Z$  для кожного сегмента  $\Omega_k$ ,  $k = \overline{1, n+1}$ .

#### 3.6.1. Прямі задачі ідентифікації нульового наближення

*Постановка задачі:* побудувати в областях  $\Omega_k$ ,  $k = \overline{1, n+1}$  обмежені розв'язки систем рівнянь у частинних похідних:

$$\frac{\partial C_{s_k}^{(0)}(t, Z)}{\partial t} = \frac{D_{int\,er_{s_k}}}{l^2} \frac{\partial^2 C_{s_k}}{\partial Z^2} - \Gamma_{s_k} \frac{D_{int\,ra_{s_k}}}{R^2} \left( \frac{1}{X} \frac{\partial N_{s_k}^{(0)}}{\partial X} - \frac{1}{X^2} N_{s_k}^{(0)} \right)_{X=1}, \quad (0.181)$$

$$\frac{\partial N_{s_k}^{(0)}(t, X, Z)}{\partial t} = \frac{D_{int\,ra_{s_k}}}{R^2} \frac{\partial^2 N_{s_k}^{(0)}}{\partial X^2}, \quad (N = XQ), \quad s = \overline{1, 2}, \quad k = \overline{n+1, 1} \quad (0.182)$$

з початковими умовами

$$C_{s_k}^{(0)}(t, Z)|_{t=0} = 0, \quad N_{s_k}^{(0)}(t, X, Z)|_{t=0} = 0, \quad X \in (0, 1), \quad Z \in \Omega_k, \quad k = \overline{1, n+1} \quad (0.183)$$

крайовими умовами для кожного тонкого  $k$ -го шару

$$C_{s_k}^{(0)}(t, Z)|_{Z=L_k} = \theta_{s_k}, \quad C_{s_{k-1}}^{(0)}(t, Z)|_{Z=L_{k-1}} = \theta_{s_{k-1}}, \quad s = \overline{1, 2}, \quad k = \overline{n+1, 1},$$

$$\theta_{s_{n+1}} = \begin{cases} 1, & s = 1 \\ 0.5, & s = 2 \end{cases} \quad (0.184)$$

$$C_{s_{n+1}}^{(0)}(t, Z)|_{Z=1} = \theta_{s_{n+1}}, \quad \frac{\partial C_{s_1}^{(0)}}{\partial Z}(t, Z)|_{Z=0} = 0, \quad (0.185)$$

крайових умов та умов рівноваг для окремої частинки по радіусу  $X$

$$N_{s_k}^{(0)}(t, X, Z)|_{X=0} = 0, \quad (0.186)$$

$$N_{s_k}^{(0)}(t, X, Z)|_{X=1} = K_s C_{s_k}^{(0)}(t, Z), \quad Z \in \Omega_k, \quad k = \overline{1, n+1}, \quad (0.187)$$

де  $\Delta = L_k - L_{k-1}$ ,  $k = \overline{1, n+1}$ ,  $\theta_k$  – значення експериментальних спостережень (слід)  $C_{s_k}^{(0)}(t)$  на  $k$ -му сегменті,  $\Delta\theta_k = \theta_k - \theta_{k-1}$ ,  $k = \overline{1, n+1}$ .

*Аналітичні розв'язки прямих задач ідентифікації (0.166)–(0.172).* Для знаходження аналітичного розв'язку  $C_{s_k}^{(0)}$ ,  $N_{s_k}^{(0)}$  прямих задач (0.166)–(0.172) використаємо операційний метод Гевісайда [23, 24]. У припущенні, що функції  $C_{s_k}^{(0)}$  і  $N_{s_k}^{(0)}$  ( $N_{s_k}^{(0)} = XQ_{s_k}^{(0)}$ ), як розподіли концентрацій від часу і координат, є оригіналами Лапласа [23]

$$C_{s_k}^{(0)*}(p, Z) = \int_0^\infty C_{s_k}^{(0)}(t, Z) \exp(-pt) dt,$$

$$N_{s_k}^{(0)*}(p, X, Z) = \int_0^\infty N_{s_k}^{(0)}(t, X, Z) \exp(-pt) dt, \quad (0.188)$$

де  $p$  – комплексний значущий параметр перетворення Лапласа, отримуємо

$$\frac{\partial^2 C_{s_k}^{(0)*}(p, Z)}{\partial Z^2} = \frac{\Delta L^2}{D_{\text{inter}_{s_k}}} p C_{s_k}^{(0)*} + \Gamma_{s_k} \frac{\Delta L^2}{R^2} \frac{D_{\text{intra}_{s_k}}}{D_{\text{inter}_{s_k}}} \left( \frac{\partial N_{s_k}^{(0)*}}{\partial X} - N_{s_k}^{(0)*} \right) \Big|_{X=1}, \quad (0.189)$$

$$\frac{\partial^2 N_{s_k}^{(0)*}}{\partial X^2} = \frac{R^2}{D_{\text{intra}_{s_k}}} p N_{s_k}^{(0)*}, \quad (0.190)$$

Крайові умови для частинки

$$N_{s_k}^{(0)*}(p, X, Z)|_{X=1} = K_s C_{s_k}^{(0)*}(p, Z), \quad \frac{\partial^2 N_{s_k}^{(0)*}(p, X, Z)}{\partial X^2}|_{X=0} = 0, \quad (0.191)$$

крайові умови по координаті Z для кожного k-го шару

$$C_{s_k}^{(0)*}(p, Z)|_{Z=L_k} = \frac{1}{p} \theta_{s_k}, \quad C_{s_{k-1}}^{(0)*}(p, Z)|_{Z=L_{k-1}} = \frac{1}{p} \theta_{s_{k-1}}; \quad s = \overline{1, 2}, \quad k = \overline{n+1, 2},$$

$$\theta_{s_{n+1}} = \begin{cases} 1, & s = 1 \\ 0.5, & s = 2 \end{cases} \quad (0.192)$$

$$C_{s_{n+1}}^{(0)*}(p, Z)|_{Z=L} = \frac{1}{p} \theta_{s_{n+1}}, \quad \frac{\partial C_{s_l}^{(0)*}(p, Z)}{\partial Z}|_{Z=0} = 0, \quad (0.193)$$

Розв'язок крайової задачі (0.189)–(0.193) має вигляд [25]:

$$N_{s_k}^{(0)*}(p, X, Z) = K_s C_{s_k}^{(0)*}(p, Z) \frac{\operatorname{sh} \left( R \sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}_{s_k}}}} X \right)}{\operatorname{sh} \left( R \sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}_{s_k}}}} \right)}, \quad s = \overline{1, 2}, \quad k = \overline{1, n+1} \quad (0.194)$$

$$C_{s_k}^{(0)*}(p, Z) = \frac{1}{p \cdot \operatorname{sh}[\gamma_{s_k}(p) \Delta L]} \left( \frac{\theta_{s_k} \operatorname{sh}[\gamma_{s_k}(p)(Z - L_{k-1})] + \theta_{s_{k-1}} \operatorname{sh}[\gamma_{s_{k-1}}(p)(L_k - Z)]}{\operatorname{sh}[\gamma_{s_k}(p) \Delta L]} \right), \quad (0.195)$$

$$k = \overline{n+1, 2}$$

$$C_{s_1}^{(0)*}(p, Z) = \frac{\theta_{s_1}}{p} \frac{ch[\gamma_{s_1}(p)Z]}{ch[\gamma_{s_1}(p)\Delta L]}, \quad k=1, \quad (0.196)$$

$$\text{де } \gamma_{s_k}^2(p) = \Gamma_{s_k} \frac{\Delta L^2}{R^2} \frac{D_{\text{intra}_{s_k}}}{D_{\text{inter}_{s_k}}} \left( \frac{R^2}{\Gamma_{s_k} D_{\text{intra}_{s_k}}} p + R \sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}_{s_k}}}} \text{cth} \left( R \sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}_{s_k}}}} \right) - 1 \right).$$

Використовуючи теорему Гевісайда про розклад комплексно значних виразів зображень за Лапласом (0.195), (0.196) у збіжні ряди за коренями їх знаменників та здійснюючи відповідні підстановки, знаходимо формули переходів до оригіналів вказаних зображень [23]:

$$C_{s_k}^{(0)}(t, Z) = 1 + \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\theta_{s_{k-1}} sh[\gamma_{s_k}(p_{jm})(Z - L_{k-1})] + \theta_{s_{k-1}} sh[\gamma_{s_k}(p_{jm})(L_k - Z)]}{p_{jm} \frac{d}{dp} sh[\gamma_{s_k}(p)\Delta L]_{p=p_{jm} = -\frac{D_{\text{intra}_{s_k}} \beta_{jm}^2}{R^2}}} exp(p_{jm} t), \quad (0.197)$$

$$k = \overline{2, n+1},$$

$$C_{s_1}^{(0)}(t, Z) = 1 + \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{ch[\gamma_{s_1}(p_{jm})Z] exp(p_{jm} t)}{p_{jm} \frac{d}{dp} ch[\gamma_{s_1}(p)\Delta L]_{p=p_{jm} = -\frac{D_{\text{intra}_{s_1}} \beta_{jm}^2}{R^2}}}, \quad (0.198)$$

де  $\beta_{jm_{s_1}}, \beta_{jm_{s_k}}, k = \overline{2, n+1}$  – корені відповідних трансцендентних рівнянь:

$$\gamma_{s_k}^2(\beta) \equiv \Gamma_{s_k} \frac{\Delta L^2}{R^2} \frac{D_{\text{intra}_{s_k}}}{D_{\text{inter}_{s_k}}} \left( \frac{1}{\Gamma_{s_k}} \beta^2 - \beta \text{ctg} \beta + 1 \right) = \frac{m\pi}{\Delta L}, \quad m = \overline{0, \infty}, \quad j = \overline{1, \infty}, \quad k = \overline{2, n+1}$$

$$\gamma_{s_1}^2(\beta) \equiv \Gamma_{s_1} \frac{\Delta L^2}{R^2} \frac{D_{\text{intra}_{s_1}}}{D_{\text{inter}_{s_1}}} \left( \frac{1}{\Gamma_{s_1}} \beta^2 - \beta \text{ctg} \beta + 1 \right) = \frac{2m-1}{2\Delta L} \pi, \quad m, j = \overline{1, \infty}.$$

Після низки перетворень отримуємо аналітичні розв'язки задач нульового наближення (0.166)–(0.172)

$$C_{s_k}^{(0)}(t, Z) = 1 + \frac{2\pi R^2 D_{inter, s_k}}{\Delta L D_{intra, s_k} \Delta L^2} \frac{\omega_{s_k}(m, Z) \exp\left(-\frac{D_{intra, s_k} \beta_{jm_{s_k}}^2 t}{R^2}\right)}{\sum_{m=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^m \beta_{jm_{s_k}}^2 \left( \Gamma_{s_k} \left( \frac{1}{\sin^2(\beta_{jm_{s_k}})} - \frac{ctg(\beta_{jm_{s_k}})}{\beta_{jm_{s_k}}} \right) + 2 \right)}{}} \quad (0.199)$$

$$\omega_{s_k}(m, Z) = \begin{cases} (2m-1) \cos\left(\frac{2m-1}{2} \pi Z\right), & m=1 \\ m \left( \theta_{s_k} \sin\left[\frac{m\pi}{\Delta L}(Z - L_{k-1})\right] + \theta_{s_{k-1}} \sin\left[\frac{m\pi}{\Delta L}(L_k - Z)\right] \right), & m > 1 \end{cases}$$

Перетворюючи формули (0.194) до вигляду

$$N_{s_k}^{(0)*}(p, X, Z) = C_{s_k}^{(0)*}(p, Z) \frac{\sin(\beta X)}{\sin(\beta)}, \quad \left( i\beta = R \sqrt{\frac{p}{D_{intra, s_k}}}, \beta^2 = -\frac{R^2}{D_{intra, s_k}} p \right), \quad k = \overline{1, n+1}$$

та в результаті застосування до неї зазначеної теореми Гевісайда про розклад в ряд, розраховуємо оригінали за Лапласом функції  $N_{s_k}^{(0)*}(p, X, Z)$ , отримуючи аналітичні розподіли концентрацій компонентів адсорбату в нанопорах частинок:

$$N_{s_k}^{(0)}(t, X, Z) = 1 + \frac{2\pi R^2 D_{inter, s_k}}{\Delta L D_{intra, s_k} \Delta L^2} \frac{\omega_{s_k}(m, Z) \exp\left(-\frac{D_{intra, s_k} \beta_{jm_{s_k}}^2 t}{R^2}\right)}{\sum_{m=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{(-1)^m \beta_{jm_{s_k}}^2 \sin(\beta_{jm_{s_k}}) \left( \Gamma_{s_k} \left( \frac{1}{\sin^2(\beta_{jm_{s_k}})} - \frac{ctg(\beta_{jm_{s_k}})}{\beta_{jm_{s_k}}} \right) + 2 \right)}{}}}, \quad (0.200)$$

### 3.6.2. Прямі задачі ідентифікації першого наближення $A_{s_k}^{(1D)}$ (0.166)–(0.180)

*Постановка задачі:* побудувати в областях  $\Omega_k$ ,  $k = \overline{1, n+1}$  обмежені розв'язки систем рівнянь у частинних похідних (0.173)–(0.180). Застосовуючи до задач (0.173)–(0.180) інтегральне перетворення Лапласа, визначене формулами (0.188), отримаємо

$$\frac{\partial^2 C_{s_k}^{(1)*}(p, Z)}{\partial Z^2} = \frac{\Delta L^2}{D_{\text{inter}_{s_k}}} p C_{s_k}^{(1)*} + \Gamma_{s_k} \frac{\Delta L^2}{R^2} \frac{D_{\text{intra}_{s_k}}}{D_{\text{inter}_{s_k}}} \left( \frac{\partial N_{s_k}^{(1)*}}{\partial X} - N_{s_k}^{(1)*} \right)_{X=1}, \quad (0.201)$$

$$\frac{\partial^2 N_{s_k}^{(1)*}}{\partial X^2} = \frac{R^2}{D_{\text{intra}_{s_k}}} p N_{s_k}^{(1)*}, \quad (0.202)$$

крайові умови та компоненти умов компетитивної рівноваги для частинки

$$\frac{\partial^2}{\partial X^2} N_{s_k}^{(1)*}(p, X, Z)_{X=0} = 0, \quad (0.203)$$

$$N_{l_k}^{(1)*}(t, X, Z)_{X=l} = K_l C_{l_k}^{(1)*}(t, Z) - \left( C_{l_k}^{(0)}(t, Z) \left( C_{l_k}^{(0)}(t, Z) + \frac{1}{2} \frac{K_2}{K_1} C_{2k}^{(0)}(t, Z) \right) \right)^*, \quad (0.204)$$

$$N_{2k}^{(1)*}(t, X, Z)_{X=l} = K_2 C_{2k}^{(1)*}(p, Z) - \left( C_{2k}^{(0)}(t, Z) \left( \frac{1}{2} \frac{K_2}{K_1} C_{l_k}^{(0)}(t, Z) + \left( \frac{K_2}{K_1} \right)^2 C_{2k}^{(0)}(t, Z) \right) \right)^*, \quad (0.205)$$

крайові умови для k-го шару

$$C_{s_k}^{(1)*}(p, Z)_{Z=L_k} = 0, \quad C_{s_{k-1}}^{(1)*}(p, Z)_{Z=L_{k-1}} = 0, \quad s = \overline{1, 2}, \quad k = \overline{1, 2}, \quad (0.206)$$

$$C_{s_l}^{(1)*}(p, Z)|_{Z=1} = 0, \quad \frac{\partial C_{s_l}^{(1)*}}{\partial Z}(p, Z)|_{Z=0} = 0, \quad (\text{фінальний шар}) \quad (0.207)$$

Розв'язки прямих задач ідентифікації першого наближення  $A_{s_k}^{(1D)}$ . Розв'язки прямих задач ідентифікації першого наближення крайових задач для внутрічастинкового простору (0.202)–(0.205) є [25]

$$N_{s_k}^{(1)*}(p, X, Z) = \left( K_{s_k} C_{s_k}^{(1)*}(p, Z) - F_{s_k}^*(p, Z) \right) \frac{\operatorname{sh} \left( R \sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}_{s_k}}}} X \right)}{\operatorname{sh} \left( R \sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}_{s_k}}}} \right)}, \quad k = \overline{1, n+1}, \quad (0.208)$$

де

$$F_{s_k}(t, Z) = \begin{cases} C_{l_k}^{(0)}(t, Z) \left( C_{l_k}^{(0)}(t, Z) + \frac{1}{2} \frac{K_2}{K_1} C_{2k}^{(0)}(p, Z) \right), & s = 1 \\ C_{2k}^{(0)}(t, Z) \left( \frac{1}{2} \frac{K_2}{K_1} C_{l_k}^{(0)}(t, Z) + \left( \frac{K_2}{K_1} \right)^2 C_{2k}^{(0)}(t, Z) \right), & s = 2 \end{cases}$$

Обчислимо похідну (0.208) по  $X$

$$\frac{\partial}{\partial X} N_{s_k}^{(1)*}(p, X, Z) = \left( K_{s_k} C_{s_k}^{(1)*}(p, Z) - F_{s_k}^*(p, Z) \right) R \sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}_{s_k}}}} \operatorname{cth} \left( R \sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}_{s_k}}}} X \right), \quad k = \overline{1, n+1}$$

і підставляючи  $N_{s_k}^{(1)*}|_{X=1}$  і  $\frac{\partial}{\partial X} N_{s_k}^{(1)*}|_{X=1}$  в рівняння (58), в результаті отримуємо окремі крайові задачі для міжчастинкових просторів кожного  $k$ -го сегменту:

$$\frac{d^2}{dZ^2} C_{s_k}^{(1)*}(p, Z) - \gamma_{s_k}^2(p) C_{s_k}^{(1)*}(p, Z) = -\Phi_{s_k}^*(p, Z), \quad (0.209)$$

$$C_{s_k}^{(1)*}(p, Z)|_{Z=L_k} = 0, \quad C_{s_{k-1}}^{(1)*}(p, Z)|_{Z=L_{k-1}} = 0, \quad s = \overline{1, 2}, \quad k = \overline{n+1, 2}, \quad (0.210)$$

$$C_{s_1}^{(1)*}(p, Z)|_{Z=L_1} = 0, \quad \frac{\partial C_{s_1}^{(1)*}}{\partial Z}(p, Z)|_{Z=0} = 0, \quad (0.211)$$

Де

$$\Phi_{s_k}^*(p, Z) = \Gamma_{s_k} \frac{\Delta L^2}{R^2} \frac{D_{\text{intra}_{s_k}}}{D_{\text{inter}_{s_k}}} \left( R \sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}_{s_k}}}} \text{cth} \left( R \sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}_{s_k}}}} \right) - 1 \right) F_{s_k}^*(p, Z)$$

Розв'язками крайових задач (58)–(60) є [25]:

$$C_{s_k}^*(p, X, Z) = - \int_0^1 \mathcal{W}_{s_k}^*(p, Z, \xi) \Phi_{s_k}^*(p, \xi) d\xi$$

Або

$$C_{s_k}^*(p, X, Z) = - \Gamma_{s_k} \frac{\Delta L^2}{R^2} \frac{D_{\text{intra}_{s_k}}}{D_{\text{inter}_{s_k}}} \int_0^1 (\mathcal{H}_{s_k}^*(p, Z, \xi) - \mathcal{W}_{s_k}^*(p, Z, \xi)) F_{s_k}^*(p, \xi) d\xi, \quad (0.212)$$

де функції впливу Коші обчислюються за формулами:

$$\mathcal{H}_{s_k}^*(p, Z, \xi) = - \frac{R \sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}_{s_k}}}} \text{cth} \left( R \sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}_{s_k}}}} \right)}{\gamma_{s_k}(p)} \begin{cases} \frac{\text{sh}(\gamma_{s_k}(p)(Z - L_{k-1})) \text{sh}(\gamma_{s_k}(p)(L_k - \xi))}{\text{sh}(\gamma_{s_k}(p)\Delta L)}, & L_{k-1} < Z < \xi < L_k \\ \frac{\text{sh}(\gamma_{s_k}(p)(\xi - L_{k-1})) \text{sh}(\gamma_{s_k}(p)(L_k - Z))}{\text{sh}(\gamma_{s_k}(p)\Delta L)}, & L_{k-1} < \xi < Z < L_k \end{cases}$$

$k = \overline{2, n+1}$

$$\mathcal{H}_{s_1}^*(p, Z, \xi) = - \frac{R \sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}_{s_1}}}} \text{cth} \left( R \sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}_{s_1}}}} \right)}{\gamma_{s_1}(p)} \begin{cases} \frac{\text{sh}(\gamma_{s_1}(p)(L_1 - \xi)) \text{ch}(\gamma_{s_1}(p)Z)}{\text{ch}(\gamma_{s_1}(p))}, & 0 < Z < \xi < L_1 \\ \frac{\text{sh}(\gamma_{s_1}(p)(L_1 - Z)) \text{ch}(\gamma_{s_1}(p)\xi)}{\text{ch}(\gamma_{s_1}(p)\Delta L)}, & 0 < \xi < Z < L_1 \end{cases}$$

$$\mathcal{W}_{s_k}^*(p, Z, \xi) = -\frac{1}{\gamma_{s_k}(p)} \begin{cases} \frac{sh(\gamma_{s_k}(p)(Z - L_{k-1}))sh(\gamma_{s_k}(p)(L_k - \xi))}{sh(\gamma_{s_k}(p)\Delta L)}, & L_{k-1} < Z < \xi < L_k \\ \frac{sh(\gamma_{s_k}(p)(\xi - L_{k-1}))sh(\gamma_{s_k}(p)(L_k - Z))}{sh(\gamma_{s_k}(p)\Delta L)}, & L_{k-1} < \xi < Z < L_k \end{cases}$$

$$k = \overline{2, n+1}$$

$$\mathcal{W}_{s_1}^*(p, Z, \xi) = -\frac{1}{\gamma_{s_1}(p)} \begin{cases} \frac{sh(\gamma_{s_1}(p)(L_1 - \xi))ch(\gamma_{s_1}(p)Z)}{ch(\gamma_{s_1}(p)\Delta L)}, & 0 < Z < \xi < L_1 \\ \frac{sh(\gamma_{s_1}(p)(L_1 - Z))ch(\gamma_{s_1}(p)\xi)}{ch(\gamma_{s_1}(p)\Delta L)}, & 0 < \xi < Z < L_1 \end{cases}$$

Перехід до оригіналів за Лапласом в зображеннях функцій розподілу концентрацій компонентів адсорбату в міжчастковому просторі  $C_{s_k}^{(1)}(t, Z), N_{s_k}^{(1)}(t, X, Z)$  здійснюється за формулами [23]

$$C_{s_k}^{(1)}(t, X, Z) = \Gamma_{s_k} \frac{\Delta L^2}{R^2} \frac{D_{intra_{s_k}}}{D_{inter_{s_k}}} \int_0^1 L^{-1} [\mathcal{H}_{s_k}^*(p, Z, \xi) - \mathcal{W}_{s_k}^*(p, Z, \xi)] * F_{s_k}(t, \xi) d\xi, \quad (0.213)$$

$$Q_{s_k}^{(1)}(t, X, Z) = L^{-1} [K_s C_{s_k}^{(1)*}(p, Z) - F_{s_k}^*(p, Z)] * L^{-1} \left[ \frac{1}{X} \frac{sh\left(R \sqrt{\frac{p}{D_{intra_{s_k}}}} X\right)}{sh\left(R \sqrt{\frac{p}{D_{intra_{s_k}}}}\right)} \right], \quad (0.214)$$

де  $L^{-1}[\dots]$  символ оператора зворотного інтегрального перетворення Лапласа, "\*" – оператор згортки.

В кінцевому вигляді після розрахунку компонентів оригіналів отримуємо аналітичні розв'язки першого наближення розподілів концентрацій компонентів адсорбату в міжчастковому просторі

$$C_{s_k}^{(1)}(t, Z) = -\Gamma_{s_k} \frac{l^2}{R^2} \frac{D_{\text{intra}_{s_k}}}{D_{\text{inter}_{s_k}}} \int_0^t \left( \int_Z^l (\mathcal{H}_{s_k}^-(t-\tau, Z, \xi) - \mathcal{W}_{s_k}^-(t-\tau, Z, \xi)) F_{s_k}(\tau, \xi) d\xi + \int_0^Z (\mathcal{H}_{s_k}^+(t-\tau, Z, \xi) - \mathcal{W}_{s_k}^+(t-\tau, Z, \xi)) F_{s_k}(\tau, \xi) d\xi \right) d\tau, \quad (0.215)$$

$$k = \overline{1, n+1},$$

$$Q_{s_k}(t, X, Z) = \int_0^t (K_s C_{s_k}(t-\tau, Z) - F_{s_k}(t-\tau, Z)) \cdot \left( 2 \frac{D_{\text{intra}_{s_k}}}{R^2} \sum_{k_2=0}^{\infty} \frac{\pi k_2 \sin(k_2 \pi X)}{(-1)^{k_2+1} X} \exp\left(-\frac{D_{\text{intra}_{s_k}}}{R^2} k_2^2 \pi^2 \tau\right) \right) d\tau, \quad k = \overline{1, n+1} \quad (0.216)$$

$$F_{s_k}(t, Z) = \begin{cases} C_{I_k}^{(0)}(t, Z) \left( C_{I_k}^{(0)}(t, Z) + \frac{1}{2} \frac{K_2}{K_I} C_{2k}^{(0)}(p, Z) \right), & s = 1 \\ C_{2k}^{(0)}(t, Z) \left( \frac{1}{2} \frac{K_2}{K_I} C_{I_k}^{(0)}(t, Z) + \left( \frac{K_2}{K_I} \right)^2 C_{2k}^{(0)}(t, Z) \right), & s = 2 \end{cases}$$

Тут  $\mathcal{H}_{s_k}^-(t-\tau, Z, \xi)$ ,  $\mathcal{W}_{s_k}^-(t-\tau, Z, \xi)$ ,  $\mathcal{H}_{s_k}^+(t-\tau, Z, \xi)$ ,  $\mathcal{W}_{s_k}^+(t-\tau, Z, \xi)$  – компоненти функції впливу Коші  $\mathcal{H}_{s_k}(t, Z, \xi)$ ,  $\mathcal{W}_{s_k}(t, Z, \xi)$ , алгоритми розрахунку які наведено нижче,  $p_{k_2}^{s_k} = -D_{\text{intra}_{s_k}} \frac{\pi^2 k_2^2}{R^2}$ ,  $k_2 = \overline{0, \infty}$  – корені рівняння  $sh\left(R \sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}_{s_k}}}}\right) = 0$ .

*Обчислення оригіналів компонент функцій впливу.* Застосувавши теорему Гевісайда до компонентів функцій впливу  $\mathcal{H}_{s_k}^-(t-\tau, Z, \xi)$ ,  $\mathcal{H}_{s_k}^+(t-\tau, Z, \xi)$ , отримаємо [23, 24]:

$$L^{-1} \left[ \frac{\phi_{s_k}(p)}{\gamma_{s_k}(p) sh[\gamma_{s_k}(p)] ch[\gamma_{s_k}(p) \Delta L]} \right] = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\phi_{s_k}(\beta_{jm_{s_k}}) e^{-\frac{D_{\text{intra}_{s_k}}}{R^2} (\beta_{jm_{s_k}})^2 t}}{\omega_{s_k}^{(1)}(\beta_{jm_{s_k}})} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\phi_{s_k}(\eta_{j_{s_k}}) e^{-\frac{D_{\text{intra}_{s_k}}}{R^2} \eta_{j_{s_k}}^2 t}}{\omega_{s_k}^{(2)}(\eta_{j_{s_k}})} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\phi_{s_k}(\mu_{i_s}) e^{-\frac{D_{\text{intra}_{s_k}}}{R^2} \mu_{i_s}^2 t}}{\omega_{s_k}^{(3)}(\mu_{i_s})}$$

$$L^{-1} \left[ \frac{\varphi_{s_k}(p)}{\gamma_{s_k}(p) ch[\gamma_{s_k}(p)]} \right] = \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\varphi_{s_k}(\beta_{jm_{s_k}}) e^{-\frac{D_{\text{intra}_{s_k}}}{R^2} (\beta_{jm_{s_k}})^2 t}}{\tilde{\omega}_{s_k}^{(1)}(\beta_{jm_{s_k}})} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\varphi_{s_k}(\eta_{j_{s_k}}) e^{-\frac{D_{\text{intra}_{s_k}}}{R^2} \eta_{j_{s_k}}^2 t}}{\tilde{\omega}_{s_k}^{(2)}(\eta_{j_{s_k}})}, \quad (0.217)$$

де  $\phi_{s_k}, \varphi_{s_k}$  – позначення чисельників відповідних компонентів функцій впливу

$\mathcal{H}_{s_k}^-(t-\tau, Z, \xi), \mathcal{H}_{s_k}^+(t-\tau, Z, \xi), \beta_{jm_{s_1}}, \beta_{jm_{s_k}}, \beta_{jm}^{s_1}, \beta_{jm}^{s_k}, k = \overline{2, n+1}$  – корені

відповідних трансцендентних рівнянь

$$\gamma_{s_k}^2(\beta) \equiv \Gamma_{s_k} \frac{\Delta L^2}{R^2} \frac{D_{intra_{s_k}}}{D_{inter_{s_k}}} \left( \frac{1}{\Gamma_{s_k}} \beta^2 - \beta \operatorname{ctg} \beta + 1 \right) = \frac{m\pi}{\Delta L}, \quad m = \overline{0, \infty}, \quad j = \overline{1, \infty}, \quad k = \overline{2, n+1}$$

$$\gamma_{s_1}^2(\beta) \equiv \Gamma_{s_1} \frac{\Delta L^2}{R^2} \frac{D_{intra_{s_1}}}{D_{inter_{s_1}}} \left( \frac{1}{\Gamma_{s_1}} \beta^2 - \beta \operatorname{ctg} \beta + 1 \right) = \frac{2m-1}{2\Delta L} \pi, \quad m, j = \overline{1, \infty}$$

Тут

$$\begin{aligned} \omega_{s_k}^{(1)}(\beta_{jm_{s_k}}) &\equiv \gamma_{s_k}(p) \operatorname{sh} \left( R \sqrt{\frac{p}{D_{intra_{s_k}}}} \right) \frac{d}{dp} \operatorname{ch} [\gamma_{s_k}(p)] \Big|_{p=i\beta_{jm_{s_k}}} = \\ &= -\gamma_{s_k}(\beta_{jm_{s_k}}) \sin(\beta_{jm_{s_k}}) \frac{(-1)^m (\beta_{jm_{s_k}})^2}{2m-1} \left[ \Gamma_{s_k} \left( \frac{1}{\sin^2(\beta_{jm_{s_k}})} - \frac{\operatorname{ctg}(\beta_{jm_{s_k}})}{\beta_{jm_{s_k}}} \right) + 2 \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \omega_{s_k}^{(2)}(\eta_{j_{s_k}}) &= \operatorname{sh} \left( R \sqrt{\frac{p}{D_{intra_{s_k}}}} \right) \operatorname{ch} [\gamma_{s_k}(p)] \frac{d}{dp} \gamma_{s_k}(p) \Big|_{p=-\frac{D_{intra_{s_k}}}{R^2} \mu_{j_{s_k}}^2} = \\ &= -\frac{l}{2R} \sqrt{K_s \Gamma_{s_k} \frac{D_{intra_{s_k}}}{D_{inter_{s_k}}}} \frac{\eta_{j_{s_k}} \operatorname{ctg}(\eta_{j_{s_k}}) - \frac{1}{\sin^2(\eta_{j_{s_k}})} + \frac{2}{\Gamma_{s_k}}}{\sqrt{\frac{1}{\Gamma_{s_k}} + \frac{\operatorname{ctg}(\eta_{j_{s_k}})}{\eta_{j_{s_k}}} - \frac{1}{\eta_{j_{s_k}}^2}}} \sin(\eta_{j_{s_k}}) \cos(\gamma_{s_k}(\eta_{j_{s_k}})) \end{aligned}$$

$\{\mu_{j_{s_k}}\}_{j=1}^{\infty}$  – корені трансцендентного рівняння  $\frac{1}{\Gamma_{s_k}} (\mu_{j_{s_k}})^2 - \mu_{j_{s_k}} \operatorname{ctg}(\mu_{j_{s_k}}) + l = 0$ ,

$$\begin{aligned} \omega_{s_k}^{(3)}(\mu_{i_j}^{s_k}) &\equiv \gamma_{s_k}(p) \operatorname{ch} [\gamma_{s_k}(p)] \frac{d}{dp} \operatorname{sh} \left( R \sqrt{\frac{p}{D_{intra_{s_k}}}} \right) \Big|_{p=-\frac{D_{intra_{s_k}}}{R^2} \mu_{i_j}^2} = \\ &= \gamma_{s_k}(\mu_{i_j}) \cos[\gamma_{s_k}(\mu_{i_j})] (-1)^i \frac{R^2}{2D_{intra_{s_k}} \mu_{i_j}} \Big|_{\mu_{i_j}^{s_k} = \pi i_j} \end{aligned}$$

$$L^{-1} \left[ \frac{\varphi_{s_k}(p)}{\gamma_{s_k}(p) \operatorname{ch}[\gamma_{s_k}(p)]} \right] = \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\varphi_{s_k}(\beta_{jm_{s_k}}) e^{-\frac{D_{\text{intra}_{s_k}}(\beta_{jm_{s_k}})^2 t}{R^2}}}{\tilde{\omega}_{s_k}^{(1)}(\beta_{jm_{s_k}})} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\varphi_{s_k}(\eta_{j_{s_k}}) e^{-\frac{D_{\text{intra}_{s_k}} \eta_{j_{s_k}}^2 t}{R^2}}}{\tilde{\omega}_{s_k}^{(2)}(\eta_{j_{s_k}})}$$

$$\begin{aligned} \tilde{\omega}_{s_k}^{(1)}(\beta_{jm_{s_k}}^j) &\equiv \gamma_{s_k}(p) \frac{d}{dp} \operatorname{ch}[\gamma_{s_k}(p)] \Big|_{p=i\beta_{jm_{s_k}}} = \\ &= \gamma_{s_k}(\beta_{jm_{s_k}}) \frac{(-1)^m \beta_{jm_{s_k}}}{2m-1} \left[ \Gamma_{s_k} \left( \frac{1}{\sin^2(\beta_{jm_{s_k}})} - \frac{\operatorname{ctg}(\beta_{jm_{s_k}})}{\beta_{jm_{s_k}}} \right) + 2 \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \omega_{s_k}^{(1)}(\beta_{jm_{s_k}}) &\equiv \gamma_{s_k}(p) \operatorname{sh} \left( R \sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}_{s_k}}}} \right) \frac{d}{dp} \operatorname{ch}[\gamma_{s_k}(p)] \Big|_{p=i\beta_{jm_{s_k}}} = \\ &= -\gamma_{s_k}(\beta_{jm_{s_k}}) \sin(\beta_{jm_{s_k}}) \frac{(-1)^m (\beta_{jm_{s_k}})^2}{2m-1} \left[ \Gamma_{s_k} \left( \frac{1}{\sin^2(\beta_{jm_{s_k}})} - \frac{\operatorname{ctg}(\beta_{jm_{s_k}})}{\beta_{jm_{s_k}}} \right) + 2 \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \omega_{s_k}^{(2)}(\eta_{j_{s_k}}) &= \operatorname{sh} \left( R \sqrt{\frac{p}{D_{\text{intra}_{s_k}}}} \right) \operatorname{ch}[\gamma_{s_k}(p)] \frac{d}{dp} \gamma_{s_k}(p) \Big|_{p=-\frac{D_{\text{intra}_{s_k}} \mu_{j_{s_k}}^2}{R^2}} = \\ &= -\frac{l}{2R} \sqrt{K_s \Gamma_{s_k} \frac{D_{\text{intra}_{s_k}}}{D_{\text{inter}_{s_k}}}} \frac{\operatorname{ctg}(\eta_{j_{s_k}}) - \frac{1}{\sin^2(\eta_{j_{s_k}})} + \frac{2}{\Gamma_{s_k}}}{\sqrt{\frac{1}{\Gamma_{s_k}} + \frac{\operatorname{ctg}(\eta_{j_{s_k}})}{\eta_{j_{s_k}}} - \frac{1}{\eta_{j_{s_k}}^2}}} \sin(\eta_{j_{s_k}}) \cos(\gamma_{s_k}(\eta_{j_{s_k}})) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tilde{\omega}_j^2(\eta_{k_l}^j) &= \operatorname{ch}[\gamma_j(p)] \frac{d}{dp} \gamma_j(p) \Big|_{p=-\frac{D_{\text{intra}_j} \mu_{k_l}^j}{R^2}} = \\ &= i \frac{l}{2R} \sqrt{\frac{3K_j}{e_{\text{inter}_j}} \frac{D_{\text{intra}_j}}{D_{\text{inter}_j}}} \cdot \frac{\operatorname{ctg}(\eta_{k_l}^j) - \frac{1}{\sin^2 \eta_{k_l}^j} + \frac{2e_{\text{inter}_j}}{3}}{\sqrt{\frac{e_{\text{inter}_j}}{3K_j} + \frac{\operatorname{ctg}(\eta_{k_l}^j)}{\eta_{k_l}^j} - \frac{1}{(\eta_{k_l}^j)^2}}} \cos[\gamma_j(\eta_{k_l}^j)] \end{aligned}$$

В результаті одержуємо вирази оригіналів функцій впливу [23]:

$$\mathcal{H}_{s_k}^-(t, Z, \xi) = \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\phi_{s_k}(\beta_{jm_{s_k}}, L_k - \xi, Z) e^{-\frac{D_{\text{intra} s_k} \beta_{jm_{s_k}}^2 t}{R^2}}}{\omega_{s_k}^{(1)}(\beta_{jm_{s_k}}) / \beta_{jm_{s_k}}} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\phi_{s_k}(\eta_{js_k}, L_k - \xi, Z) e^{-\frac{D_{\text{intra} s_k} \eta_{js_k}^2 t}{R^2}}}{\omega_{s_k}^{(2)}(\eta_{js_k}) / \eta_{js_k}} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\phi_{s_k}(\mu_{i_s_k}, L_k - \xi, Z) e^{-\frac{D_{\text{intra} s_k} \mu_{i_s_k}^2 t}{R^2}}}{\omega_{s_k}^{(3)}(\mu_{i_s_k}) / \mu_{i_s_k}}$$

$$\mathcal{H}_{s_k}^+(t, Z, \xi) = \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\phi_{s_k}(\beta_{jm_{s_k}}, L_k - Z, \xi) e^{-\frac{D_{\text{intra} s_k} \beta_{jm_{s_k}}^2 t}{R^2}}}{\omega_{s_k}^{(1)}(\beta_{jm_{s_k}}) / \beta_{jm_{s_k}}} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\phi_{s_k}(\eta_{js_k}, L_k - Z, \xi) e^{-\frac{D_{\text{intra} s_k} \eta_{js_k}^2 t}{R^2}}}{\omega_{s_k}^{(2)}(\eta_{js_k}) / \eta_{js_k}} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\phi_{s_k}(\mu_{i_s_k}, L_k - Z, \xi) e^{-\frac{D_{\text{intra} s_k} \mu_{i_s_k}^2 t}{R^2}}}{\omega_{s_k}^{(3)}(\mu_{i_s_k}) / \mu_{i_s_k}}$$

$$\mathcal{W}_{s_k}^-(t, Z, \xi) = \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\phi_{s_k}(\beta_{jm_{s_k}}, L_k - \xi, Z) e^{-\frac{D_{\text{intra} s_k} \beta_{jm_{s_k}}^2 t}{R^2}}}{\tilde{\omega}_{s_k}^{(1)}(\beta_{jm_{s_k}})} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\phi_{s_k}(\eta_{js_k}, L_k - \xi, Z) e^{-\frac{D_{\text{intra} s_k} \eta_{js_k}^2 t}{R^2}}}{\omega_{s_k}^{(2)}(\eta_{js_k})}$$

$$\mathcal{W}_{s_k}^+(t, Z, \xi) = \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\phi_{s_k}(\beta_{jm_{s_k}}, L_k - Z, \xi) e^{-\frac{D_{\text{intra} s_k} \beta_{jm_{s_k}}^2 t}{R^2}}}{\tilde{\omega}_{s_k}^{(1)}(\beta_{jm_{s_k}})} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\phi_{s_k}(\eta_{js_k}, L_k - Z, \xi) e^{-\frac{D_{\text{intra} s_k} \eta_{js_k}^2 t}{R^2}}}{\omega_{s_k}^{(2)}(\eta_{js_k})}$$

де  $\phi_{s_k}(p, x_1, x_2, x_3) = \cos(x_1) \sin(\gamma_{s_k}(x_1)x_2) \cos(\gamma_{s_k}(x_1)x_3)$ ,

$$\varphi_{s_k}(p, x_1, x_2, x_3) = \sin(\gamma_{s_k}(x_1)x_2) \cos(\gamma_{s_k}(x_1)x_3).$$

### 3.7. Висновки до розділу 3

Основним результатом цього розділу є можливість з одного експерименту одночасно розподілити декілька газів, що спільно дифундують, у пористому твердому тілі та за допомогою методів математичного моделювання проаналізувати для кожного з них розподіл їх концентрацій у внутрішньому та міжкристалітні простори. Використовуючи експериментальні дані МРТ та запропоновані моделі коадсорбції, розроблено процедури ідентифікації для розрахунку коефіцієнтів дифузії для двох або більше компонентів у внутрішньо- та міжкристалітних просторах. Ці процедури використовують ітераційні методи поступової ідентифікації з мінімізації функції похибок

Лагранжа та швидкі аналітичні методи на основі функції впливу. Коефіцієнти спільної дифузії були отримані як функція часу для різних положень уздовж шару каталізатора. Зокрема, ті, що знаходяться у внутрішньокристалітному просторі, були обчислені аналітичним методом, який дозволив виконати обчислення з відносно високим ступенем дискретизації в часі та зменшити практично вдвічі обсяг ітераційних обчислень. Використовуючи ці результати, концентрації спільно дифундуючого бензолу та гексану в між- та внутрішньокристалітних просторах були розраховані для кожного моменту часу та кожної позиції в шарі.

### 3.8. Позначення

$k = \overline{1, N+1}$  – номер шару, індекс  $k$  буде додано до всіх наступних символів, щоб вказати, що вони характерні для  $k$ -го шару;

$c$  – концентрація адсорбату в макропорах;

$c_\infty$  – рівноважна концентрація адсорбату в макропорах,  $C = c / c_\infty$  – безрозмірна концентрація адсорбату в макропорах;

$D_{inter}$  – коефіцієнт дифузії в макропорах,  $m^2/s$ , константа адсорбційної рівноваги для адсорбату  $s$ , залежить від властивостей адсорбенту та компонента адсорбату, що дифундує;

$l$  – довжина адсорбційної колони,  $m$ :  $\Delta l$  – товщина шару (усі шари мають однакову товщину),  $L$  – безрозмірна довжина ліжка ( $L = 1$ ),  $q$  – концентрація адсорбату в мікропорах,  $q_\infty$  – рівноважна концентрація адсорбату в мікропорах,  $Q = q / q_\infty$  – безрозмірна концентрація адсорбату в нанопорах;

$M$  – загальна маса,  $kg$ ;

$x$  – відстань від центру кристаліту,  $m$ ,  $R$  – середній радіус кристаліту,  $m$  (вважаємо кристаліти сферичними),  $X = x/R$ : безрозмірна відстань від центру кристаліту,  $z$  – відстань від дна ложка для математичного моделювання,  $m$ ,  $Z = z/l$  – безрозмірна відстань від дна ложка,  $t$  – час,  $s$ ;

$L_k$  – безрозмірне положення  $k$ -го шару,  $h_k = (L_k - L_{k-1})/2$ ,  $\epsilon_{inter}$  – пористість міжкристалітного шару, – значення, використане в екв. (1),  $m$  – номер ітерації

ідентифікації,  $j$ ,  $i$  1 – номер ітерації серії,  $s$  – індекс компонента адсорбату,  $k$  – індекс поверхні ЯМР-спостереження;

*inter*, *intra* – індекс міжкристалітного простору для внутрішньокристалітного простору, макро – індекс розширеної функціональної складової Лагранжа для міжкристалітного простору, мікро-індекс розширеної функціональної складової Лагранжа для внутрішньокристалітного простору.

### 3.9. Список використаних джерел

1. Feng C., Jiaqiang E., Han W., Deng Y., Zhang B., Zhao X., Han D. Key technology and application analysis of zeolite adsorption for energy storage and heat-mass transfer process: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 144, 110954 (2021). URL: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110954>.
2. Rad L. R., Anbia M. Zeolite-based composites for the adsorption of toxic matters from water: a review. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 106088 (2021). URL: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106088>
3. Qian Z., Wei L., Mingyue W., Guansheng Q. Application of amine-modified porous materials for CO<sub>2</sub> adsorption in mine confined spaces. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 629, 127483 (2021). URL: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127483>.
4. Wang Y., Wang C., Wang L., Wang L., Xiao F.-S. Zeolite fixed metal nanoparticles: new perspective in catalysis. *Acc. Chem. Res.* 54, 2579–2590 (2021). URL: <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00074>.
5. Unger N., Bond T. C., Wang J. S., Koch D. M., Menon S., Shindell D. T., Bauer S. Attribution of climate forcing to economic sectors. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 107, 3382–3387 (2010). URL: <https://doi.org/10.1073/pnas.0906548107>.
6. Sanchez-Varretti F. O., Bulnes F. M., Ramirez-Pastor A. J. Adsorption of interacting binary mixtures on heterogeneous surfaces: theory, Monte Carlo simulations and experimental results. *Adsorption* 25, 1317–1328 (2019). URL: <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00093-7>.

7. Van Assche T. R. C., Baron G. V., Denayer J. F. M. An explicit multicomponent adsorption isotherm model: accounting for the size-effect for components with Langmuir adsorption behavior. *Adsorption* 24, 517–530 (2018). URL: <https://doi.org/10.1007/s10450-018-9962-1>.
8. Wilkins N. S., Rajendran A. Measurement of competitive CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> adsorption on Zeolite 13X for post-combustion CO<sub>2</sub> capture. *Adsorption* 25, 115–133 (2019). URL: <https://doi.org/10.1007/s10450-018-00004-2>.
9. Santander J. E., Conner W. C., Jr., Jobic H., Auerbach S. M. Simulating microwave-heated open systems: tuning competitive sorption in zeolites. *J. Phys. Chem. B* 113, 13776–13781 (2009). URL: <https://doi.org/10.1021/jp902946g>.
10. Karger J., Ruthven D. M., Theodorou D. N. *Diffusion in nanoporous materials*. Wiley, Hoboken (2012).
11. Krishna R. Thermodynamically consistent methodology for estimation of diffusivities of mixtures of guest molecules in microporous materials. *ACS Omega* 4, 13520–13529 (2019). URL: <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01873>.
12. Lebovka N., Petyk M., Tatochenko M. and Vygornitskii N. Two-stage random sequential adsorption of discoréctangles and disks on a two-dimensional surface. *Physical Review E*. Vol. 108, 024109 (2023). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.108.024109>.
13. Petyk M., Boyko I., Fessard J., Lebovka N. Modelling of non-isothermal adsorption of gases in nanoporous adsorbent based on Langmuir equilibrium. *Adsorption*. Springer (Published: 8 June 2023). URL: <https://doi.org/10.1007/s10450-023-00389-9>.
14. Petyk M. R., Khimich A., Petyk M. M., Fraissard J.: Experimental and computer simulation studies of dehydration on microporous adsorbent of natural gas used as motor fuel. *Fuel*. Vol. 239, 1324–1330 (2019). URL: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.134>
15. Petyk M. R., Khimich A. N., Petyk M. M. Simulation of adsorption and desorption of hydrocarbons in nanoporous catalysts of neutralization systems of exhaust gases using nonlinear Langmuir isotherm. *J. Autom. Inf. Sci.* 50, 18–33 (2018). URL: <https://doi.org/10.1615/JAutomatInfSci.v50.i10.20>.

16. Petryk M., Leclerc S., Canet D., Fraissard J. Modeling of gas transport in a microporous solid using a slice selection procedure: Application to the diffusion of benzene in ZSM5. *Catalysis Today*. Vol. 139. Issue 3. 234–240 (2008).
17. Leclerc S., Petryk M., Canet D., Fraissard J. Competitive diffusion of gases in a zeolite using proton NMR and a slice selection procedure. *Catal. Today* 187, 104–107 (2012). URL: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.09.007>.
18. Petryk M., Leclerc S., Canet D., Deineka S. I. V., V. S., Fraissard J. The competitive diffusion of gases in a zeolite bed: NMR and slice procedure, modelling ANMD identification of parameters. *J. Phys. Chem. C ACS* **119**, 26519–26525 (2015). URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07974>.
19. Petryk M., Ivanchov M., Leclerc S., Canet D., Fraissard J. Competitive Adsorption and Diffusion of Gases in a Microporous Solid. In the book “Zeolites – New Challenges”. IntecOpen London, UK. P. 13–34. (2020) *Zeolites – New Challenges | IntechOpen*
20. Lions J.-L. *Perturbations Singulières dans les Problèmes aux Limites et en Contrôle Optimal*, New York: Springer. Lecture Notes in Math. Ser. 2008.
21. Sergienko I. V., Petryk M. R., Leclerc S., Fraissard J. Highly Efficient Methods of the Identification of Competitive Diffusion Parameters in Inhomogeneous Media of Nanoporous Particles. *Cybernetics and Systems Analysis*. Springer. (2015). Volume 51. Issue 4. P. 529–546.
22. Doetsch G. *Handbuch der Laplace-Transformation: Band I: Theorie der Laplace-Transformation*. Springer, Basel (1950).
23. Staines J. *The Heaviside Operational Calculus: The Laplace Transform for Electrical Engineers*. CreateSpace Independent Publishing Platform, Scotts Valley (2013).
- Lenyuk M., Petryk M. The methods of integral transforms of Fourier- Bessel with spectral parameter in problems of mathematical modeling of the mass exchange process in heterogeneous medias. *Naukova Dumka, Kyiv, 2000*.

## РОЗДІЛ 4

### КОМП'ЮТЕРНА MS-МОДЕЛЬ СИМУЛЯЦІЇ КІНЕТИКИ КОМПЕТИТИВНОЇ АДСОРБЦІЇ РІЗНОРОЗМІРНИХ НАНОПОРИСТИХ ЧАСТИНОК

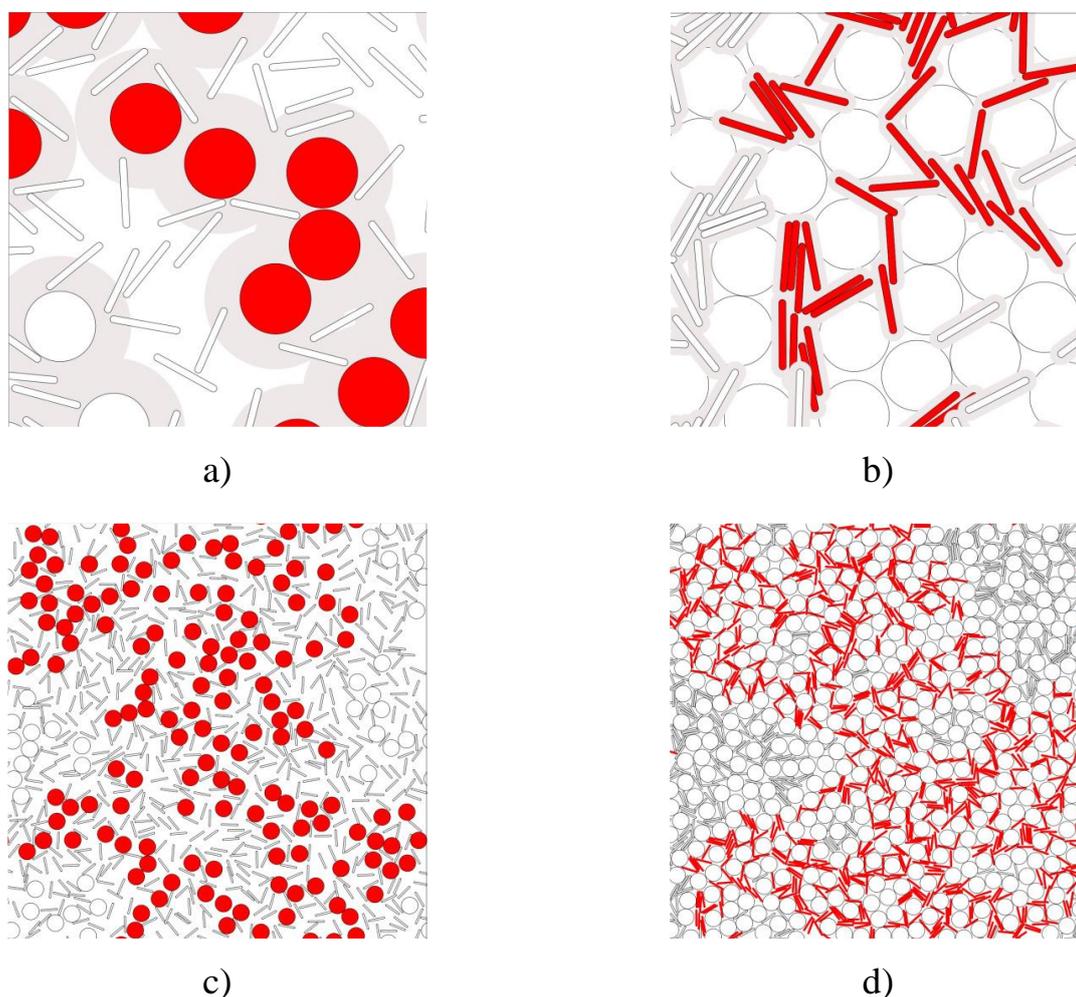
#### 4.1. Вступ

Важливою характеристикою довговічності роботи адсорбційного каталізатора, що складається з різних шарів нанопористих різнорозмірних частинок сферичної форми є динаміка їх взаємоміграції в шарі, імовірні переміщення частинок менших розмірів у прогалини і пустоти, що виникають між частинками більшого розміру, а також рух різнорозмірних частинок в результаті зміни тиску газової суміші всередині нанопористого каталізатора. Всі такі фактори суттєво впливають на стабільність роботи каталізатора та ступінь повноти адсорбції ним різних компонентів адсорбату різними зонами його робочої області.

#### 4.2. Основні формулювання та обчислення техніка

Адсорбційні структури формували за допомогою двох етапів Модель RSA (random sequential adsorption) для формування шару каталізатора з сферичних нанопористих частинок (СЧ), частинок- сферопрямокутні (СПЧ) та СПЧ на 2D область [1–3]. На першому етапі відбувається попереднє формування пласту частинок першого типу (СЧ або СПЧ), а на другому етапі – частинки іншого типу (СПЧ або СЧ) формували шар каталізатора. На рис. 1 показані два варіанти частинок. У моделі SD, СПЧ спочатку були нанесені на певний рівень покриття  $\phi_\varepsilon^P$ , а потім диски додавали, поки вони не досягли свого покриття перешкод  $\phi_D^J$ . У моделі DS процедура заповнення двовимірної площини було зворотною. Спочатку були розміщені СЧ до деякого рівня покриття  $\phi_D^P$ , а потім ДПС додавалися, поки вони не досягли свого покриття насичення  $\phi_\varepsilon^J$ . Співвідношення сторін СПЧ було визначено як довжина до діаметр співвідношення, тобто  $\varepsilon = l/d$ . Діаметр СЧ був визначено як  $D$ . Усі відстані були виміряні за значенням  $d$  як одиниця вимірювання лінійних розмірів. більшість розрахунків, представлених

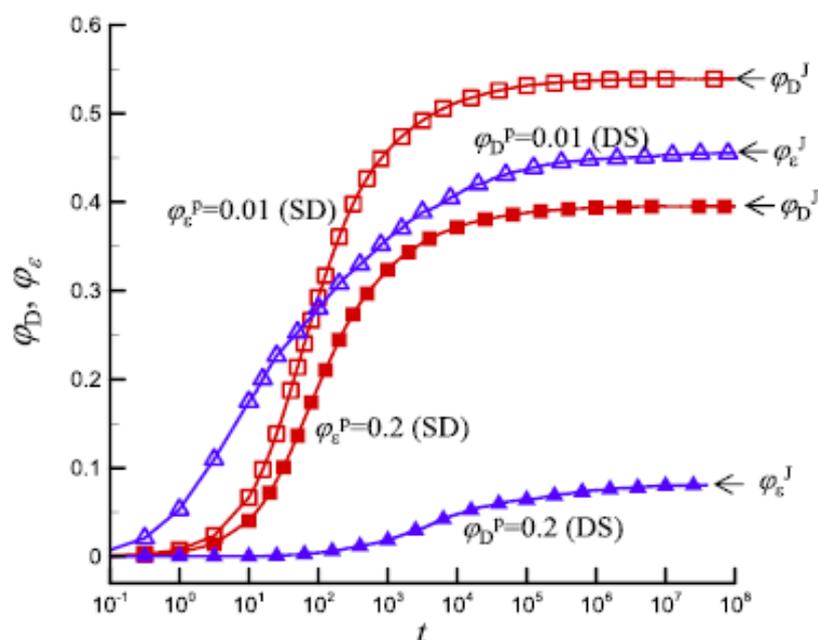
тут, виконано для інтервалів  $D \in [1-10]$  і  $\varepsilon \in [1-50]$ . Загальний розмір систем  $L = L_x = L_y = 256$ , а періодичні крайові умови були застосовані вздовж напрямів  $x$  і  $y$ .



**Рисунок 4.1** Основні визначення для моделей. Основні визначення для моделей SD (a) і DS (b). Представлені шаблони є збільшеними частинками розміром  $64 \times 64$ . Тут  $l$  і  $d$  – довжина і товщина СПЧ (співвідношення сторін було визначено як відношення довжини до діаметра, тобто  $\varepsilon = l/d$ ),  $D$  є а діаметр частинки. Аналіз зв’язності проводився за допомогою частинки другого сорту в стані насичення (СЧ для моделі SD і СПЧ для моделі DS). Частинки були покриті оболонки товщиною  $\delta$ . Частинки, що утворюють перколяційний кластер заповнені (червоним кольором) і приклади перколяційних кластерів представлені для моделей SD (c) і DS (d). Приклади наведено закономірності для окремих випадків з параметрами  $\varepsilon = 10$ ,  $\phi_{\varepsilon}^p = 0,1$ ,  $D = 2$ ,  $\phi_D^j = 0,448$ ,  $\delta = 4,96$  (SD модель), а для  $D = 10$ ,  $\phi_D^p = 0,54$ ,  $\varepsilon = 10$ ,  $\phi_D^j = 0,160$ ,  $\delta = 1,08$  (модель DS)

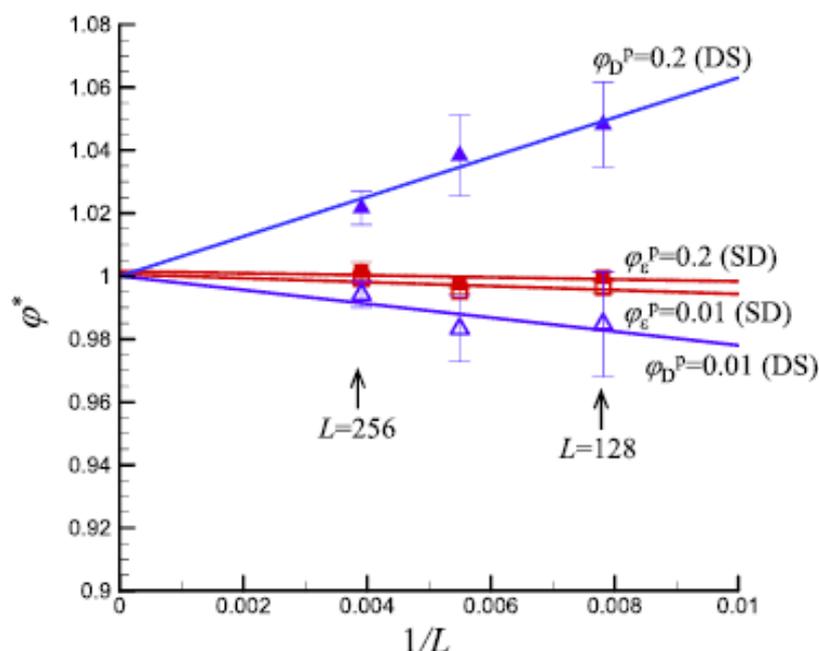
Покриття площини частинками розраховувалося як  $\phi = NS/L^2$ , де  $N$  – кількість частинок шару,  $S$  – площа поверхні частинки ( $S = \pi D^2/4$  для СЧ і  $S = \pi/4 + \varepsilon - 1$  для СПЧ). Аналіз зв'язку завжди проводилася перколяція формування RSA для частинок другого сорту в стані насичення, тобто для СЧ у моделі SD та для СПЧ у модель DS. Передбачалося, що частинки другого сорту має структуру hard-core/soft-shell зі змінною товщина зовнішньої оболонки  $\delta$  (Рисунок 4.1). Наявність зовнішня оболонка не впливала на процес RSA. Процедура перколяції зв'язності була подібна до що застосовувалося раніше [4]. Під час аналізу підключення товщина оболонки варіювалася і мінімальна (критична) значення  $\delta$ , необхідне для утворення перколяційного кластера у визначене формування RSA. Аналіз проведено використовуючи список частинок-ближніх сусідів [5] і розрахунки проводили за допомогою алгоритму Хошена-Копельмана [6]. Частинок, що утворюють перколяційний кластер, заповнені (зabarвлені червоним кольором). На рис.1 також представлені приклади перколяції кластери для SD [Рисунок 4.1 (c)] та DS [Рисунок 4.1 (d)] моделі (кольорові червоним кольором).

На Рисунку 4.2 наведено приклади часових залежностей покриття під час другої стадії формування для SD модель (позначення-квадрати)  $\phi_D(t)$  і для моделі DS (трикутники)  $\phi_\varepsilon(t)$ . Для моделі SD попередні покриття з СПЧ були  $\phi_\varepsilon^P = 0,01$  (відкриті квадрати) та  $\phi_\varepsilon^P = 0,2$  (заповнені квадрати). Для моделі DS попередні покриття СЧ були  $\phi_D^P = 0,01$  (відкриті трикутники) та  $\phi_D^P = 0,2$  (зафарбовані трикутники). Дані представлені для  $L = 256$  і окремі випадки  $\varepsilon = 10$  і  $D = 1$ . Тут  $\phi_D^J$  та  $\phi_\varepsilon^J$  є покриття насичення в межах  $t \rightarrow \infty$  для SD і DS моделей відповідно.



**Рисунок 4.2** Приклади часових залежностей залежностей покриттів протягом другий етап формування для моделі SD (квадрати)  $\phi_D(t)$ , а для моделі DS (трикутники)  $\phi_\epsilon(t)$ . Для моделі SD попередні покриття СПЧ були  $\phi_\epsilon^p = 0,01$  (відкриті квадрати) та  $\phi_\epsilon^p = 0,2$  (заповнені квадрати). Для моделі DS попередні покриття СЧ були  $\phi_D^p = 0,01$  (відкриті трикутники) та  $\phi_D^p = 0,2$  (зафарбовані трикутники). Дані представлені для  $L = 256$  і окремі випадки  $\epsilon = 10$  і  $D = 1$ . Тут  $\phi_D^j$  та  $\phi_\epsilon^j$  є покриття перешкод в межах  $t \rightarrow \infty$  для моделей SD і DS, відповідно.

На Рисунку 4.3 представлені приклади нормалізованого насичення покриття  $\phi^*$  ( $\phi^* = \phi_D^j / \phi_D^j$  для моделі SD і  $\phi^* = \phi_\epsilon^j / \phi_\epsilon^j$  для моделі DS) проти зворотного розміру система  $1/L$  для різних попередніх покриттів. Дані наведено для  $L = 256$  і окремих випадків  $\epsilon = 10$  і  $D = 1$ . Покриття насичення в межах  $L \rightarrow \infty$ ,  $\phi_D^j$  (SD модель) та  $\phi_\epsilon^j$  (модель DS) були оцінені за припущенням лінійності  $\phi_D^j$  та  $\phi_\epsilon^j$  залежності від  $1/L$ . Для кожного заданого набору параметрів комп'ютер експериментує були усереднені за 10–100 незалежних прогонів. Смуги помилок на малюнках відповідають стандартним помилкам середніх. Якщо не показано явно, вони мають порядок маркера розмір.

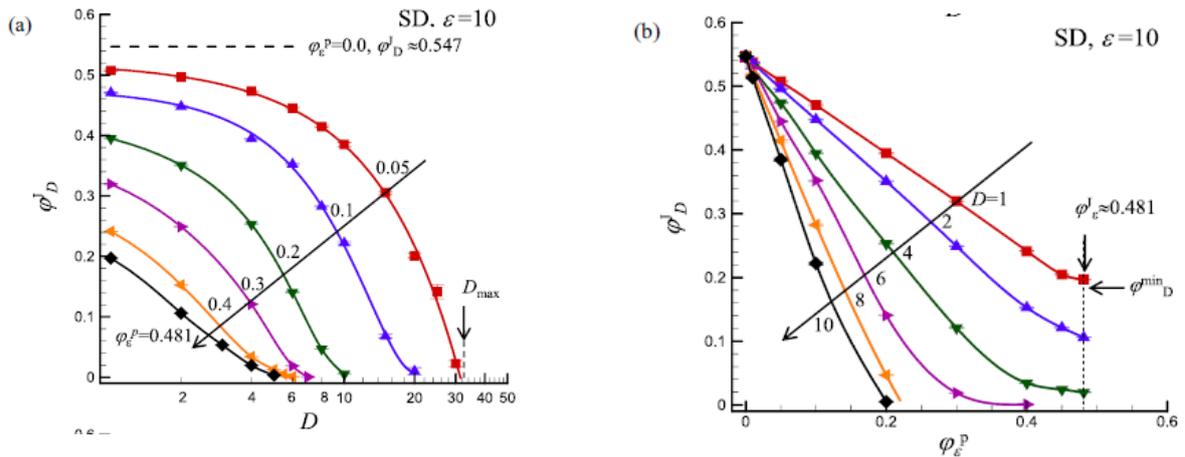


**Рисунок 4.3** Приклади нормованого покриття насичення  $\phi^*$  ( $\phi^* = \phi_D^J / \phi_\varepsilon^J$  для моделі SD та  $\phi^* = \phi_D^J / \phi_\varepsilon^J$  для моделі DS) проти зворотного розміру системи  $1/L$ . Тут  $\phi_D^J$  та  $\phi_\varepsilon^J$  є покриття насичення в межах  $L \rightarrow \infty$ . Для моделі SD попередні покриття СПЧ були  $\phi_\varepsilon^P = 0,01$  (відкритий квадрати) та  $\phi_\varepsilon^P = 0,2$  (заповнені квадрати), для моделі DS попередній покриття СЧ становили  $\phi_D^P = 0,01$  (відкриті квадрати) і  $\phi_D^P = 0,2$  (заповнені квадрати). Дані представлені для  $L = 256$  і окремі випадки  $\varepsilon = 10$  і  $D = 1$

Час формування розраховували безрозмірним способом одиниці часу як  $t = n/L_2$ , де  $n$  – кількість осаджень спроби [7]. Більшість розрахунків виконано використовуючи  $L = 256$ , і типово спостерігався стан перешкод при  $t = 108 - 1010$ .

### 4.3. Аналіз результатів моделювання

**Модель SD** Для моделі SD спочатку були нанесені СПЧ а потім додали СЧ. На рис.4 представлені приклади перешкод покриття  $\phi_D^J$  поведінка для СЧ. Ось залежності  $\phi_D^J$  від діаметра СЧ  $D$  при фіксованих значеннях та проти концентрації СПЧ  $\phi_\varepsilon^P$  при фіксованих значеннях  $D$  [Рисунок 4.4 (b)] наведено. Значення співвідношення сторін було зафіксовано на рівні  $\varepsilon = 10$ .



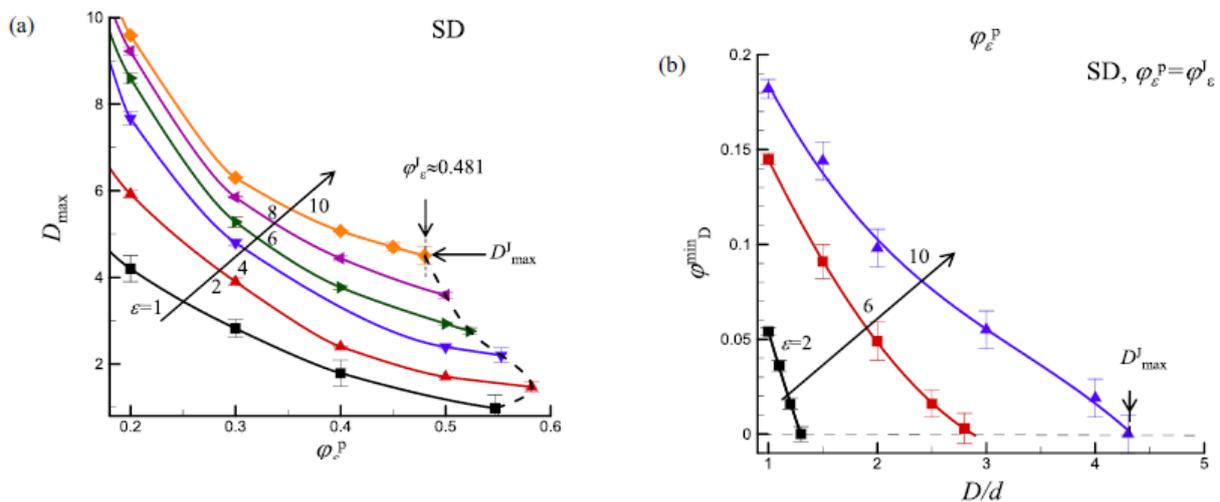
**Рисунок 4.4** Покриття насичення для СЧ  $\phi_D^J$  від їх діаметрів  $D$  при різній концентрації вперше нанесених СПЧ  $\phi_\epsilon^P$  (а) і від  $\phi_\epsilon$  при різних значеннях  $D$  (б). Дані представлені для моделі SD при фіксованому аспектному співвідношенні  $\epsilon = 10$ . Значення  $\phi_D^J \approx 0,547$  (а) та  $\phi_\epsilon^J \approx 0,481$ (б) – покриття насичення для СЧ і СПЧ, нанесені на порожні поверхні відповідно. Ось, значення  $D_{\max}$  відповідає граничному (максимальному) діаметру СЧ (а) та значення  $\phi_D^{\min}$  відповідає мінімальному значенню  $\phi_D^J$  при  $\phi_\epsilon^J \approx 0,481$  (б).

$\phi_\epsilon^P$  (а)

Аналогічні залежності спостерігалися при інших значеннях  $\epsilon$ . Попереднє формування СПЧ призвело до зменшення  $\phi_D^J$  [Рисунок 4.4 (а)]. Наприклад, при  $\phi_\epsilon^P = 0,05$  і  $D = 1$  маємо  $\phi_D^J = 0,508 \pm 0,002$ , що помітно менше, ніж межа перешкод для СЧ на порожній поверхні без СПЧ:  $\phi_D^J \approx 0,547$  [40]. Значення  $\phi_D^J$  зменшується зі збільшенням  $D$  [Рисунок 4.4(а)] та збільшення  $\phi_\epsilon$  [Рисунок 4.4 (б)].

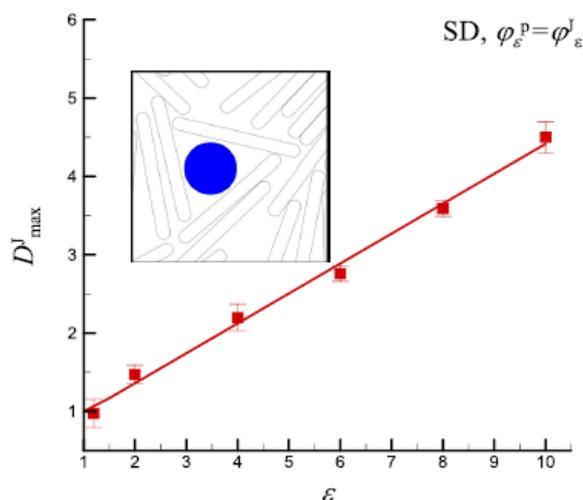
Отримані дані свідчать, що вище деякого максимального значення  $D_{\max}$  формування СЧ практично відсутнє (тобто ймовірність відкладення була дуже малою). Тут (а) (б) значення  $D_{\max}$  було визначено як максимальне значення  $D$  при досить малому охопленні  $\phi_D^J = 0,01$ . Значення  $D_{\max}$  залежить від значень  $\epsilon$  та  $\phi_\epsilon^P$ . Наприклад, при  $\epsilon = 10$  та  $\phi_\epsilon^P = 0,2$  маємо  $D_{\max} \approx 10$ .

Зауважимо, що значення  $\phi_{\varepsilon}^P$  не може перевищувати насичення покриття СПЧ на а задано  $\varepsilon$  [наприклад,  $\phi_{\varepsilon}^J \approx 0,481$  при  $\varepsilon = 10$ , Рисунок 4.4 (b)]. За фіксованою вартістю  $\phi_{\varepsilon}^P$  значення  $\phi_D^J$  зменшувалася зі збільшенням  $D$ . На покритті насичення для перших нанесених НПЧ, тобто при  $\phi_{\varepsilon}^P = \phi_{\varepsilon}^J$  [наприклад,  $\phi_{\varepsilon}^J \approx 0,481$  для  $\varepsilon = 10$  на Рисунок 4.4 (b)] спостерігали мінімум значення  $\phi_D^J$  ( $= \phi_D^{\min}$ ). Визначені вище параметри максимального діаметра диска  $D_{\max}$  і мінімальне покриття насичення для СЧ  $\phi_D^{\min}$  були значними залежить від співвідношення сторін першого заповнених СПЧ  $\varepsilon$ .



**Рисунок 4.5** Залежність максимального діаметра СЧ  $D_{\max}$  від концентрації перших відкладених СПЧ  $\phi_{\varepsilon}^P$  (a) та мінімальний покриття насичення для СЧ  $\phi_D^{\min}$  [рис. 3 (b)] проти  $D$  (b). Дані представлені для моделі SD і різних значень аспекту відношення  $\varepsilon$ . Пунктирна лінія на (a) показує значення  $\phi_{\varepsilon}^J$  у стані насичення. Значення  $D_J^{\max}$  відповідає максимальному значенню при  $\phi_{\varepsilon}^P = \phi_{\varepsilon}^J$

На Рисунку 4.5 (a) представлено залежність  $D_{\max}$  від концентрації  $\phi_{\varepsilon}^P$  при різні співвідношення сторін  $\varepsilon$ . Значення  $D_{\max}$  зменшувалася з збільшення  $\phi_{\varepsilon}^P$  і досягла свого мінімуму для покриття насичення СПЧ  $\phi_{\varepsilon}^J$  при заданому  $\varepsilon$ .



**Рисунок 4.6** Максимальний діаметр СЧ  $D_{\max}^J$  проти співвідношення сторін  $\varepsilon$  перших заповнених СПЧ для фіксованої концентрації  $\phi_{\varepsilon}^P = \phi_{\varepsilon}^J$  (стан насичення).

Лінія відповідає лінійному наближенню у рівнянні (1). На вкладкиші наведено приклад формування шару розміром  $20 \times 20$  для таких параметрів:

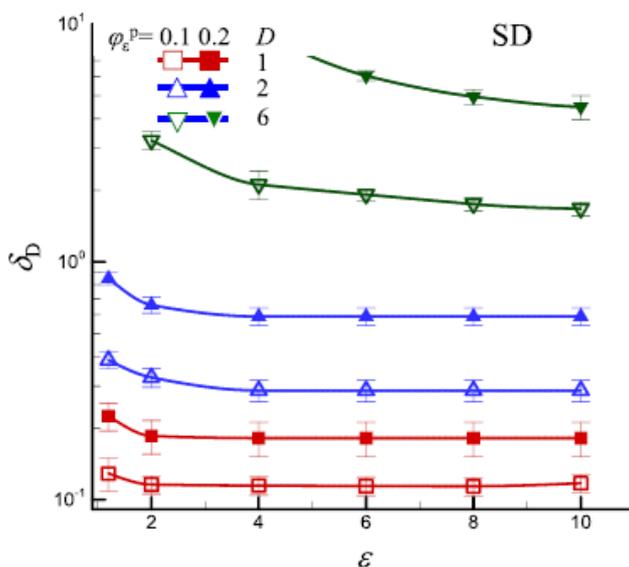
$$\varepsilon = 10, \phi_{\varepsilon}^P = \phi_{\varepsilon}^J \approx 0,481, D = 4$$

Залежність  $\phi_{\varepsilon}^J(\varepsilon)$  демонструє чітко виражений максимум при  $\phi_{\varepsilon}^J \approx 0,583$  і  $\varepsilon \approx 1,46$  [8, 9]. 5 (b) представлено  $\phi_{\min}^D$  від  $D$  при різних значеннях  $\varepsilon$  для попереднього формування СПЧ аж до стану насичення  $\phi_{\varepsilon}^P = \phi_{\varepsilon}^J$ . Значення  $\phi_{\min}^D$  зменшувався зі збільшенням  $D$  і дорівнював нулю вище деякого максимального значення  $D = D_{\max}^J$ .

Рисунок 4.6 показує максимальний діаметр СЧ  $D_{\max}^J$  проти аспекту відношення перших нанесених СПЧ  $\varepsilon$  до насичення межа з покриттям  $\phi_{\varepsilon}^P = \phi_{\varepsilon}^J$ . Ця залежність може бути добре апроксимується лінійною функцією  $D_{\max}^J = 1 + \alpha(\varepsilon - 1)$ , (1) де  $\alpha = 0,38 \pm 0,02$ . Лінійний характер  $D_{\max}^J(\varepsilon)$  можна пояснити на основі наступної простої геометричної аргументації. В упаковках перших відкладених СПЧ утворення стеків майже паралельних частинок і створення зазвичай спостерігалися великі “трикутні пори”. Під час друга стадія адсорбції, СЧ можуть бути адсорбовані тільки в такі великі пори між стеками (див. вставку на Рисунку 4.6 наприклад шаблону формування). Для ідеального рівностороннього

“трикутника пора” з довжиною сторони  $\varepsilon$ , діаметром вписаного СЧ всередині пори визначається за формулою  $D = \gamma \varepsilon$ , де  $\gamma = 1/\sqrt{3} \approx 0,58$ . Різниця між значеннями  $\alpha$  і  $\gamma$  може відображати неідеальність “трикутних пор” та їх менші розміри в справжніх формуваннях шару.

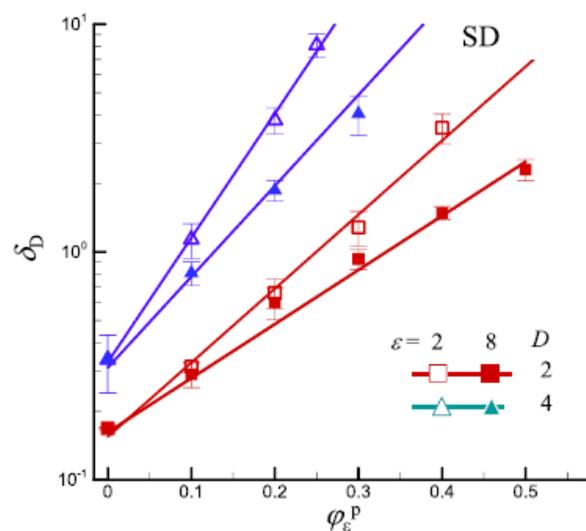
На Рисунку 4.7 представлена перколяційна товщина оболонок навколо СЧ  $\delta_D$  проти співвідношення сторін першого нанесеного СПЧ  $\varepsilon$ . Для СЧ зі структурою ядро-оболонка при цій товщині перколяції утворення охоплюючого кластера через всю систему. У конкретному випадку  $\phi_{\varepsilon P} = 0$  та покриття насичення площини СЧ ( $\phi_{DJ} \approx 0,547$ ) товщина оболонки була оцінена як  $\delta_D = 0,0843 \pm 0,001$ . Загальне покриття площини дисками з оболонками було оцінено як  $0,642 \pm 0,001$ . Це значення а трохи менше, ніж оцінене загальне покриття для СЧ, що перекриваються однакового діаметра на порозі перколяції  $\phi \approx 0,676339$  [8].



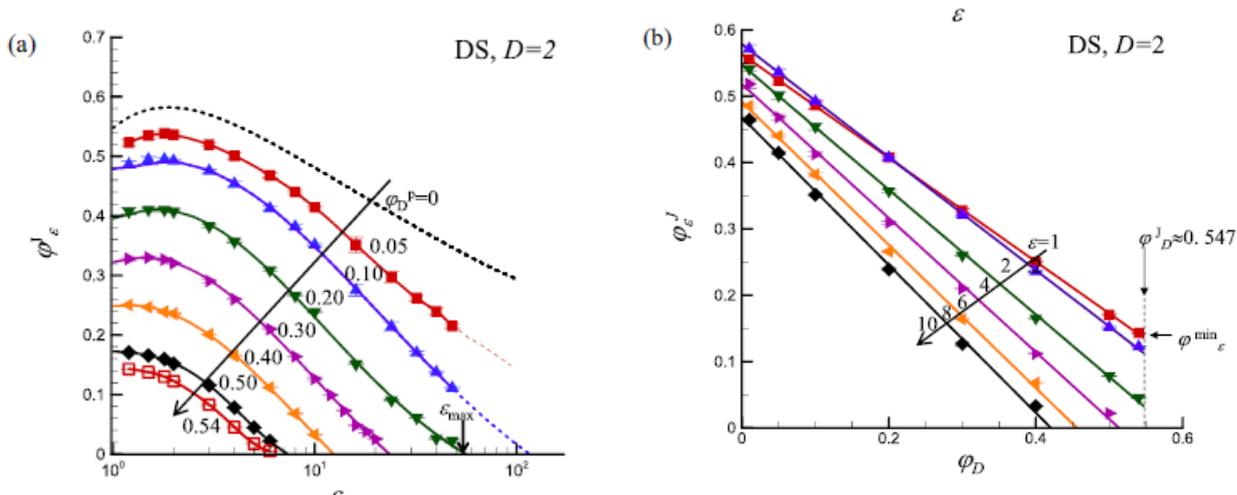
**Рисунок 4.7** Залежність перколяційної оболонки СЧ  $\delta_D$  від кута відношення  $\varepsilon$  перших сформованих у шарі СПЧ до їх концентрацій  $\phi_{\varepsilon}^P = 0,1$  та  $\phi_{\varepsilon}^P = 0,2$ , а діаметри СЧ  $D = 1, 2$  і  $6$

Спостережувана поведінка для різних діаметрів СЧ  $D$  і концентрація СПЧ  $\phi_{\varepsilon}^P$  (Рисунок 4.7) може бути пояснюється за допомогою наступних аргументів. Попередній покриття СПЧ призвело до зменшення ймовірності можливість

формування СЧ на другому етапі у найближчого сусіда близькість один до одного. Ця тенденція посилюється із збільшенням  $\phi$  стор  $\varepsilon$  і  $D$ , і обидва ці фактори були результатом при збільшенні  $\delta_D$  (Рисунок 4.7) Слабкі залежності оболонки товщина при  $D = 1, 2$  може відображати незначний вплив перші сформовані СПЧ при малих концентраціях  $\phi_\varepsilon^P = 0.1, 0.2$  щодо підключення застряглих мереж СЧ. Значний вплив співвідношення сторін  $\varepsilon$  на зв'язність диска спостерігався лише при відносно високій концентрації СПЧ  $\phi_\varepsilon^P$  для співмірних значень  $D$  і  $\varepsilon$ . Це очевидно відображає розрив СЧ на великих відстанях с їх розташування в порах між стеками (див. вставку до Рисунка 4.6). Рисунок 4.8 ілюструє приклади залежностей  $\delta_D$  від  $\phi_\varepsilon$  для кількох значень  $D$  і  $\varepsilon$ . За відсутності попереднього формування непрямокутників (при  $\phi_\varepsilon = 0$ ) товщина перколяції був відносно малим і пропорційним діаметру СЧ  $\delta_D = aD$ , де  $a = 0,084 \pm 0,001$ . Проте  $\delta_D(\phi_\varepsilon)$  де (а) (б) залежності були досить сильні (практично експоненціальні) і при великі значення  $\phi_\varepsilon$  перколяційної товщини оболонки СЧ  $\delta_D$  може значно перевищувати значення  $D$ . В. Модель DS Для моделі DS СЧ спочатку були розміщені, а потім додано СПЧ.

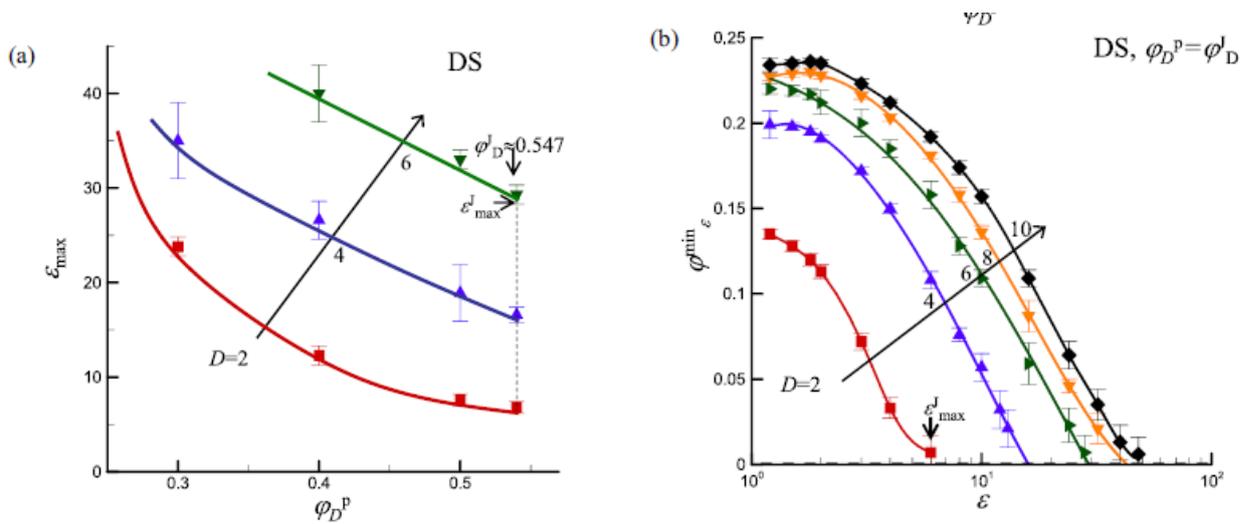


**Рисунок 4.8** Залежність перколяційної товщини оболонки СЧ  $\delta_D$  від концентрація першої розмішеної СПЧ  $\phi_\varepsilon^P$ . Дані є наведено для  $D = 2,4$  та  $\varepsilon = 2,8$



**Рисунок 4.9** Покриття насиченням СПЧ  $\phi_{\epsilon}^J$  проти аспекту коефіцієнт  $\epsilon$  при різному покритті перших нанесених СЧ  $\phi_D^P$  (а) і проти  $\phi_D^P$  при різному співвідношенні сторін  $\epsilon$  (б). Дані для моделі DS при фіксованому діаметрі  $D = 2$ . Значення  $\epsilon_{\max}$  (а) є максимальне співвідношення сторін СПЧ, для якого можна відкласти задане значення  $\phi_D^P$ . Значення  $\phi_{\epsilon}^{\min}$  – мінімальне покриття СПЧ для покриття перших нанесених СЧ  $\phi_D^P = \phi_D^J \approx 0,547$  (стан насичення)

Н Рисунок 4.9 представлені приклади перешкод покриття  $\phi_{\epsilon}^P$  поведінка  $\epsilon$  для непрямокутників. тут, залежності  $\phi_{\epsilon}^J$  від співвідношення сторін  $\epsilon$  [Рисунок 4.9 (а)] і від концентрацій перших нанесених СЧ  $\phi_D^P$  [Рисунок 9 (б)]. Дані представлені для фіксованих  $D = 2$ . Для формування на непокриту поверхню ( $\phi_D^P = 0$ ) добре визначений максимум  $\phi_{\epsilon}^J$ ,  $m \approx 0,583$  при  $\epsilon \approx 1,46$  [4, 15]. Для попередньо покритих поверхонь значення  $\phi_{\epsilon}^J$ ,  $m$  зменшилось із збільшенням  $\phi_D^P$ , а особливо в місці перешкод  $\phi_D^P = \phi_D^J \approx 0,547$  маємо  $\phi_{\epsilon}^J \approx 0,14$  [рис. 9 (а)]. Отримані дані також свідчать, що вище деякого максимального значення  $\epsilon_{\max}$  формування СПЧ практично відсутнє (тобто ймовірність їх формування була дуже мала). Тут значення  $\epsilon_{\max}$  було визначено як максимальне значення  $\epsilon$  при  $\phi_{\epsilon}^J = 0,01$ . Значення  $\phi_{\epsilon}^J$  приблизно лінійно зменшується з збільшення концентрацій першоосаджених дисків  $\phi_D^P$  вгору до значення  $\phi_{\epsilon}^{\min}$  при  $\phi_D^P \leq \phi_D^J \approx 0,583$  [Рисунок 4.9 (б)].



**Рисунок 4.10** Максимальне співвідношення сторін СПЧ  $\epsilon_{\max}$  (а) проти покриття перших розташованих СЧ  $\phi_D^P$  і мінімальне покриття СПЧ  $\phi_{\epsilon}^{\min}$  (для покриття перших розташованих СЧ  $\phi_D^P = \phi_D^J \approx 0,547$ , стан рівноваги) від співвідношення сторін  $\epsilon$  (b). The дані представлені для моделі DS при кількох значеннях  $D$

На Рисунку 4.10 показано залежність  $\epsilon_{\max}$  від  $\phi_D$  [Рисунок 4.10 (а)] та  $\phi_{\epsilon}^{\min}$  від  $\epsilon$  [Рисунок 10(b)] залежності при кількох значеннях  $D$ . The значення  $\epsilon_{\max}$  зменшувалося зі збільшенням  $\phi_D$  до мінімуму значення при  $\phi_D^J \approx 0,547$  (стан рівноваги для першого розміщення СЧ). В іншому випадку при фіксованому значенні  $\phi_D$  значення  $\epsilon_{\max}$  збільшується зі збільшенням  $D$  [Рисунок 4.10 (а)]. Ця поведінка можна пояснити утворенням більш великих пор для формування СПЧ при великих  $D$ . Значення  $\phi_{\epsilon}^{\min}$  (при  $\phi_D^P \leq \phi_D^J \approx 0,583$ ) зменшилась до нуля при  $\epsilon = \epsilon_{\max}$  зі збільшенням  $\epsilon$  [Рисунок 4.10 (b)]. Крім того, значення  $\epsilon_{\max}$  збільшується зі збільшенням  $D$ .

#### 4.4. Висновки до розділу 4

Дослідження двоетапної RSA упаковки СПЧ і СЧ на плоскій поверхні. Дві моделі були проаналізовані. У моделі SD СПЧ були спочатку сформовані у шарі, а потім додані СЧ. Ситуація була змінено в моделі DS. Ось СЧ були попередні і потім були додані СПЧ. Для обох моделей формування істотно впливає наявність

перших осідлих частинок властивості формування шару, утворених на другому етапі. Особливо для насичення утворюваних на першому етапі формування шару не було спостерігаються граничні максимальні значення діаметра СЧ  $D_J^{\max}$  (модель SD) або співвідношення сторін  $\varepsilon_J^{\max}$  (модель DS). При порівняно невеликих попередніх покриттях майже лінійне  $\phi_D^J$  проти  $\phi_\varepsilon^J$  (SD модель) та  $\phi_J$   $\varepsilon$  проти  $\phi$  стор  $D$  (DS моделі) спостерігалось зменшення залежностей. Це відображає специфічний вплив попереднього розміщення частинок на першому етапі на насичення покриття частинок розміщених на другому етапі. Використання частинок твердого ядра – м'якої оболонки моделює перколяцію зв'язність частинок, що осідають на другій етап був проаналізований. Для моделі SD перколяційна оболонка товщина  $\delta_D$  зменшувалася зі збільшенням обох значень  $\varepsilon$  і  $D$ . Значення  $\delta_D$  експоненціально зростає зі збільшенням концентрація перших нанесених СПЧ  $\phi_\varepsilon$ . Для у моделі DS товщина перколяційної оболонки  $\delta_\varepsilon$  зменшилася зі збільшенням  $D$  і зростає зі збільшенням обох концентрація перших нанесених СЧ  $\phi_D$  і співвідношення сторін  $\varepsilon$ . Це свідчить про можливість тонкої регуляції зв'язності та транспортної поведінки в отриманих шарах методом двоступеневої адсорбції.

#### 4.5. Список використаних джерел

1. P. Kubala, P. Batys, J. Barbasz, P. Weronki, and M. Ciesla, Random sequential adsorption: An efficient tool for investigating the deposition of macromolecules and colloidal particles, *Adv. Colloid Interface Sci.* 306, 102692 (2022).
2. Z. Adamczyk, M. Morga, M. Nattich-Rak, and M. Sadowska, Nanoparticle and bioparticle deposition kinetics, *Adv. Colloid Interface Sci.* 302, 102630 (2022).
3. L. Petrone and M. Cie'sla, Random sequential adsorption of oriented rectangles with random aspect ratio, *Phys. Rev. E* 104, 034903 (2021).
4. N. I. Lebovka, M. O. Tatochenko, N. V. Vygornitskii, A. V. Eserkepov, R. K. Akhunzhanov, and Y. Y. Tarasevich, Connectedness percolation in the random sequential adsorption packings of elongated particles, *Phys. Rev. E* 103, 042113 (2021).

5. S. C. van der Marck, Percolation thresholds and universal formulas, *Phys. Rev. E* 55, 1514 (1997).
6. J. Hoshen and R. Kopelman, Percolation and cluster distribution. i. cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm, *Phys. Rev. B* 14, 3438 (1976).
7. E. L. Hinrichsen, J. Feder, and T. Jøssang, Geometry of random sequential adsorption, *J. Stat. Phys.* 44, 793 (1986).
8. J. Quintanilla, S. Torquato, and R. M. Ziff, Efficient measurement of the percolation threshold for fully penetrable discs, *J. Phys. A: Math. Gen.* 33, L399 (2000).
9. Lebovka N., Petyk M., Tatochenko M. and Vygornitskii N. Two-stage random sequential adsorption of discorectangles and disks on a two-dimensional surface. *Physical Review E*. Vol. 108, 024109 (2023). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.108.024109>.

## РОЗДІЛ 5

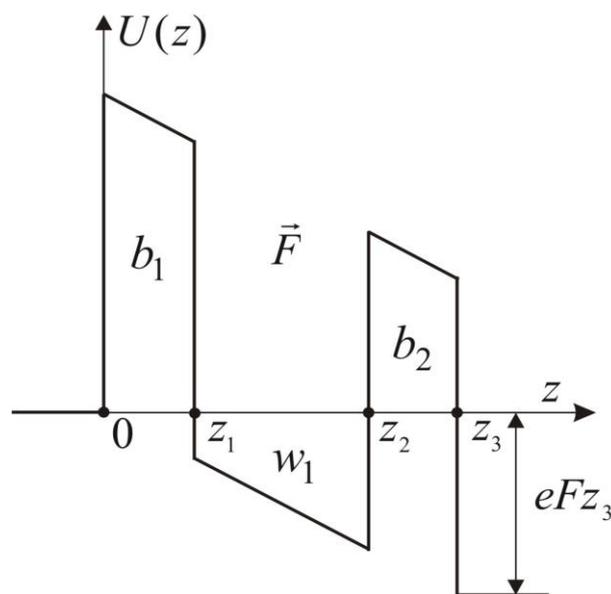
### МАТЕМАТИЧНІ МОДЕЛІ ТА ПІДХОДИ ДО ОПИСУ КІНЕТИКИ ЗАРЯДЖЕНИХ ЧАСТИНОК У НАНОРОЗМІРНИХ ТА НАНОПОРИСТИХ МАТЕРІАЛАХ

**5.1. Моделювання тунельного струму в наноструктурах з урахуванням ефекту електрон-електронної взаємодії. Математична модель електрон-електронної взаємодії. різницева схема крайової задачі для рівняння Гросс-Пітаєвського типу.**

Багатошарові наносистеми, такі як резонансні тунельні структури [1–4], резонансні тунельні діоди [5, 6] зараз широко використовуються в електроніці, фотоніці та медицині. Особливо це стосується пристроїв, пов'язаних з генерацією і поглинанням електромагнітних хвиль [1–4, 6]. Дослідження процесів взаємодії квазічастинок у таких наносистемах становить значний інтерес як для експериментаторів, так і з точки зору математичного моделювання процесів, які безпосередньо відбуваються у вже створених функціонуючих нанопристроях. Однією з таких проблем, що потребує активної розробки ефективних математичних моделей фізичних процесів, є дослідження впливу електрон-електронної взаємодії на спектральні властивості тунельного потоку: коефіцієнт прозорості, резонансні енергії та резонансні ширини електронних квазістаціонарних станів. Ці ефекти можуть бути виявлені як експериментальними дослідженнями, так і представлені в результаті модельних розрахунків тунельного струму через досліджувану наноструктуру або її вольт-амперних характеристик [7–9]. Вищезазначені ефекти взаємодії в наноструктурах досліджувалися переважно для відкритих моделей резонансних тунельних структур [7, 8] із застосуванням ітераційного методу розв'язання повного рівняння Шредінгера для малих значень параметра задачі, що характеризує взаємодію. У цих роботах досліджено електронний спектр та активну динамічну провідність наноструктур з урахуванням електрон-електронної взаємодії. У роботі [10] досліджено вплив електрон-електронної взаємодії на спектр та інтенсивність електронних переходів у закритій моделі наноструктури. Слід зазначити, що

подібні проблеми також розглядалися в теорії конденсату Бозе-Ейнштейна, однак використані там моделі непридатні для напівпровідникових наносистем [11–14]. У запропонованій роботі ми досліджуємо вплив електрон-електронної взаємодії на тунельний струм у двобар'єрній площинній наносистемі за наявності постійного електричного поля. На прикладі геометричних і фізичних параметрів типової наносистеми – резонансно-тунельного діода розраховано тунельний струм для різних значень параметра електрон-електронної взаємодії.

Будемо досліджувати електронні квазістаціонарні стани в двобар'єрній резонансній тунельній структурі, геометрична схема якої наведена на Рисунку 5.1. Передбачається, що всередині квантової ями електрони взаємодіють один з одним. Крім того, до наноструктури прикладено постійне поздовжнє електричне поле, напруженість якого  $F$ .



**Рисунок 5.1** Геометрична та енергетична схема досліджуваної наноструктури

Повна потенційна енергія електрона в наносистемі визначається як:

$$U(z) = U_0(z) + U_{e-e}(z) \quad (0.218)$$

де

$$U_0(z) = \begin{cases} 0, & z < 0; \\ U_0 - eFz, & 0 \leq z < z_1; \\ -eFz, & z_1 \leq z < z_2; \\ U_0 - eF(z - z_2), & z_2 \leq z < z_3; \\ -eFz_3, & z > z_3 \end{cases} \quad (0.219)$$

- енергетична схема наноструктури з урахуванням внеску прикладеного постійного електричного поля,

$$U_{e-e}(z) = \begin{cases} 0, & z < 0, z > z_3; \\ U_0, & 0 \leq z < z_1, z_2 \leq z < z_3; \\ \int V_{e-e}(z - z') |\Psi(z')|^2 dz', & z_1 \leq z < z_2; \end{cases} \quad (0.220)$$

- енергія, описує взаємодію окремого електрона з рештою електронів в електронному потоці, що падає зліва на наносистему. Якщо врахувати, що взаємодія між електронами є локальною всередині квантової ями, то це дозволяє спростити вираз (0.220) до вигляду:

$$\begin{aligned} V_{e-e}(z - z') &= a\delta(z - z'); \\ U_{e-e}(z) &= a \int |\Psi(z')|^2 \delta(z - z') dz' = a |\Psi(z)|^2 \end{aligned} \quad (0.221)$$

де ми використали властивості дельта-функції Дірака  $\delta(z)$ .

Спектр квазістаціонарних станів електрона  $E_n$  і його хвильові функції  $\Psi(E, z)$  визначаються з повного рівняння Шредінгера:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m(z)} \frac{d^2}{dz^2} + U_0(z) + U_{e-e}(z) \right) \Psi(E, z) = E\Psi(E, z), \quad (0.222)$$

де ефективна маса електрона  $m(z)$  визначається як:

$$m(z) = m_w \sum_{p=0}^1 (\theta(z - z_{2p}) - \theta(z - z_{2p+1})) + m_b \{ \theta(-z) + \theta(z - z_1) - \theta(z - z_2) + \theta(z - z_3) \}, \quad (0.223)$$

$m_w$  і  $m_b$  – відповідно ефективні маси електрона в шарах напівпровідника, які є потенційними ямами та бар'єрами,  $\theta(z)$  – одинична ступінчаста функція Гевісайда.

Враховуючи співвідношення (5.2)–(5.4), (5.6), рівняння Шредінгера можна записати для шарів наносистеми у вигляді:

$$\left[ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 \Psi(E, z)}{\partial z^2} + k^2 \Psi(E, z) = 0, \quad z < 0, \quad z > z_3; \\ \frac{\partial^2 \Psi(E, z)}{\partial z^2} - \chi^2 \Psi(E, z) = 0, \quad 0 \leq z < z_1, \quad z_2 \leq z < z_3; \\ \frac{\partial^2 \Psi(E, z)}{\partial z^2} + \left( \frac{a}{E} k^2 |\Psi(E, z)|^2 + k^2 \right) \Psi(E, z) = 0, \quad z_1 \leq z < z_2; \end{array} \right. \quad (0.224)$$

де

$$k = \sqrt{2m_w E} / \hbar; \quad \chi = \sqrt{2m_b (U_0 - E)} / \hbar, \quad (0.225)$$

Крім того, для хвильової функції та її ймовірнісних потоків наступні граничні умови виконуються на всіх границях наносистеми:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Psi^{(p)}(E, z) \Big|_{z=z_p-\varepsilon} = \Psi^{(p+1)}(E, z) \Big|_{z=z_p+\varepsilon} \\ \frac{1}{m^{(p)}} \frac{\partial \Psi^{(p)}(E, z)}{\partial z} \Big|_{z=z_p-\varepsilon} = \frac{1}{m^{(p+1)}} \frac{\partial \Psi^{(p+1)}(E, z)}{\partial z} \Big|_{z=z_p+\varepsilon} \end{array} \right. \quad (0.226)$$

$\varepsilon \rightarrow 0; \quad p = 0..3, \quad z_0 = 0.$

Через нелінійність другого рівняння системи (0.224) їх розв'язки для хвильової функції слід шукати за допомогою методу, описаного нижче. Спочатку знаходимо розв'язки рівнянь (0.224) для областей наносистеми, в яких відсутня електрон-електронна взаємодія. Вони такі:

$$\Psi(E, z) = \begin{cases} e^{ikx} + B_0 e^{-ikx}, & z < 0 \\ A_1 e^{\chi x} + B_1 e^{-\chi x}, & 0 \leq z < z_1 \\ A_2 e^{\chi x} + B_2 e^{-\chi x}, & z_2 \leq z < z_3 \\ A_4 e^{ikx}, & z < 0, \end{cases} \quad (0.227)$$

де  $A_0 = 1$ , що відповідає падаючому потоку електронів.

Враховуючи вигляд нелінійного рівняння Шредінгера та граничні умови (0.226), використаємо метод скінченних різниць, який апроксимує першу та другу похідну хвильової функції виразом:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \Psi^{(p)}(E, z)}{\partial z} \right|_{z=z_s} &= \frac{\Psi^{(s+1)} - \Psi^{(s)}}{h}; \\ \left. \frac{\partial^2 \Psi^{(p)}(E, z)}{\partial z^2} \right|_{z=z_s} &= \frac{\Psi^{(s+1)} - 2\Psi^{(s)} + \Psi^{(s-1)}}{h^2}. \end{aligned} \quad (0.228)$$

У цьому випадку розв'язки нелінійного рівняння Шредінгера визначаються з кінцевого різницевої схеми [15]:

$$\begin{cases} \Psi^{(0)} - \Psi^{(N+1)} = 0; \\ \frac{\chi}{m_b} \left( A_2 e^{\chi x} + B_2 e^{-\chi x} - \frac{\Psi^{(0)}}{h} \right) - \frac{\Psi^{(2)} - \Psi^{(1)}}{h} = 0; \\ \frac{\Psi^{(s+1)} + (h^2 k^2 - 2)\Psi^{(s)} + \Psi^{(s-1)}}{h^2} + \frac{a}{E} k^2 (\Psi^{(s)})^3 = 0. \end{cases} \quad (0.229)$$

який визначається на рівномірній сітці:

$$\bar{\Omega} = \left\{ z^{(s)} = sh, s = 0, 1, \dots, N, h = \frac{z_2 - z_1}{N} \right\} \quad (0.230)$$

Таким чином, знаходження значення функції за змінною  $z$  областей відповідає всім шарам досліджуваної наносистеми за допомогою різницевої схеми (0.229) з урахуванням граничних умов (0.226) і розв'язків (0.227)  $\Psi(E, z)$  однозначно визначається хвильова функція електрона.

Це дозволяє прямо розрахувати функцію розподілу ймовірностей виявлення електронів у наносистемі:

$$W(E) = \int_0^{z_3} |\Psi(E, z)| dz, \quad (0.231)$$

що дозволяє встановити спектральні параметри квазістаціонарних електронних станів, резонансні енергії  $E_n$  та резонансні ширини  $\Gamma_n$ . Вони, відповідно, визначаються як максимуми  $W(E)$  функції на енергетичній шкалі:

$$E_n = \max W(E), \quad (0.232)$$

і різниця між значенням функції праворуч і ліворуч, взята на половині її висоти

$$\Gamma_n = E_2 - E_1, \quad (0.233)$$

тобто фактично розв'язками рівняння:

$$W(E) - \max W(E) / 2 = 0, \quad (0.234)$$

Тунельний струм через наноструктуру визначається різницями в потоках електронів, що падають на наноструктуру та залишають її, які, у свою чергу, утворюються внаслідок квантових електронних переходів між рівнями енергії наноструктури, тобто:

$$J_{nn'}(F, T) = \frac{em_w k_B T}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{+\infty} D(E_n) \left[ \frac{1 + \exp\{(E_n - E_{n'}) / k_B T\}}{1 + \exp\{(E_n - E_{n'} - eFz_3) / k_B T\}} \right] \quad (0.235)$$

Коефіцієнт прозорості наносистеми для електронів у співвідношенні (0.235) визначається як:

$$D(E_n) = |A_4(E_n)|^2 \quad (0.236)$$

$k_B$  стала Больцмана,  $n$  і  $n'$  позначають енергетичні рівні електрона, між якими відбувається квантовий перехід

## 5.2. Верифікація математичної моделі. Аналіз тунельного струму через наноструктуру. Область застосовності параметрів моделі

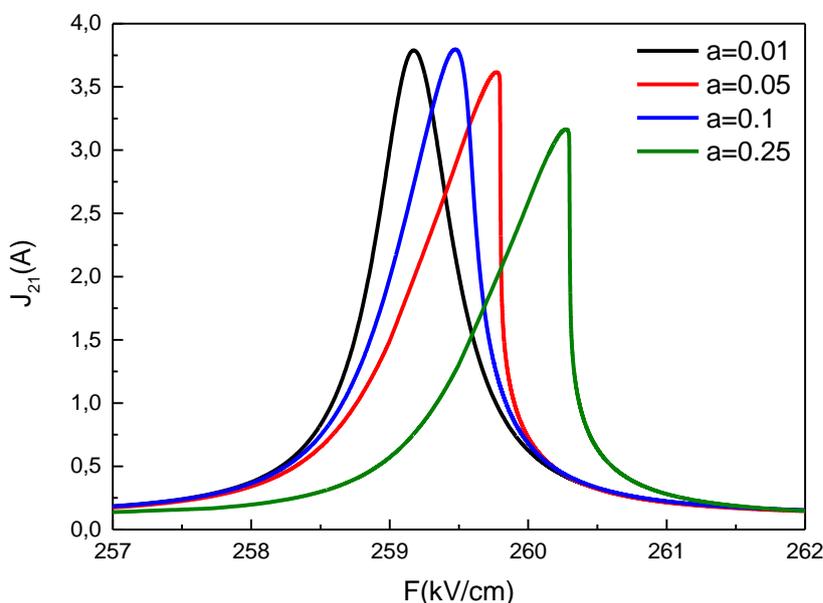
Перевірку результатів, отриманих на основі розробленої математичної моделі тунельного струму, проводили на прикладі наноструктури GaAs/AlGaAs з такими геометричними параметрами: товщина потенційних бар'єрів –  $b_1 = b_2 = 2$  нм, ширина потенційної ями –  $w_1 = 21.6$  нм. Фізичні параметри напівпровідникових матеріалів наносистеми, використаних у розрахунках, наведені в Табл. 5.1.

**Таблиця 5.1** Фізичні параметри використовувані у розрахунках

Матеріал	Фізичні параметри наносистеми	
	Ефективна маса електрона ( $m_e$ )	Потенційний бар'єр $U_0$ (меВ)
GaAs	0,067	0
Al <sub>0.58</sub> Ga <sub>0.42</sub> As	0,081	516

Такі геометричні та фізичні параметри наносистеми часто використовувалися в експериментальних дослідженнях [4–6].

На Рисунку 5.2 наведено залежності тунельного струму через наноструктуру від величини прикладеної постійної напруженості електричного поля, розраховані для різних значень параметра моделі  $a$ . Як видно з рисунку, збільшення значення параметра  $a$  призводить до поступової суттєвої деформації залежності кривої тунельного струму, яка перестає мати лоренцівську форму, змінюючи її спочатку на клиноподібну має форму, а потім набуває вигляду кривої з різким падінням струму при незначному підвищенні напруги.



**Рисунок 5.2** Залежності тунельного струму через наноструктуру при температурі 300 К від напруженості електричного поля в квантовому переході  $2 \rightarrow 1$ , розраховані для різних значень параметра моделі  $a$

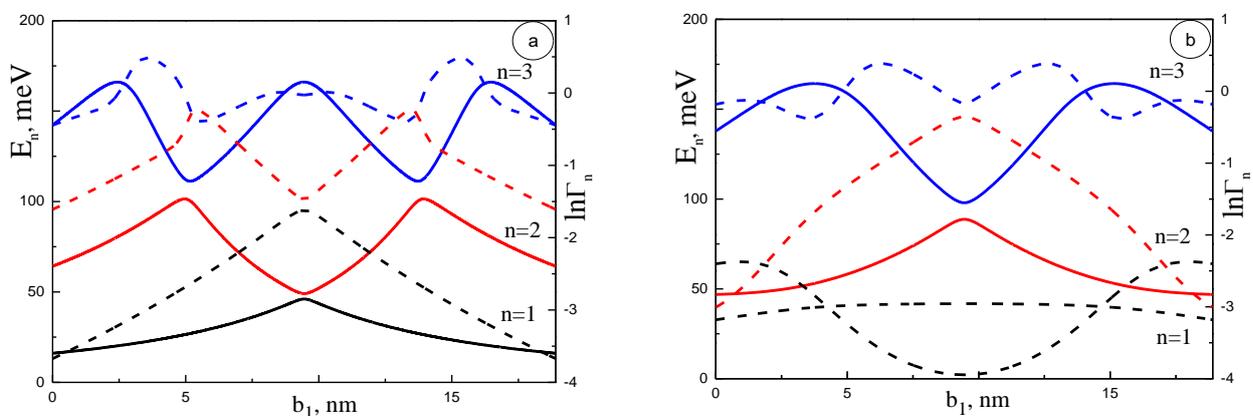
Слід виділити основний ефект, викликаний збільшенням електрон-електронної взаємодії, що вимагає збільшення прикладеної напруги для отримання тих самих значень тунельного струму при  $a \int_0^{z_3} |\Psi(E_n, z)|^2 \ll U_0$ , якщо

значення  $a \int_0^{z_3} |\Psi(E_n, z)|^2$  відрізняється від  $U_0$  більш ніж на порядок або співмірна з

ним, то результуюче максимальне значення тунельного струму  $\max J_{m'}(F, T)$  і  $\max J_{m''}(F, T)$  продовжує зменшуватися.

Далі на Рисунку 5.3 а, б наведено розраховані при  $a = 0,01$  і  $a = 0,1$  залежності резонансних енергій ( $E_n$ ) і резонансних ширин ( $\Gamma_n$ ) перших трьох квазістаціонарних станів залежно від ширини потенціальної ями  $w_1$ . В основному ці залежності досить сильно варіюються, але на малюнках можна виділити наступні особливості. З рисунків видно, що при зміщенні внутрішніх бар'єрів від вхідного до вихідного всі резонансні енергії монотонно змінюються в енергетичних діапазонах  $\Delta E_n = \max E_n - \min E_n$ , а  $n$ -му резонансному стану відповідають  $n$  однакові максимальні значення  $\max E_n$  і  $(n-1)$  те ж саме мінімальне  $\min E_n$  (за винятком значень на краях свердловини). Еволюція резонансних ширин ( $\Gamma_n$ ) усіх квазістаціонарних станів залежно від положення внутрішніх бар'єрів відносно зовнішніх якісно подібна до еволюції резонансних енергій. При зсуві внутрішніх бар'єрів від входу до виходу всі  $\Gamma_n$  монотонно змінюються в межах  $\Delta \Gamma_n = \max \Gamma_n - \min \Gamma_n$ . Крім того, положення  $\max \Gamma_n$  і  $\min \Gamma_n$  майже збігаються з положеннями  $\max E_n$  і  $\min E_n$  відповідно.

Також зауважимо, що положення екстремуму  $\Gamma_n$ , який знаходиться в центрі ями, збігається з відповідним положенням екстремуму резонансної енергії, а положення інших екстремумів  $\Gamma_n$  дещо зміщено до середини потенціальної ями відносно відповідних положень екстремуму резонансної енергії.



**Рисунок 5.3** Залежності резонансних енергій (суцільні лінії) та резонансних ширин (штрихові лінії) для різних значень параметрів  $a = 0,01$  (а);  $a = 0,1$  (б)

Отже, чисельні розв'язки нелінійного рівняння Шредінгера отримано методом скінченних різниць. Розроблено математичну модель, що описує тунельний струм через двобар'єрну напівпровідникову наноструктуру з постійним електричним полем з урахуванням електрон-електронної взаємодії. Використовуючи геометричні та фізичні параметри типового резонансно-тунельного діода, встановлено залежності тунельного струму, що характеризують різні показники електрон-електронної взаємодії.

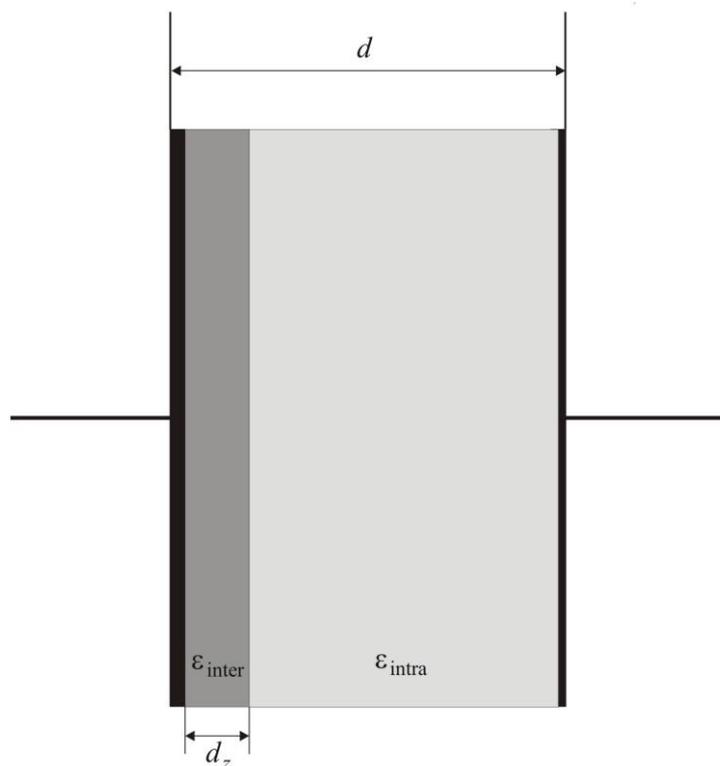
Досліджено спектральні характеристики електронних квазістаціонарних станів, відповідальних за генерацію тунельного струму в наноструктурі в залежності від її геометричних параметрів.

Встановлено, що електрон-електронна взаємодія деструктивно впливає на вольт-амперну характеристику резонансно-тунельного діода шляхом зменшення пікового значення струму. Також на практиці це виражатиметься необхідністю застосування більшого значення поздовжнього електричного поля для ефективної роботи діода.

### **5.3. Математична модель конденсатора на основі цеолітового матеріалу. Рівняння масопереносу та рівняння Пуассона.**

Різноманітні цеолітні матеріали, завдяки своїм фізико-хімічним характеристикам, а саме наявності пор мікроскопічного та нанорозміру, знайшли широке застосування в сучасних технологіях. Зокрема, цеоліт ZSM-5 часто використовують як матеріал для уловлювачів-поглиначів вуглеводнів у системах очищення димових газів [15–19]. Математичні моделі таких процесів добре розроблені і точно описують результати експериментів і безпосередні технологічні процеси, пов'язані з дифузним масо- і теплообміном [20–22]. Останнім часом пористі матеріали застосовуються в електроніці. Наприклад, у роботах [21–24] як середовище, що утримує діелектрик із зарядженими частинками, використовувався цеоліт ZSM-5. Фактично, це є всі передумови для створення та функціонування конденсаторів, які використовували цеоліт як середовище між пластинами і таким чином могли утримувати заряд. Використання постійного електричного поля

дозволяє змінити градієнт заряду, розміщеного в тілі цеоліту, і розмістити його практично на поверхні однієї з пластин конденсатора. Розробка математичної моделі такого конденсатора та моделювання характеристик його роботи описані нижче в запропонованій роботі.



**Рисунок 5.4** Геометрична схема конденсатора з внутрішнім середовищем цеоліт

Дослідимо розподіл зарядів і електричне поле всередині середовища плоского конденсатора. Вважається, що середовище між пластинами заповнене діелектричною проникністю  $\epsilon$ , а в контакті з однією з пластин конденсатора знаходиться шар цеоліту ZSM-5, товщина якого становить  $d_z$  ( $0 < d_z \leq d$ ), де  $d$  – відстань між обкладки конденсатора (Рисунок 5.4).

Будемо також вважати, що цеолітове середовище містить велику кількість частинок з мікропорами, форма яких може бути апроксимована сферичними мікроструктурами радіуса  $R$  ( $0 < R < d_z < +\infty$ ). Далі передбачається, що зазначені мікроструктури містять компоненти адсорбату із зарядженими домішками та рівномірно розподілені по його об'єму.

У цьому випадку математична модель, яка використовується для опису прямої дифузії заряджених частинок у мікропорах з урахуванням фізико-хімічних факторів, що визначають даний процес, задається диференціальними рівняннями в частинних похідних, які враховують процеси макро- і мікродифузії в регіонах  $\Omega_\tau = (0, \tau) \times \Omega$ ,  $\Omega = (0, d_z)$ .

Дифузія в міжкристалітному середовищі описується рівнянням:

$$\frac{\partial C_s(z, t)}{\partial t} = \frac{D_{\text{inter}}^{(s)}}{(d_z - R)^2} \frac{\partial^2 C_s(z, t)}{\partial z^2} + e_{\text{iner}} K_s \frac{D_{\text{intra}}^{(s)}}{R^2} \frac{\partial Q_s(r, z, t)}{\partial z}, \quad (0.237)$$

для концентрації  $C_s(z, t)$ .

Процес дифузії заряджених частинок всередині мікропор визначається наступним співвідношенням:

$$\frac{\partial Q_s(r, z, t)}{\partial t} = \frac{D_{\text{intra}}^{(s)}}{R^2} \left( \frac{\partial^2 Q_s(r, z, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial Q_s(r, z, t)}{\partial r} \right), \quad (0.238)$$

звідси визначається концентрація вільних зарядів всередині моношару цеоліту.  $Q_s(r, z, t)$

У рівняннях (1) і (2)  $D_{\text{inter}}^{(s)}$  і  $D_{\text{intra}}^{(s)}$  – коефіцієнти дифузії цеолітного середовища і діелектричного матеріалу,  $e_{\text{iner}}$  – коефіцієнт пористості цеоліту,  $K_s$  адсорбційна константа.

Якщо тепер врахувати, що певна частина захоплених мікропорами частинок несе заряд, то для повного заряду всередині окремої мікрочастинки можна отримати такий вираз:

$$q_{\text{intra}}(r, z, t) = \frac{4}{3} \pi \eta q_{\text{intra}}^{(s)} Q_s(r, z, t) R^3, \quad (0.239)$$

де  $0 \leq \eta \leq 1$  відносний вміст заряджених частинок всередині окремої сферичної мікрочастинки,  $q_{\text{intra}}^{(s)}$  – це заряд окремої зарядженої частинки.

Для визначення розподілу потенціалу, створюваного зарядами всередині сферичної мікрочастинки, використовується рівняння Пуассона у такому вигляді:

$$\frac{\partial^2 \phi(r, z, t)}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \phi(r, z, t)}{\partial r^2} = -\frac{\rho_{\text{intra}}(r, z, t)}{\varepsilon_0 \varepsilon_{\text{intra}}}, \quad (0.240)$$

де густина просторового заряду вважається рівномірно розподіленою всередині мікрочастинки:

$$\rho_{\text{intra}}(r, z, t) = \eta q_{\text{intra}}^{(s)} Q_s(r, z, t), \quad (0.241)$$

Дифузія заряду, яка задана рівняннями (0.237) і (0.238), отримана з використанням початкових умов для значення концентрації  $C_s(z, t)$  і  $Q_s(r, z, t)$ :

$$C_s(z, t)|_{t=0} = C_{s0}; Q_s(r, z, t)|_{t=0} = Q_{s\infty}, \quad (0.242)$$

а також справедливими є граничні умови для поверхні мікрочастинок із середовищем цеоліту:

$$C_s(z, t)|_{z=l} = 0; \left. \frac{\partial C_s(z, t)}{\partial z} \right|_{z=0} = 0, \quad (0.243)$$

Також існують граничні умови, які випливають із симетрії задачі та умови рівноваги дифузійного переносу заряду:

$$\left. \frac{\partial Q_s(r, z, t)}{\partial r} \right|_{r=R} = 0; Q_s(r, z, t)|_{r=R} = Q_s(z, t), \quad (0.244)$$

Для усередненого макроскопічного потенціалу  $\phi(r, z, t)$ , створюваного сумарним зарядом частинок, розподілених у шарі цеоліту, граничні умови, зумовлені вимогою його скінченності, а також граничні умови для вектора

електричної індукції з урахуванням наявності зовнішнього електричного поля з напруженістю  $E_0$ :

$$\begin{aligned} \phi(r, z, t)|_{r=R} &= \phi_{\text{inter}}; \\ \varepsilon_{\text{inter}} \frac{\partial \phi(r, z, t)}{\partial r} \Big|_{r=R} &= \varepsilon_{\text{intra}} (E_{\text{inter}} + E_0), \end{aligned} \quad (0.245)$$

Вважаючи взаємодію між зарядами всередині мікрочастинок цеоліту локальною та враховуючи лише попарні взаємодії, отримуємо такі вирази для локального потенціалу та напруженості електричного поля в зовнішньому середовищі:

$$\begin{aligned} \phi_{\text{inter}} &= \sum_{i=1}^N \phi_{\text{inter}}(r_i) \delta(R - r_i) \approx \frac{1}{2} \frac{1}{V} \int_V \frac{\eta q_{\text{intra}}^{(s)} Q_s(r, z)}{4\varepsilon_{\text{intra}} \varepsilon_0 r} dV = \\ &= \frac{\eta}{4\varepsilon_{\text{intra}} \varepsilon_0 R^2 (d_z - R)} \int_0^{d_z - R} \int_0^\pi r \sin \theta d\theta Q_s(r, r \cos \theta); \\ E_{\text{inter}} &\approx \frac{\phi_{\text{inter}}}{d_z - R}. \end{aligned} \quad (0.246)$$

$\varepsilon_{\text{inter}}$  і  $\varepsilon_{\text{intra}}$  – діелектричні проникності цеолітного матеріалу та зовнішнього середовища діелектрика відповідно.

Система диференціальних рівнянь (0.237)–(0.239), (0.241) з урахуванням граничних і початкових умов (0.243)–(0.245) і виразу (0.246) є самоузгодженою і нелінійною. У запропонованій роботі розв’язки зазначених крайових задач шукаються методом скінченних різниць. Для розв’язки самоузгодженої системи рівнянь (0.237)–(0.239), (0.241) отримані на тривимірній рівномірній просторово-часовій сітці  $\bar{\omega}_{h\tau}$  побудованій на площі  $\Omega_\tau$ . Щоб отримати дискретну сітку  $\bar{\omega}_{h\tau}$ , спочатку виконаємо таку одновимірну апроксимацію:

$$\begin{aligned}
\bar{\omega}_h &= \{r_i = ih, i = 0, 1, \dots, N_1\}; \\
\bar{\omega}_p &= \{z_p = jp, j = 0, 1, \dots, N_2\}; \\
\bar{\omega}_\tau &= \{t_k = k\tau, k = 0, 1, \dots, N_3\}; h = \frac{R}{N_1}; p = \frac{d_z}{N_2}; \tau = \frac{T}{N_3}.
\end{aligned} \tag{0.247}$$

що дає:

$$\begin{aligned}
\bar{\omega}_{hp\tau} &= \bar{\omega}_h \times \bar{\omega}_p \times \bar{\omega}_\tau = \\
&= \{(ih, jp, k\tau), i = 0, 1, \dots, N_1, j = 0, 1, \dots, N_2, k = 0, 1, \dots, N_3\}.
\end{aligned} \tag{0.248}$$

Апроксимація частинних похідних у рівняннях (5.20)–(5.22), (5.24) за допомогою методу скінченних різниць дає:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial C_s(z, t)}{\partial t} &\sim \frac{C_s^{(i, j, k)} - C_s^{(i, j, k+1)}}{\tau}; \quad \frac{\partial^2 C_s(z, t)}{\partial z^2} \sim \frac{C_s^{(i, j-1, k)} - 2C_s^{(i, j, k)} + C_s^{(i, j+1, k)}}{p^2}; \\
\frac{\partial Q_s(r, z, t)}{\partial z} &\sim \frac{Q_s^{(i+1, j, j)} - Q_s^{(i, j, k)}}{h}; \quad \frac{\partial Q_s(r, z, t)}{\partial t} = \frac{Q_s^{(i, j, k)} - Q_s^{(i, j, k+1)}}{\tau}; \\
\frac{\partial^2 Q_s(r, z, t)}{\partial r^2} &\sim \frac{Q_s^{(i-1, j, k)} - 2Q_s^{(i, j, k)} + Q_s^{(i+1, j, j)}}{h^2}; \quad \frac{\partial Q_s(r, z, t)}{\partial r} = \frac{Q_s^{(i+1, j, k)} - Q_s^{(i, j, k)}}{h}; \\
\frac{\partial^2 \phi(r, z, t)}{\partial z^2} &\sim \frac{\phi_s^{(i, j-1, k)} - 2\phi_s^{(i, j, k)} + \phi_s^{(i, j+1, k)}}{p^2}; \\
\frac{\partial^2 \phi(r, z, t)}{\partial r^2} &\sim \frac{\phi_s^{(i-1, j, k)} - 2\phi_s^{(i, j, k)} + \phi_s^{(i+1, j, k)}}{h^2}.
\end{aligned} \tag{0.249}$$

Далі апроксимуємо граничні умови (5.26)–(5.28):

$$\begin{aligned}
C_s^{(i, j, 0)} &= C_{s0}; \quad Q_s^{(i, j, 0)} = Q_{s\infty}; \quad C_s^{(i, N_2, k)} = 0; \quad C_s^{(i, 0, k)} = C_s^{(i, 1, k)}; \\
Q_s^{(N_1-1, j, k)} &= Q_s^{(N_1, j, k)}; \quad Q_s^{(N_1, j, k)} = Q_s^{(0, j, k)}; \\
\phi_s^{(N_1, j, k)} &= \phi_{\text{inter}}; \quad \phi_s^{(N_1, j, k)} - \phi_s^{(N_1-1, j, k)} = \frac{\mathcal{E}_{\text{intra}}}{\mathcal{E}_{\text{inter}}} (E_{\text{inter}} + E_0).
\end{aligned} \tag{0.250}$$

Тепер система самоузгоджених рівнянь (0.237)–(0.239), (0.241) з урахуванням (0.246) і апроксимованих граничних умов (0.247) становить задачу у вигляді різницевої схеми, її розв'язки є тепер може бути безпосередньо отримано за допомогою методу прямої прогонки:

$$\left[ \begin{aligned}
 & h\tau C_s^{(i,j-1,k)} - C_s^{(i,j,k)} i(j^2 + 2k) + j^2 k C_s^{(i,j,k+1)} + ik C_s^{(i,j+1,j)} - \\
 & - e_{\text{iner}} K_s \frac{D_{\text{intra}}^{(s)}}{R^2} (Q_s^{(i,j,k)} - Q_s^{(i+1,j,k)}) = 0; \\
 & \frac{D_{\text{intra}}^{(s)} \tau}{R^2 h^2} Q_s^{(i-1,j,k)} - \left\{ 1 + 2 \frac{D_{\text{intra}}^{(s)} \tau}{R^2 h} \left( \frac{1}{h} + \frac{1}{r^{(p)}} \right) \right\} Q_s^{(i,j,k)} + \\
 & + Q_s^{(i,j,k+1)} + \frac{D_{\text{intra}}^{(s)} \tau}{R^2 h} \left\{ \frac{1}{h} + \frac{2}{r^{(p)}} \right\} Q_s^{(i+1,j,k)} = 0; \\
 & p^2 \phi_s^{(i-1,j,k)} - 2(h^2 + p^2) \phi_s^{(i,j,k)} + h^2 \phi_s^{(i,j-1,k)} + \\
 & + h^2 \phi_s^{(i,j+1,k)} + p^2 \phi_s^{(i+1,j,k)} = - \frac{p^2 h^2 \rho_{\text{intra}}^{(i,j,k)}}{\varepsilon_{\text{intra}} \varepsilon_0}.
 \end{aligned} \right. \quad (0.251)$$

Ємність з урахуванням шару цеоліту розраховували за співвідношенням:

$$C_{\text{cap}} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{\text{inter}} \varepsilon_{\text{intra}} S U}{\varepsilon_{\text{inter}} (d - d_z) + \varepsilon_{\text{intra}} d_z}, \quad (0.252)$$

і час його розряду визначається з наступного рівняння:

$$U_C(t) = U \exp\left(-\frac{t}{RC}\right), \quad (0.253)$$

де напруга в конденсаторі:

$$U_C(t) = \frac{\rho_{\text{intra}}(r, z, t) S d_z}{C}, \quad (0.254)$$

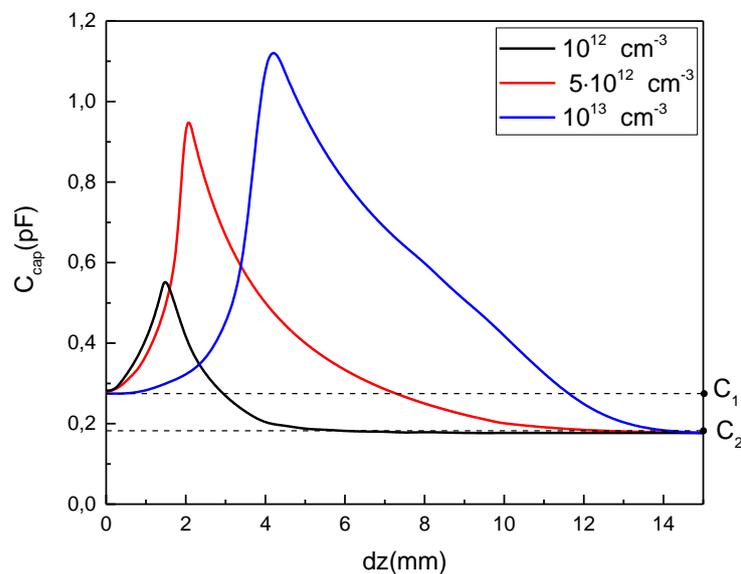
$$\frac{\rho_{\text{intra}}(r, z, t)Sd_z}{C} = U \exp\left(-\frac{t}{RC}\right), \quad (0.255)$$

з якого  $t$  визначається однозначно.

#### 5.4. Можливості практичної реалізації цеолітів у електроніці. Вплив цеолітного середовища на ємність конденсаторів

На основі розробленої математичної моделі розраховано ємність конденсатора та час його розряду в залежності від товщини шару цеоліту, що контактує з однією з пластин конденсатора. Фізичні параметри цеоліту взяті з робіт [2, 4, 7, 8], геометричні параметри пор і заряджених частинок цеоліту такі ж, як і в роботах [9, 10–13].

Геометричні параметри конденсатора: площа пластин  $S = 50 \text{ см}^2$ , відстань між пластинами без наявності цеоліту  $d = 5 \text{ см}$ . Напруженість зовнішнього постійного електричного поля:  $E_0 = 150 \text{ В/м}$ , напруга між обкладками конденсатора –  $U = 220 \text{ В}$ . Вважається, що розряд конденсатора відбувається на опорі  $R = 100 \text{ Ом}$ .



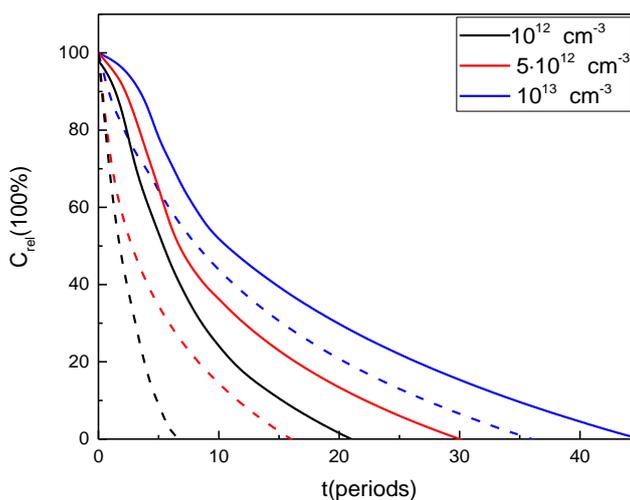
**Рисунок 5.5** Залежності електроємності від товщини шару цеоліту для різних значень концентрації носіїв заряду

На Рисунку 5.5 наведено розраховані залежності ємності конденсатора від товщини шару цеоліту ZSM-5 для різних концентрацій носіїв заряду, що містяться в об'ємі цього шару.

Як видно з Рисунка 5.5, для кожного значення концентрації  $Q_s$  спочатку збільшується значення ємності конденсатора, починаючи з початкового значення, що дорівнює ємності  $C_1$  конденсатора з відстанню між пластинами  $d$  за відсутності цеоліту. шар. Зі збільшенням  $d_z$  ємність конденсатора зростає, досягаючи певного максимального значення для кожного значення концентрації  $Q_s$ . Далі зі збільшенням товщини шару цеоліту ємність конденсатора доходить до величини ємності  $C_2$  з відстанню між пластинами  $d-d_z$  без шару цеоліту. Цей ефект пояснюється тим, що при великій товщині шару цеоліту заряди вже не можуть розподілятися по ньому постійним електричним полем.

Як показано на Рисунку 5.5, використовуючи шар цеоліту товщиною, значно меншою за відстань між пластинами конденсатора, можна досягти значного збільшення його фактичної ємності. Запропонована математична модель дозволяє прямими розрахунками встановити оптимальне значення товщини цеоліту, необхідного для досягнення максимальної ємності при заданій концентрації заряду.

Очевидно, що в цьому випадку можливе застосування підходу до попереднього легування цеоліту зарядженими частинками з певним градієнтом, який би вирішив цю проблему. Однак цей випадок потребує подальших теоретичних та експериментальних досліджень.



**Рисунок 5.6** Залежності від напруга на конденсаторі під час розряду з існуючим шаром цеоліту в порівнянні з конденсатором такої ж ємності без шару цеоліту. Суцільні лінії відповідають конденсатору з наявним шаром цеоліту, пунктирні – конденсатору з такою ж ємністю, але без цеоліту

Далі для наведених максимальних значень ємності  $\tau = RC$  розраховано залежності часу їх розряду від значення постійної часу, де  $C_0$  – номінальна ємність без шару цеоліту. Ємність конденсатора на рис. 3 представлена у відносних одиницях  $C_{\text{відн}}$ .

Як видно з Рисунка 5.6, процес розряду конденсатора з наявним шаром цеоліту триває довше, ніж для конденсатора аналогічної ємності. Слід зазначити, що цей ефект особливо виражений у випадку, коли концентрація заряджених частинок у зразку цеоліту нижча, а також для перших періодів розряду. ( $t \leq 5RC$ ). У цьому випадку час розряду конденсатора з шаром цеоліту може переважати над часом розряду більших конденсаторів без цеоліту. Збільшення концентрації зарядів також призводить до збіжності залежностей для розряду конденсаторів з шаром цеоліту і без нього.

### **5.5. Висновки до розділу 5**

Отже, розроблено математичну модель конденсатора, в роботі якої реалізовано застосування мікропористого цеоліту ZSM-5 як накопичувача заряджених частинок.

Верифікацію розробленої математичної моделі проводили за типовими фізичними параметрами цеоліту та концентраціями заряджених частинок. В результаті прямих розрахунків на основі запропонованої моделі встановлено модельні залежності ємності конденсатора та часу його розряду від товщини використаного шару цеоліту. Показано, що прямими розрахунками можна встановити оптимальні значення товщини використовуваного шару цеоліту, що забезпечують максимальне збільшення ємності.

Отримані результати показують, що використання цеоліту ZSM-5 дозволяє оптимізувати роботу конденсатора, безпосередньо збільшуючи ємність і накопичений заряд, а також час розряду.

### **5.6. Список використаних джерел**

1. F. Wang, X. G. Guo, J. C. Cao, “Transient energy relaxation in scattering-assisted terahertz quantum cascade lasers”. *Applied Physics Letters*. Vol. 110. No. 10. P. 103505. 2017.

2. W. Zhou, S. Slivken, M. Razeghi, “Phase-locked, high power, mid-infrared quantum cascade laser arrays”. *Applied Physics Letters*. Vol. 112. No. 18. P. 181106. 2018.
3. C. A. Curwen, J. L. Reno, B. S. Williams, “Terahertz quantum cascade vecsel with watt-level output power”. *Applied Physics Letters*. Vol. 113. No. 1. P. 011104. 2018.
4. M. Hitaka, T. Dougakiuchi, A. Ito, K Fujita, T. Edamura, “Stacked quantum cascade laser and detector structure for a monolithic mid-infrared sensing device”. *Applied Physics Letters*. Vol. 115. No. 16. P. 161102. 2019.
5. Agarwal, B. Muralidharan, “Power and efficiency analysis of a realistic resonant tunneling diode thermoelectric”. *Applied Physics Letters*. Vol. 105. No. 1. P. 013104. 2014.
6. R. Izumi, T.Sato, S.Suzuki, M. Asada, “Resonant-tunneling-diode terahertz oscillator with a cylindrical cavity for high-frequency oscillation”. *AIP Advances*. Vol. 9. No. 8. P. 085020. 2019.
7. V. F. Elesin, I. Yu. Kateev, M. A. Remnev, “Nonlinear response of a double-well nanostructure with electron-electron interaction”. *Semiconductors*. Vol. 43. No. 2. P. 257–261. 2009.
8. V. F. Elesin, “Resonant tunneling of interacting electrons in an AC electric field”. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. Vol. 144. No. 5. P. 950–962. 2013.
9. S. Almansour, “Theoretical study of electronic properties of resonant tunneling diodes based on double and triple AlGaAs barriers”. *Results in Physics*. Vol. 17. No. 6. P. 103089. 2020.
10. I. V. Boyko, O. A. Bagrii-Zayats, H. B. Tsupryk, Y. M. Stoianov, “Electron-Electron Interaction in Plane Closed Semiconductor Nanostructures”. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. Vol. 10. No. 6. P. 06001. 2018.
11. K Rapedius, H. J. Korsch, “Barrier transmission for the nonlinear Schrödinger equation: surprises of nonlinear transport”. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*. Vol. 41. No. 35. P. 355001. 2008.

12. K. Rapedius, H. J. Korsch, “Multi-barrier resonant tunnelling for the one-dimensional nonlinear Schrödinger Equation”. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*. Vol. 42. No. 42. P. 425301. 2009.
13. D. Witthaut, H. J. Korsch, “Uniform semiclassical approximations of the nonlinear Schrödinger equation by a Painlevé mapping”. *Journal of Physics A: Mathematical and General*. Vol. 39. No. 4. P. 14687. 2009.
14. L. Wu, L. Li, G. Chen, Q. Tian, J.-F. Zhang, “Controllable exact self-similar evolution of the Bose–Einstein condensate”. *New Journal of Physics*. Vol. 10. No. 2. P. 023021. 2008.
15. M. R. Petryk, I. V. Boyko, O. M. Khimich, M. M. Petryk, “High-performance supercomputer technologies of simulation of nanoporous feedback systems for adsorption gas purification”. *Cybernetics and Systems Analysis*. Vol. 56. No. 10. P. 835–847. 2020.
16. B. Krishna “Thermodynamically consistent methodology for estimation of diffusivities of mixtures of guest molecules in microporous materials”. *ACS Omega*. Vol. 56. No. 8. P. 835–847. 2019.
17. B. Krishna “Using the Maxwell-Stefan formulation for highlighting the influence of interspecies (1–2) friction on binary mixture permeation across microporous and polymeric membranes”. *J. Membr. Sci.* Vol. 540. No. 15. P. 261–276. 2017.
18. B. Puértolas, M. V. Navarro, J. M. Lopez, R. Murillo, A. M. Mastral, T. Garcia “Modelling the heat and mass transfers of propane onto a ZSM-5 zeolite”. *Separation and Purification Technology*. Vol. 86. No. 15. P. 127–136. 2012.
19. M. Petryk, S. Leclerc, D. Canet, and J. Fraissard “Modeling of gas transport in a microporous solid using a slice selection procedure: Application to the diffusion of benzene in ZSM5”. *Catalysis Today*. Vol. 139. No. 3. P. 127–136. 2008.
20. J. Santander, W. C. Conner Jr., H. Jobic, and S. M. Auerbach “Simulating microwave-heated open systems: tuning competitive sorption in zeolites”. *Journal of Physical Chemistry B*. Vol. 113. No. 42. P. 13776–13781. 2009.

21. D. C. Gernat, R. Rozenbroek, E. R. Brouwer, L.A.M. van der Wielen, M. Ottens “Mass transfer limitations in binderless ZSM-5 zeolite granules during adsorption of flavour compounds from aqueous streams”. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. Vol. 95. No. 12. P. 3134–3148. 2020.
22. C. Auepattana-aumrung, V. Márquez, S. Wannakao, B. Jongsomjit, J. Panpranot, P. Praserttham “Role of Al in Na-ZSM-5 zeolite structure on catalyst stability in butene cracking reaction”. *Scientific Reports*. Vol. 10. No. 10. P. 13643. 2020.
23. H. Lu, K. Kim, Y. Kwon, X. Sun, R. Ryoo, X. S. Zhao “Zeolite-templated nanoporous carbon for high-performance supercapacitors”. *Journal of Materials Chemistry A*. Vol. 22. No. 6. P. 10388–10394. 2018.
24. S. A. Pullano, F. Falcone, D. C. Critello, M. G. Bianco, M. Menniti, A. S. Fiorillo “An Affordable Fabrication of a Zeolite-Based Capacitor for Gas Sensing”. *Sensors*. Vol. 20. No. 7. P. 10388–10394. 2018.
25. D. P. Serrano, J. M. Escola, R. Sanz, R. A. Garcia, A. Peral, I. Moreno, M. Linares “Hierarchical ZSM-5 zeolite with uniform mesopores and improved catalytic properties”. *New Journal of Chemistry*. Vol. 40. No. 5. P. 4206–4216. 2016.
26. E. Lisnawati<sup>1</sup>, Y. K. Krisnandi, D. Triyono “Modification of hybrid NaY/ZSM-5/IDC zeolite composite with exchanged Cu<sup>2+</sup> and its application as ammonia gas sensor”. *AIP Conference Proceedings*. Vol. 1823. No. 1. P. 020096. 2017.
27. M. Urbiztondo, I. Pellejero, A. Rodriguez, M.P. Pina, J. Santamaria “Zeolite-coated interdigital capacitors for humidity sensing”. *Sensors and Actuators B: Chemical*. Vol. 157. No. 22. P. 450–459. 2011.

## РОЗДІЛ 6

### ТРИВИМІРНА ГІБРИДНА МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ДЛЯ АНАЛІЗУ АНОРМАЛЬНИХ НЕВРОЛОГІЧНИХ РУХІВ НА ОСНОВІ КОГНІТИВНИХ ВПЛИВІВ НЕЙРОСИГНАЛІВ

Запропонована гібридна модель нейронної біосистеми, що надає пояснення стану та поведінки тремору кінцівок людини за допомогою поширення хвильових сигналів. Зокрема, вона зосереджується на сегментарному зображенні трьохвимірних траєкторій атипичних неврологічних рухів (АНР) у досліджуваній частині тіла, враховуючи матрицю когнітивних впливів від груп нейрооб'єктів у центральній нервовій системі. Завдяки застосуванню гібридного інтегрального перетворення Фур'є (ГПФ) отримано високошвидкісний аналітичний 3D-розв'язк моделі у матричному вигляді, що характеризує трьохвимірні елементи траєкторій для кожного сегменту руху. Розроблена методологію розрахунку трьохвимірної гібридної спектральної функції, системи ортогональних базових функцій та спектральних значень, що складають основу запропонованого 3D-гібридного інтегрального перетворення.

#### 6.1. Вступ

Відомі дослідження переважно зосереджені на вивченні параметрів, пов'язаних з нормальними фізіологічними умовами та поведінкою, зокрема на типових хвильоподібних рухах, спостережуваних у певних областях тіла [1–3]. Для аналізу цих параметрів були використані традиційні цифрові методи обробки, засновані на класичних інтегральних перетвореннях Фур'є, що не забезпечують повноту врахування усіх визначальних чинників системи та призводять до значних втрат інформації.

У цьому дослідженні представлено інноваційні гібридні моделі для аналізу поширення хвильових сигналів з метою розуміння стану та поведінки аномальних неврологічних рухів у певних частинах тіла суб'єкта, які називаються тремор-об'єктами (Т-об'єктами). Ці рухи впливають на особливу групу нейронних вузлів кори головного мозку (КГМ) нейро-об'єкти.

Ці моделі побудовані на основі інтегрованих перетворень та технік спектрального аналізу, які адаптовані для різних типів середовищ. Дослідження включає паралелізацію та компонентний аналіз взаємодій, що призводить до явних виразів для градієнтів некогерентних функціоналів. Такий підхід сприяє впровадженню градієнтних методів для ідентифікації внутрішніх та зовнішніх параметрів.

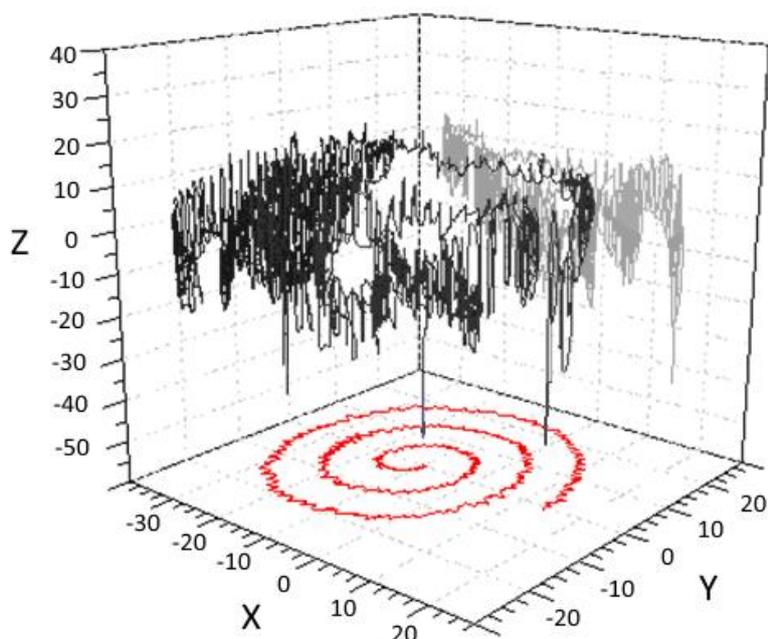
Запропонована гібридна модель для нейро-біосистем забезпечує всебічний опис стану та поведінки T-об'єктів, зосереджуючись на сегментарному зображенні трьохвимірних траєкторій, пов'язаних з аномальними неврологічними рухами в певній частині (кінцівці) тіла T-об'єкта, враховуючи нейро-об'єкти. Високошвидкісні аналітичні розв'язок для моделі, які описують траєкторії для кожного сегмента нейроруку у векторній формі, отримані за допомогою гібридних інтегральних перетворень Фур'є. Новий метод розрахунку гібридної спектральної функції АНР, системи ортогональних базових функцій та спектральних значень є основою запропонованого гібридного перетворення, пропонуючи інтегроване векторне розв'язок для моделі.

## **6.2. Комплексний підхід аналізу неврологічних станів T-об'єктів за допомогою гібридної моделі АНР з урахуванням впливу когнітивних зворотних зв'язків**

Пропонована методологія ґрунтується гібридній моделі нейросистеми, яка включає вузли КГМ та тремор-об'єкт (T-об'єкт). Модель розроблена на основі теорії поширення хвильових сигналів і призначена для визначення станів і поведінки T-об'єктів. Вона дозволяє проводити сегмент за сегментом характеристику тривимірних елементів у траєкторіях АНР обстежуваного T-об'єкта, зокрема, зосереджуючись на кінцівках руки. Модель враховує матрицю когнітивних впливів, що виходять від груп КГМ нейро-вузлів на сегменти руху. Ці елементи включають компоненти гібридної спектральної функції в усіх сегментах АНР. Для розкладання складних рухів АНР на більш прості елементи, кількість розділів може бути гнучко вибрана в залежності від складності шаблонів

АНР. Математична модель призначена для отримання кількісних параметрів, пов'язаних з тремором. Невід'ємною частиною цього методу аналізу даних АНР Т-об'єкта є надзвичайна здатність отримувати частотну відповідь. Це досягається застосуванням гібридного інтегрального перетворення Фур'є та використанням технік цифрової обробки сигналів на гібридних спектральних функціях та спектральних значеннях [7, 8].

Електронне перо використовується для розпізнавання рукописного контенту, включаючи числа, текст та шаблонні малюнки, а також для захоплення та цифрового перетворення довільних рухів руки. Ми представили графічний цифровий ручний пристрій, оснащений вбудованим 3D-мікроакселерометром, для проведення діагностичних оцінок. Мікроконтролер відповідає за читання та обробку даних, отриманих від тривимірного датчика прискорення (мікроакселерометра). Згідно з запропонованими формулами, система обчислює миттєві координати позиції акселерометра в просторі [8, 9]. Одночасно збираються дані про рух електронного пера по поверхні графічного планшета.



**Рисунок 6.1** Тривимірна модель АНР у Т-об'єкта, отримана з даних, зібраних за допомогою мікроакселерометра

При виявленні нульового тиску пера на чутливій поверхні планшета, що свідчить про відривання пера від поверхні, важлива інформація про рухи пера одержується з показів мікроакселерометра. Це полегшує визначення миттєвих координат позиції акселерометра MEMS (мікро-електромеханічних систем) у просторі, тим самим забезпечуючи всебічне збирання даних про траєкторію АНР для Т-об'єкта та підвищуючи надійність даних.

Дані про позицію цифрового пера бездротово передаються на ПК через WIFI-передавач. Це поліпшення істотно зміцнює надійність системи у виявленні АНР Т-об'єкта шляхом інтеграції чутливого елемента планшета з електронним пером та вбудованим акселерометром MEMS.

Дані про рухи пера використовуються для створення тривимірної моделі АНР Т-об'єкта, яка відображається у графічному інтерфейсі. Цей інтерфейс дозволяє розкласти складні тривимірні рухи на три можливі проекції, дозволяючи подальший аналіз кожної проекції. Ця аналітична можливість підтримує вибір найважливіших параметрів для ідентифікації АНР та їх оцінки [10].

Вирішальну роль у формуванні динаміки АНР відіграють кореляції електро-енцифаорграфічних сигналів (ЕЕГ-сигналів), що поступають від сенсорів нейронних вузлів, що керують осциляторними неврологічними рухами. Вони здійснюють вплив для кожного сегмента траєкторії (рис. 1). Поділ траєкторії на сегменти може бути автоматично налаштованим гнучким способом, що дозволяє розміщення будь-якої кінцевої кількості сегментів, кожен з яких може мати різну довжину залежно від складності трафіку в зонах та вибору відповідних базових функцій. Ці базові функції є важливими для побудови прийнятних залежностей для їх апроксимації [13]. Різні критерії можуть бути використані для визначення довжини елементів розділу, такі як амплітудні характеристики окремих тенденцій у межах коливальної траєкторії АНР [6, 7].

### 6.3. Формулювання та підхід до побудови розв'язку неоднорідних крайових задач аналізу АНР з урахуванням впливу когнітивних зворотних зв'язків

*Математичне формулювання проблеми.* Відповідно до вказаних фізичних принципів у сфері неврологічного аналізу, можна виразити пряму неоднорідну початково-крайову задачу для визначення параметрів, пов'язаних з АНР Т-об'єкта, через систему рівнянь [6, 7].

$$\frac{\partial^2 u_{j_k}(t, x_k)}{\partial t^2} = b_{j_k}^2 \frac{\partial^2 u_{j_k}}{\partial x_k^2} + S_{j_k}^*(t, x_k), \quad x_k \in (l_{j_k-1}, l_{j_k}), j = \overline{1, n_1+1}, k = 1..3 \quad (0.256)$$

з початковими умовами (однорідними):

$$u_{j_k}(t, x_k)|_{t=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial u_{j_k}}{\partial t} \right|_{t=0} = 0, \quad j_k = \overline{1, n_1+1}, k = 1..3 \quad (0.257)$$

Крім того, вона включає однорідні крайові умови та набір умов інтерфейсу:

$$\frac{\partial}{\partial x_k} u_1(t, x_k)|_{x=0} = 0, \quad \frac{\partial}{\partial z} u_n(t, x_k)|_{x=l} = 0, \quad (0.258)$$

$$\begin{aligned} & \left[ u_{j_k}(t, x_k) - u_{j_k}(t, x_k) \right] \Big|_{z=l_{j_k}} = 0, k = 1..3 \\ & \left( b_{j_k}^2 \frac{\partial}{\partial z} u_k(t, x_k) - b_{j_{k+1}}^2 \frac{\partial}{\partial z} u_{j_{k+1}}(t, x_k) \right) \Big|_{z=l_{j_k}} = 0, \quad j_k = \overline{1, n_1}, k = 1..3 \end{aligned} \quad (0.259)$$

у багатокомпонентній області

$$D_{n_1}^+ = \left\{ (t, x_k) : t \in (0; T), x_k \in I_{n_1} = \bigcup_{j_k=1}^{n_1+1} (l_{j_k-1}, l_{j_k}); l_0 = 0, l_{n_1+1} \equiv l < \infty, k = 1..3 \right\} \quad (0.260)$$

Тут (0.256) іє є системою хвильових рівнянь, які описують траєкторії АНР тремору на кожному j-ому сегменті траєкторії  $j_k = \overline{1, n_1+1}, k = 1..3$  залежно від

результуючої дії набору сигналів,  $S_j^*(t, z)$ , які надходять від сенсорів ЕЕГ для певного набору КГМ нейронних вузлів, що контролюють поведінку вивченого Т-об'єкта,  $b_{j_k}$ ,  $j_k = \overline{1, n_1 + 1}, k = 1..3$  – компоненти фазової швидкості розповсюдження хвиль АНР, які є амплітудними характеристиками хвильового руху тремору;

$$S_{j_k}^*(\tau, \xi) = \sum_{i=1}^{n_2} \alpha_{j_k i} S_i(\tau, \xi), [\alpha_{j_k i}], j_k = \overline{1, n_1}, i = \overline{1, n_2}, k = 1..3. \quad - \quad \text{адаптивна матриця}$$

визначає зв'язки та зворотні ефекти конкретних КГМ нейровузлів на окремі невеликі сегменти траєкторії АНР. Елемент матриці  $\alpha_{j_k i}$  є ваговим коефіцієнтом (від 0 до 1), який визначає інтегральний вплив і-го нейровузла  $S_i$  на  $j_k$ -ий сегмент руху (визначений за допомогою методів машинного навчання на основі здобутих даних [13]). Умови інтерфейсу (0.258), (0.259) забезпечують неперервність та цілісність розв'язку задачі для всього багатокomпонентного домену її визначення.

#### 6.4. Побудова аналітичного розв'язку для крайової задачі

Розробка аналітичного розв'язку для крайової задачі, пов'язаної з АНР. Для встановлення аналітичного розв'язку прямої неоднорідної задачі, позначеної як (0.256)–(0.259), використовуємо гібридне інтегральне перетворення Фур'є (НІФТ), як це було визначено раніше в [12]. Це перетворення базується на гібридних інтегральних операторах, представлених у матричній формі.

- прямої дії:

$$F_{n_1} [\dots] = \left[ \begin{array}{l} \int_{l_0}^{l_1} \dots V_1(x_k, \beta_m) \sigma_1 dz \int_{l_1}^{l_2} \dots V_2(x_k, \beta_m) \sigma_2 dx \dots \\ \int_{l_{n_1-1}}^{l_{n_1}} \dots V_{n_1}(x_k, \beta_m) \sigma_{n_1} dz \int_{l_{n_1}}^{l_{n_1+1}} \dots V_{n_1+1}(x_k, \beta_m) \sigma_{n_1+1} dx \end{array} \right] \quad (0.261)$$

- зворотньої дії:

$$F_{n_1}^{-1}[\dots] = \begin{bmatrix} \sum_{m=1}^{\infty} \dots V_1(x_k, \beta_m) \left( \|V(x_k, \beta_m)\|^2 \right)^{-1} \\ \sum_{m=1}^{\infty} \dots V_2(x_k, \beta_m) \left( \|V(x_k, \beta_m)\|^2 \right)^{-1} \\ \dots \\ \sum_{m=1}^{\infty} \dots V_{n_1+1}(x_k, \beta_m) \left( \|V(x_k, \beta_m)\|^2 \right)^{-1} \end{bmatrix} \quad (0.262)$$

Тут  $[V_l(x_k, \beta_m)]_{l=\overline{1, n_k+1}}$  – це вектор гібридної спектральної функції, визначеної

таким чином:

$$\begin{bmatrix} V_1(x_k, \beta_m) \\ \dots \\ V_l(x_k, \beta_m) \\ \dots \\ V_{n_1+1}(z, \beta_m) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \prod_{i=1}^{n_1} \xi_{i+1} \frac{\beta_m}{b_{i+1}} \left( \omega_0^2(\beta_m) \mathcal{G}_1^{11} \left( \frac{\beta_m}{b_1} x_k \right) - \omega_0^1(\beta_m) \mathcal{G}_1^{21} \left( \frac{\beta_m}{b_1} x_k \right) \right) \\ \dots \\ \prod_{i=1}^{n_1} \xi_{i+1} \frac{\beta_m}{b_{i+1}} \left( \omega_{l-1}^2(\beta_m) \mathcal{G}_l^{11} \left( \frac{\beta_m}{b_k} x_k \right) - \omega_{l-1}^1(\beta_m) \mathcal{G}_l^{21} \left( \frac{\beta_m}{b_k} x_k \right) \right), \quad l=\overline{2, n_1} \\ \dots \\ \omega_{n_1}^2(\beta_m) \mathcal{G}_{n_1+1}^{11} \left( \frac{\beta_m}{b_{n_1+1}} x_k \right) - \omega_{n_1}^1(\beta_m) \mathcal{G}_{n_1+1}^{21} \left( \frac{\beta_m}{b_{n_1+1}} x_k \right) \end{bmatrix} \quad (0.263)$$

$\{\beta_m\}_{m=0}^{\infty}$  – набір спектральних значень ГПФ, які є коренями трансцендентного рівняння.

$$\omega_{n_1}^2(\beta) \mathcal{G}_{n_1+1}^{11} \left( \frac{\beta}{b_{n_1+1}} l_{n_1+1} \right) - \omega_{n_1}^1(\beta) \mathcal{G}_{n_1+1}^{21} \left( \frac{\beta}{b_{n_1+1}} l_{n_1+1} \right) = 0 \quad (0.264)$$

Було визначено, що масив спектральних значень формує монотонно зростаючу послідовність, яка простягається до позитивної нескінченності  $+\infty$ . Використовуючи це спостереження, було введено рекурсивний підхід для обчислення компонентів гібридної спектральної функції АНР. Ця техніка зосереджується на виборі ортогонального набору базових функцій та служить

основу для запропонованого гібридного перетворення. Вона завершується наданням всебічного векторного розв'язок для моделі:

$$\begin{aligned}
 \omega_{j_k}^i(\beta) &= \omega_{j_k-1}^2(\beta) \psi_{i-1}^{j_k} \left( \frac{\beta}{b_{j_k}} l_{j_k}, \frac{\beta}{b_{j_k+1}} l_{j_k} \right) - \omega_{j_k-1}^1(\beta) \psi_{2i}^{j_k} \left( \frac{\beta}{b_{j_k}} l_{j_k}, \frac{\beta}{b_{j_k+1}} l_{j_k} \right) \\
 \psi_{ij}^k \left( \frac{\beta}{b_k} l_k, \frac{\beta}{b_{k+1}} l_k \right) &= \mathcal{G}_{j_k}^{i1} \left( \frac{\beta}{b_{j_k}} l_{j_k} \right) \mathcal{G}_{j_k}^{i2} \left( \frac{\beta}{b_{j_k+1}} l_{j_k} \right) - \mathcal{G}_{j_k}^{i2} \left( \frac{\beta}{b_{j_k}} l_{j_k} \right) \mathcal{G}_{j_k}^{i1} \left( \frac{\beta}{b_{j_k+1}} l_{j_k} \right), \\
 i, &= \overline{1,2}, \quad j_k = \overline{1, n_1}, k = \overline{1..3} \\
 \mathcal{G}_{j_k}^{11} \left( \frac{\beta}{b_s} l_{j_k} \right) &= \cos \left( \frac{\beta}{b_s} l_{j_k} \right), \quad \mathcal{G}_{j_k}^{21} \left( \frac{\beta}{b_s} l_{j_k} \right) = \sin \left( \frac{\beta}{b_s} l_{j_k} \right) \\
 \mathcal{G}_{j_k}^{12} \left( \frac{\beta}{b_s} l_{j_k} \right) &= -\xi_s \frac{\beta}{b_s} \sin \left( \frac{\beta}{b_s} l_{j_k} \right), \quad \mathcal{G}_{j_k}^{22} \left( \frac{\beta}{b_s} l_{j_k} \right) = \xi_s \frac{\beta}{b_s} \cos \left( \frac{\beta}{b_s} l_{j_k} \right) \\
 \omega_k^1(\beta) &= -\mathcal{G}_k^{11} \left( \frac{\beta}{b_1} l_{0_k} \right), \quad \omega_{0_k}^2(\beta) = -\mathcal{G}_{0_k}^{21} \left( \frac{\beta}{b_1} l_{0_k} \right) \\
 \sigma_{j_k} &= \frac{1}{b_{j_k}^2}, j = \overline{1, n_1}, k = \overline{1..3}
 \end{aligned} \tag{0.265}$$

Далі ми представляємо систему рівнянь (0.256) та умови (0.257) для крайової задачі (0.256)–(0.259) у матричній нотації:

$$\begin{aligned}
 \left[ \begin{array}{c} \left( \frac{\partial^2}{\partial t^2} - b_1^2 \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} \right) u_1(t, x_k) \\ \left( \frac{\partial^2}{\partial t^2} - b_2^2 \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} \right) u_2(t, x_k) \\ \dots\dots\dots \\ \left( \frac{\partial^2}{\partial t^2} - b_{n_1+1}^2 \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} \right) u_{n_1+1}(t, x_k) \end{array} \right] &= \left[ \begin{array}{c} S_1(t, x_k) \\ S_2(t, x_k) \\ \dots\dots\dots \\ S_{n_1+1}(t, x_k) \end{array} \right], \quad \left[ \begin{array}{c} u_1(t, x_k) \\ u_2(t, x_k) \\ \dots\dots\dots \\ u_{n_1+1}(t, x_k) \end{array} \right]_{t=0} = 0, \\
 \frac{\partial}{\partial t} \left[ \begin{array}{c} u_1(t, x_k) \\ u_2(t, x_k) \\ \dots\dots\dots \\ u_{n_1+1}(t, x_k) \end{array} \right]_{t=0} &= 0
 \end{aligned} \tag{0.266}$$

Застосовуючи до проблеми (0.266) оператор інтегральної дії ГПФ  $F_{n_1}$

$$(0.261), \quad \text{де} \quad F_{n_1} \left[ L_{n_1} \left[ (x_k) \right] \right] = -\beta_m^2 u_m L_{n_1} [\dots] = \sum_{j=1}^{n_1+1} b_j^2 \theta(x_k - l_{j-1}) \theta(l_j - x_k) \frac{d^2}{dx_k^2} - \text{гібридний}$$

диференціальний оператор Фур'є,  $\theta$  – це одинична функція кроку Гевісайда, ми отримуємо задачу Коші:

$$\left(\frac{d^2}{dt^2} + \beta_{m_k}^2\right)u_{m_k}(t) = S_{m_k}^*(t); \quad u_{m_k}(t)|_{t=0} = 0, \quad \frac{d}{dt}u_{m_k}(t)|_{t=0} = 0 \quad (0.267)$$

розв'язок якої є функція [12, 13]:

$$u_{m_k}(t) = \int_0^t \frac{\sin \beta_{m_k}(t-\tau)}{\beta_{m_k}} S_{m_k}^*(\tau) d\tau \quad (0.268)$$

Застосовуючи до (0.268) зворотний інтегральний оператор ГПФ  $F_{n_1}^{-1}$  (0.262), після перетворень, ми отримуємо унікальне розв'язок однорідної крайової задачі АНР (0.256)–(0.259):

$$u_j(t, x_k) = \sum_{l=1}^{n_1+1} \int_0^t \int_{m_{k-1}}^{m_k} \mathcal{H}_{m_k k}(t-\tau, x_k, \xi) S_k^*(\tau, \xi) \sigma_k d\xi d\tau, \quad (0.269)$$

$$j = \overline{1, n_1+1}, k = \overline{1..3}$$

Тут матриця впливу є відповіддю системи АНР на вплив  $k$ -го сегмента результуючої дії сигналів  $S_k^*$  певного набору нейронних вузлів КГМ на  $j$ -ий сегмент траєкторії АНР:

$$\mathcal{H}_{jk}(t, x_k, \xi) = \sum_{m_k=1}^{\infty} \frac{\sin \beta_{m_k} t}{\beta_{m_k}} \frac{V_j(x_k, \beta_{m_k}) V_l(\xi, \beta_{m_k})}{\|V(z, \beta_{m_k})\|^2}; \quad j = \overline{1, n_1+1}, k = \overline{1..3} \quad (0.270)$$

## 6.5. Ідентифікація амплітудних компонентів АНР

*Вибір функціоналу нев'язки.* Припускається, що амплітудні компоненти фазової швидкості розповсюдження хвилі АНР  $b_k$ ,  $k = \overline{1, n_1+1}$  у крайовій задачі

(0.256)–(0.259) є невідомими функціями часу. Однак на поверхнях областей  $\gamma_k \subset \Omega_k$ ,  $k = \overline{1, n_1 + 1}$ , неоднорідного середовища, знайдені сліди розв'язків (траєкторії АНР).

$$u_{l_k}(t, x_k) \Big|_{\gamma_k} = U_{l_k}(t, x_k) \Big|_{\gamma_k} \quad (0.271)$$

Таким чином, ми отримали задачу (0.256)–(0.259), (0.271), яка полягає у знаходженні функцій  $b_k$ ,  $l = \overline{1, n_1 + 1}, k = 1..3 \in D$ , де

$$D = \left\{ v(t, z) : v \Big|_{\Omega_{kT}} \in C(\Omega_{kT}), v > 0, l = \overline{1, n_1 + 1}, k = 1..3 \right\} \quad (0.272)$$

Функціонал нев'язки, який визначає відхилення бажаного розкладу від слідів розкладу, отриманого емпірично на поверхнях  $\gamma_k$ , може бути записаний наступним чином:

$$J(b_k) = \frac{1}{2} \int_0^T \sum_{k=1}^{n+1} \|u_{s_k}(\tau, z, b_k) - U_k^*\|_{L_2(\gamma_k)}^2 \sigma_k d\tau \quad (0.273)$$

де  $\|\varphi\|_{L_2(\gamma_k)}^2 = \int_{\gamma_k} \varphi^2 d\gamma_k$  – квадрат норми. Тут  $\|\varphi\|_{L_2(\gamma_k)} = |\varphi(t, z)|_{z=\gamma_k}$ .

*Регуляризаційні вирази* для  $n+1$ -го кроку визначення функціональної залежності ідентифікації. Використовуючи метод мінімальних помилок для визначення залежності ідентифікації амплітудних компонентів фазової швидкості розповсюдження хвилі АНР  $\tilde{b}_{l_k}^{n+1}$  в часі для кожного  $l_k$ -го елемента АНР

$l_k = \overline{1, n_1 + 1}, k = 1..3$ , ми отримуємо

$$\tilde{b}_{l_k}^{n+1}(t) = \tilde{b}_{l_k}^n(t) - \nabla J_{b_{l_k}}^n(t) \frac{\|u_{l_k}^n(t, \gamma_{l_k}, \tilde{b}_{l_k}^n) - U_{l_k}^*\|^2}{\|\nabla J_{b_{l_k}}^n(t)\|_{\gamma_{l_k}}^2}, \quad t \in (0, T), \quad l_k = \overline{1, n_1}, k = 1..3 \quad (0.274)$$

Ефективний підхід до аналізу отриманих результатів полягає в циклічних обчисленнях, в яких аналізовані набори даних поступово зменшуються у пропорції. По суті, оцінки виводяться та порівнюються на кожній ітерації аналізованих обмежень даних. Ці результати, представлені у вигляді частотних та амплітудних характеристик, служать основними компонентами для оцінки стану пацієнта за допомогою комп'ютерних діагностичних методів. Невід'ємні аспекти цього розвитку включають алгоритми отримання симульованих параметрів системи, можливість візуального представлення отриманих результатів та необхідність динамічної корекції параметрів системи.

#### **6.6. Обчислення невідомих коефіцієнтів впливу матриці когнітивних сигналів сенсорів на окремі траєкторії АНР**

Провівши серію натурних експериментів з використанням вище описаного комп'ютерно-діагностичного комплексу по аналізу відхилень в реальних траєкторіях АНР Т-об'єктів під дією когнітивних сигналів, що поступають синхронно від сенсорів нейровузлів КГР, нами запропонований на основі отриманих розв'язків описаних вище гібридних моделей, матричний алгоритм за визначенням попереднього ступеня впливу матриці когнітивних сигналів сенсорів на окремі траєкторії АНР (*макрорівень*).

Обчислення невідомих коефіцієнтів впливу  $i$ -го сенсора EEG  $\alpha_i$ ,  $i=1, m$ , де  $m=16$  на  $j$ -й сегмент траєкторії АНР ( $j=1, n+1$ ), де  $n+1$  – визначена кількість сегментів АНР, можна виконувати з використанням покрокової наступної матричної формули зв'язку між визначеною частиною траєкторії АНР розмірності  $m$  вектора  $U$  та матрицею когнітивних сигналів сенсорів EEG. Тут розглядається певна поточна частина значень амплітудних відхилень на сегментах АНР у цій визначеній зоні траєкторії розмірністю  $m < n+1$ . Дані відхилення відповідають положенням електронного пера  $l_j$  у відповідні їм моменти часу коливного руху Т-об'єкту  $t_j$  та рядкам матриці  $S$  когнітивних сигналів  $s_{ij}(t_j)$ , що синхронно поступають з  $i$ -х сенсорів ( $i=1, m$ , де  $m=16$  – реальна кількість працюючих сенсорів, встановлених на електронному шоломі використовуваного в

дослідженні енцефалографа) у ці самі моменти часу  $t_j, j=1, m$  визначеної зони АНР. За рахунок переміщення такої зони АНР від початку для кінця руху ми зможемо у такий спосіб ідентифікувати значення коефіцієнтів впливу кожного  $i$ -го сенсора EEG  $\alpha_i, i=1, m$ , де  $m=16$  на усі  $n+1$  сегментів траєкторії АНР.

Отже, матрична формула зв'язку між визначеною частиною траєкторії АНР розмірності  $m$  вектора  $U$  та матрицею когнітивних сигналів сенсорів EEG розмірністю  $m \times m$ :

$$\begin{bmatrix} u_1(t_1, l_1) \\ u_2(t_2, l_2) \\ \dots \\ u_j(t_j, l_j) \\ \dots \\ u_m(t_m, l_m) \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} s_{1_1}(t_1) & s_{2_1}(t_1) & \dots & s_{16_1}(t_1) \\ s_{1_2}(t_2) & s_{2_2}(t_2) & \dots & s_{16_2}(t_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ s_{1_j}(t_j) & s_{2_j}(t_j) & \dots & s_{m_j}(t_j) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ s_{1_m}(t_m) & s_{2_m}(t_m) & \dots & s_{m_m}(t_m) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \dots \\ \alpha_m \end{bmatrix} \quad (0.275)$$

Тут  $\alpha$  – вектор невідомих коефіцієнтів впливу когнітивних сигналів сенсорів EEG  $n$  сегменту АНР.

Реальні показники вектора коефіцієнтів  $\alpha_i$ , визначаємо шляхом обчислення елементів оберненої матриці когнітивних сигналів  $(S^T)^{-1}$ , де  $T$  – знак транспонування матриці, та її матричного множення справа на вектор амплітуд на  $j$ -х сегментах АНР:

$$\begin{bmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \dots \\ \alpha_m \end{bmatrix} = \left( \begin{bmatrix} s_{1_1}(t_1) & s_{2_1}(t_1) & \dots & s_{m_1}(t_1) \\ s_{1_2}(t_2) & s_{2_2}(t_2) & \dots & s_{m_2}(t_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ s_{1_j}(t_j) & s_{2_j}(t_j) & \dots & s_{m_j}(t_j) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ s_{1_m}(t_m) & s_{2_m}(t_m) & \dots & s_{m_m}(t_m) \end{bmatrix}^T \right)^{-1} \cdot \begin{bmatrix} u_1(t_1, l_1) \\ u_2(t_2, l_2) \\ \dots \\ u_j(t_j, l_j) \\ \dots \\ u_m(t_m, l_m) \end{bmatrix} \quad (0.276)$$

Відповідно до кожного показника вектора впливу  $\alpha_i$  матимемо наступні вирази для їх ідентифікації як суму добутків значень елементів оберненої транспонованої матриці сигналів усіх сенсорів EEG  $\tilde{s}_{ij}(t_j)$ ,  $i=1,16$  та реальних значень амплітудних відхилень  $u_j(t_j)$  усіх  $j$ -тих сегментів траєкторії АНР ( $j=1, n+1$ ):

$$\begin{bmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \dots \\ \alpha_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \tilde{s}_{1_1}(t_1) \cdot u_1(t_1, l_1) + \tilde{s}_{1_2}(t_2) \cdot u_2(t_2, l_2) + \dots + \tilde{s}_{1_m}(t_m) \cdot u_m(t_m, l_m) \\ \tilde{s}_{2_1}(t_1) \cdot u_1(t_1, l_1) + \tilde{s}_{2_2}(t_2) \cdot u_2(t_2, l_2) + \dots + \tilde{s}_{2_m}(t_m) \cdot u_m(t_m, l_m) \\ \dots \\ \tilde{s}_{m_1}(t_1) \cdot u_1(t_1, l_1) + \tilde{s}_{m_2}(t_2) \cdot u_2(t_2, l_2) + \dots + \tilde{s}_{m_m}(t_m) \cdot u_m(t_m, l_m) \end{bmatrix} \quad (0.277)$$

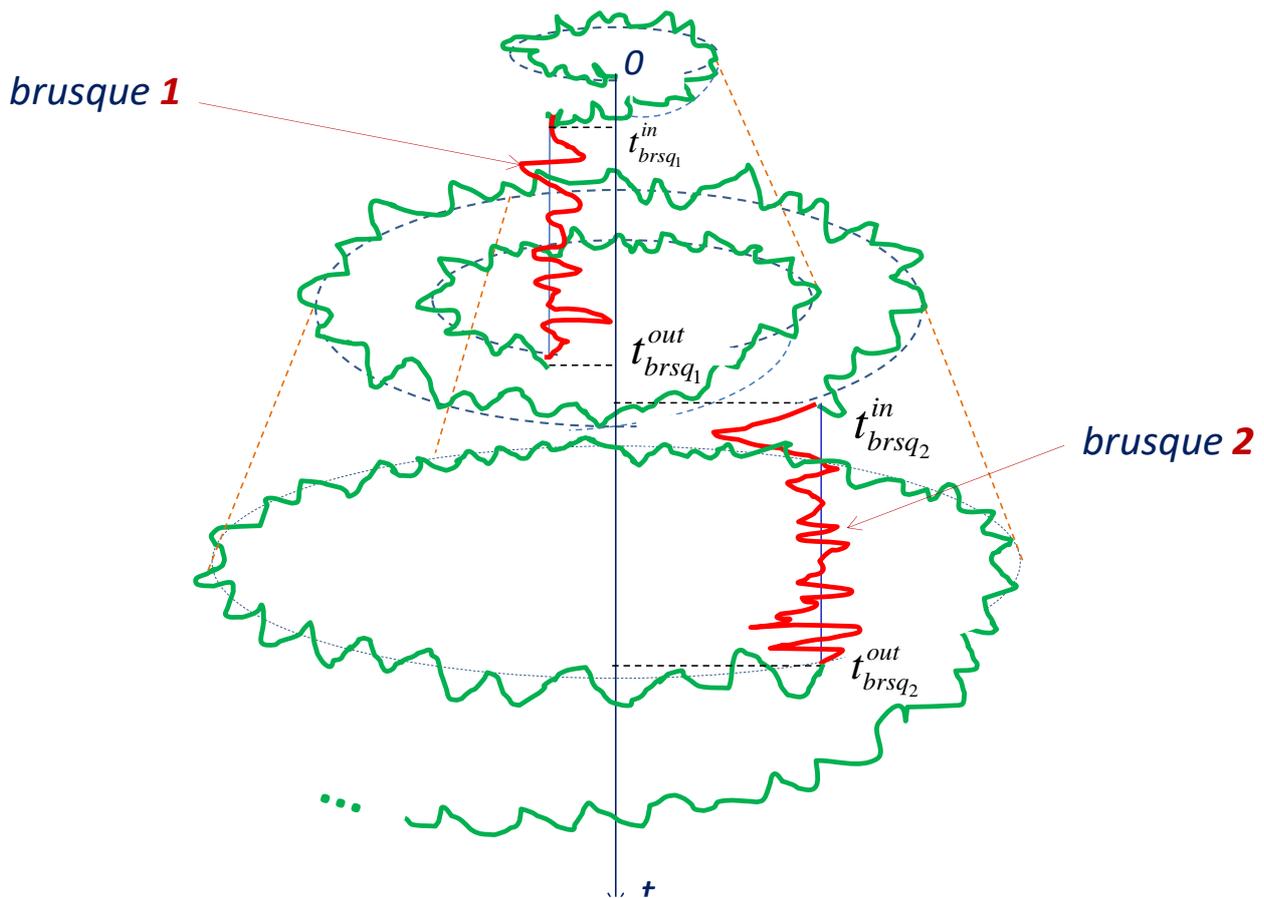
Тут  $\tilde{s}_{ij}(t_j)$ ,  $i, j = \overline{1, m}$  – елементи оберненої транспонованої матриці EEG сигналів  $(S^T)^{-1}$ .

Рухаючись вздовж усієї траєкторії траси, перебираючи усі послідовні зони траєкторії розмірністю  $m < n+1$ , обчислюємо на кожній наступній зоні коефіцієнти впливу  $\alpha_i$ .

Для уточненого визначення значень вектора впливу  $\alpha_i$  на другому етапі ідентифікації разом з цією описаною вище оцінкою ми будемо водночас використовувати інтегральну формулу розподілу коливних відхилень (18), що включає матрицю впливу коливного поширення сигналів  $H(t_j, l_j)$  на АНР (мікрорівень) на основі запропонованої гібридної моделі АНР.

## 6.7. Відображення цифрового аналізу траєкторії АНР

Як показано на Рисунку 6.2, ці рухи виявляють значну неоднорідність, включаючи численні сегменти з вираженими аномальними рухами високої амплітуди та високої частоти. Для покращення візуалізації графіка траєкторії АНР Т-об'єкта, як показано на рис. 2, вона представлена у часово-просторовому форматі. У цьому форматі секції коливальних аномальних рухів стають чітко розрізняючими, виявляючи їх залежність від часу та значні зміни протягом коротких інтервалів часу (Рисунок 6.2).



**Рисунок 6.2** Часово-просторове представлення АНР у Т-об'єкті, з акцентом на конкретні сегменти, характеризовані інтенсивними вібраційними аномальними рухами, які змінюються з часом протягом коротких інтервалів

### 6.8. Висновки до розділу 6

Розроблено гібридну модель нейро-біосистеми, яка пояснює стан та поведінку тривимірних елементів у траєкторіях аномальних рухів у Т-об'єктах. Ця модель враховує матрицю когнітивних впливів, що виходять від груп нейронних вузлів КГР. Отримані високопродуктивні алгоритми для ідентифікації параметрів АНР, що дозволяє здійснювати компонентний аналіз зворотніх впливів когнітивних сигналів нейровузлів. На відміну від традиційного класичного підходу, запропонована гібридна модель надає пріоритет глибокому розкладу системи, зберігаючи її цілісність та визначальні зв'язки, підвищує повноту даних, яка раніше була пропущена під час звичайної статистичної обробки.

## 6.9. Список використаних джерел

1. A. N. Khimich, M. R. Petryk, D. N. Mykhalyk, I. V. Boyko, A. V. Popov, V. A. Sydoruk Methods for mathematical modeling and identification of complex processes and systems based on visoproductive computing (neuro- and nanoporous cyber-physical systems with feedback, models with sparse structure data, parallel computing). Monograph. Kiev: National Academy of Sciences of Ukraine. Glushkov Institute of Cybernetics. 2019. 176 p. ISBN: 978-966-02-9188-1.
2. R. Bhidayasiri, Z. Mari, Digital phenotyping in Parkinson's disease: Empowering neurologists for measurement-based care. *Parkinsonism RelatDisord*. 2020 Nov; 80: 35–40. DOI: 10.1016/j.parkreldis.2020.08.038.
3. D. Haubenberger, D. Kalowitz, F. B. Nahab, C. Toro, D. Ippolito, D. A. Luckenbaugh, L. Wittevrongel, M. Hallett, Validation of Digital Spiral Analysis as Outcome Parameter for Clinical Trials in Essential Tremor. *Movement Disorders* 26 (11), 2073–2080, (2011).
4. V. Rajaraman, D. Jack, S. V. Adamovich, W. Hening, J. Sage, H. Poizner A novel quantitative method for 3D measurement of Parkinsonian tremor. *Clinical neurophysiology*, 11 (2), 187–369, (2000).
5. H. Xie, Z. Wang Mean frequency derived via Huang-Hilbert transform with application to fatigue EMG signal analysis. *Comput Meth Progr Biomed* 2006; 82: 114–20
6. Electroencephalography complex NEUROKOM, NEUROLAB. Instructions for medical application AINC.941311.001 I1 U 33.1-02066769-001-2002
7. A. P. Legrand, I. Rivals, A. Richard, E. Apartis, E. Roze, M. Vidailhet, S. Meunier, E. Hainque New insight in spiral drawing analysis methods – Application to action tremor quantification. *J Clinical Neurophysiology*, 128 (10), 1823–1834, (2017).
8. J.-S. Wang, F.-C Chuang An Accelerometer-Based Digital Pen with a Trajectory Recognition Algorithm for Handwritten Digit and Gesture Recognition. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 59 (7), 2998–3007, (2012).
9. E. D. Louis, A. Gillman, S. Böschung, C. W. Hess, Q. Yu, & S.L. Pullman, High width variability during spiral drawing: Further evidence of cerebellar dysfunction in essential tremor. *Cerebellum*, 11, 872–879, (2012).

10. M. Petryk, T. Gancarczyk, O. Khimich (2021)/ Methods mathematical modeling and identification of complex processes and systems on the basis of high-performance calculations (neuro- and nanoporous feedback cyber systems, models with sparse structure data, parallel computations), Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, Bielsko-Biała, p.195.
11. P. Viviani, P. R. Burkhard, S. C. Chiuvé, C. C. dell'Acqua, P. Vindras, Velocity control in Parkinson's disease: a quantitative analysis of isochrony in scribbling movements. *Exp Brain* 2009; 194: 259–83.
12. Salarian, H. Russmann, C. Wider, P. R. Burkhard, F. J. Vingerhoets, and K. Aminian “Quantification of tremor and bradykinesia in Parkinson's disease using a novel ambulatory monitoring system,” *Biomedical Engineering, IEEE Transactions on*, 54. Jg., Nr. 2, pp. 313–322, 2007.
13. G. LO, A. R. Suresh, L. Stocco, S. González-Valenzuela, and V. C. Leung “A wireless sensor system for motion analysis of Parkinson's disease patients,” (PERCOM Workshops), 2011 IEEE International Conference on. IEEE, pp. 372–375, 2011.

**Петрик М.Р., Бойко І.В., Лебовка М.І., Бревус В.М.**

**МЕТОДИ ТА МОДЕЛІ ІДЕНТИФІКАЦІЇ  
ПАРАМЕТРІВ СКЛАДНИХ  
БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ НАНОПОРИСТИХ  
І НАНОРОЗМІРНИХ СТРУКТУР І ПРОЦЕСІВ**

*Монографія*

Формат 60x90/16. Обл. вид. арк. 3,84. Тираж 15 пр. Зам. № 3696

Видавництво Тернопільського національного  
технічного університету імені Івана Пулюя.

46001, м. Тернопіль, вул. Руська, 56.

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4226 від 08.12.11