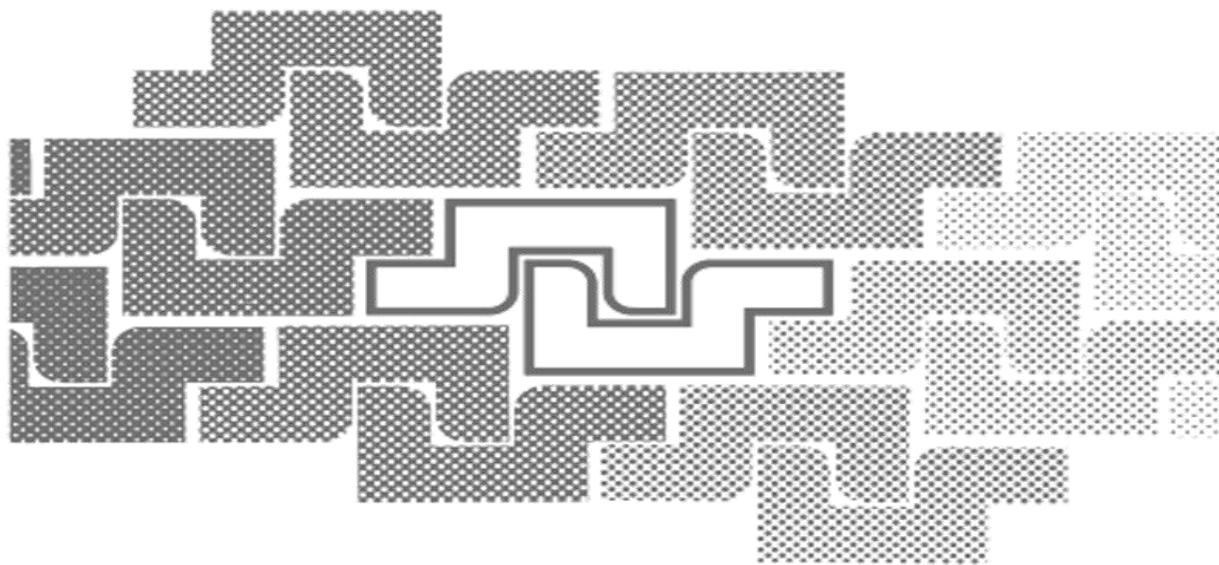


Національна академія наук України
Інститут кібернетики ім. В. Глушкова НАН України

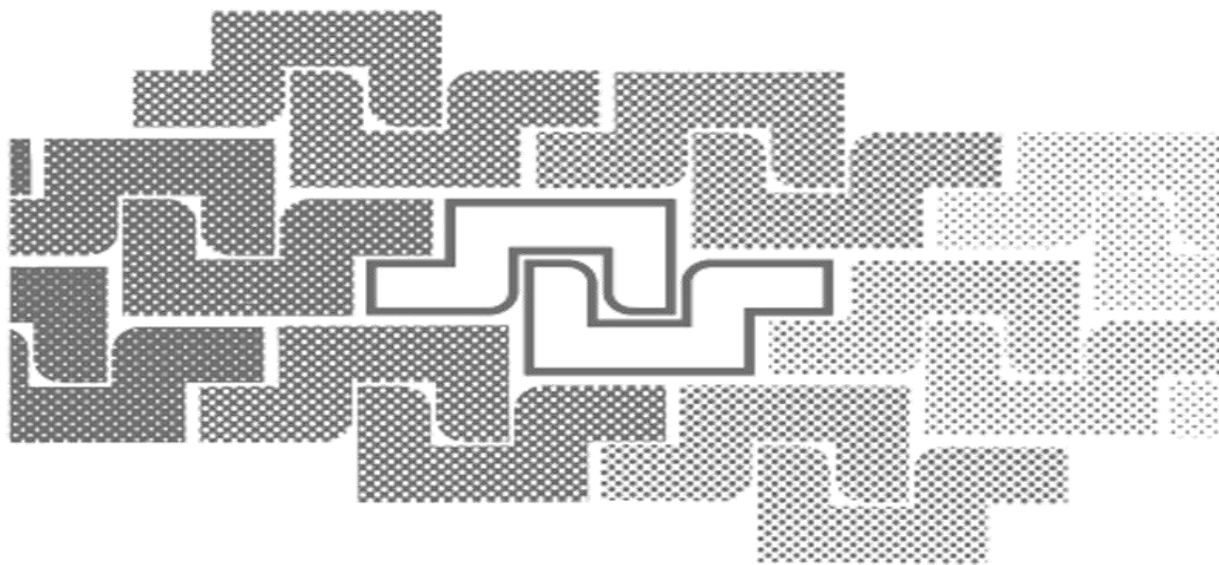


ДЕЙНЕКА В.С.
ПЕТРИК М. Р.
КАНЕ Д.
ФРЕССАР Ж.

**МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ТА
ІДЕНТИФІКАЦІЯ ПАРАМЕТРІВ МАСОПЕРЕНОСУ В
НЕОДНОРІДНИХ І НАНОПОРИСТИХ СЕРЕДОВИЩАХ
(адсорбція, компетитивна дифузія)**

Київ 2013

The National Academy of Sciences of Ukraine
VM Glushkov Institute of Cybernetics of NAS of Ukraine



DEINEKA V.S.
PETRYK M.R.
CANET D.
FRAISSARD J.

**MATHEMATICAL MODELING AND PARAMETER
IDENTIFICATION OF MASS TRANSFER IN
HETEROGENEOUS AND NANOPOROUS MEDIA
(adsorption, competitive diffusion)**

Kyiv 2013

УДК 28.17.19

ББК 519.4

Для наукових працівників, фахівців у галузі математичного моделювання та прикладної математики і математичної фізики, процесів масопереносу, адсорбції, викладачів вищих навчальних закладів, аспірантів, інженерів та студентів.

Рецензенти

Лауреат державної премії, доктор фізико-математичних наук,
професор Стоян В.А.

доктор фізико-математичних наук, професор Хіміч О.М.

Відповідальний редактор

Редакція фізико-математичної та технічної літератури

Друкується згідно рішення Вченої ради Тернопільського національного технічного університету імені Івана Пулюя (протокол №_ від _____ 2013 року).

ISBN _____

© ДЕЙНЕКА В.С., ПЕТРИК М. Р., КАНЕ Д., ФРЕССАР Ж.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. МЕТОДИ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ В ЗАДАЧАХ РІВНОВАЖНОГО ДИFUЗІЙНОГО МАСОПЕРЕНОСУ В БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ НЕОДНОРІДНИХ НАНОПОРИСТИХ СЕРЕДОВИЩАХ.....	8
1.1. Короткий опис неоднорідних нанопористих середовищ та лімітуючих в них фізичних чинників різних видів масопереносу	8
1.2. Нелінійна однорідна початково-крайова задача рівноважного дифузійного масопереносу з фазовими перетвореннями в нанопористих середовищах.....	11
1.3. Методологія побудови методами інтегральних перетворень розв’язків крайових задач адсорбційного масопереносу в обмежених неоднорідних багатокомпонентних нанопористих середовищах	18
1.3.1. Неоднорідна модель переносу з системою n – інтерфейсних умов.....	18
1.3.2. Алгоритм побудови розв’язку лінеаризованої системи задач.....	20
1.3.3. Рекурсивні алгоритми обчислення визначника системи.....	31
1.4 Методологія побудови розв’язків крайових задач масопереносу в напівобмежених n -складових неоднорідних нанопористих середовищах.....	36
1.4.1 Математична модель та методологія побудови розв’язку задачі конвективно-дифузійного масопереносу для неоднорідних n -складових нанопористих середовищ.....	38
1.4.2. Загальна постановка задачі ідентифікації параметрів багатокомпонентних розподілених систем.....	41
1.5. Числове моделювання, ідентифікація параметрів та аналіз адсорбційного масопереносу в нанопористих мультикомполізитах	42

РОЗДІЛ 2. МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ДВОРІВНЕВОГО МАСОПЕРЕНОСУ В НЕОДНОРІДНИХ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ НАНОПОРИСТИХ СЕРЕДОВИЩАХ ТА ІДЕНТИФІКАЦІЯ ЇХ ПАРАМЕТРІВ	52
2.1. Математичне моделювання та ідентифікація дворівневого молекулярного переносу для систем одноградієнтних потоків в неоднорідних середовищах сферичних кристалітів нанопористої структури	52
2.1.1 Математична модель дворівневого молекулярного переносу в неоднорідному обмеженому середовищі нанопористих частинок	52
2.1.2. Алгоритмізація побудови розв’язків та виразів градієнта функціоналу для відновлення кінетичних параметрів	57
2.1.3. Параметрична ідентифікація, числове моделювання і аналіз дворівневого переносу в неоднорідних середовищах сферичних кристалітів нанопористої структури	69
2.2. Функціональна ідентифікація коефіцієнтів внутрічастинкової дифузії в неоднорідному багатоконпонентному середовищі нанопористих частинок	84
2.2.1. Побудова алгоритму функціональної ідентифікації коефіцієнтів внутрічастинкової дифузії $D_{int r a m}$	85
2.2.2. Постановка і розв’язання спряженої крайової задачі ідентифікації	88
2.3. Числове моделювання та ідентифікація кінетичних параметрів системи	93
.	
РОЗДІЛ 3. МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ КОМПЕТИТИВНОЇ ДИФУЗІЇ В СЕРЕДОВИЩІ НАНОПОРИСТИХ ЧАСТИНОК	104
3.1. Математична модель компетитивної дифузії в однорідному середовищі нанопористих частинок.....	104
3.2. Побудова аналітичного розв’язку системи компетитивного переносу	107
3.2.1.Внутрішньочастинковий масоперенос	107
3.2.2. Масоперенос в міжчастинковому просторі	113
3.3. Математична модель системи компетитивного переносу в	

неоднорідному середовищі	122
3.3.1. Фізико-математична постановка задачі	122
3.3.2. Побудова розв'язку задачі масопереносу	125
3.4. Параметрична ідентифікація, моделювання і аналіз дворівневого компетитивного переносу в неоднорідному середовищі сферичних кристалітів нанопористої структури	131
3.4.1. Моделювання концентраційних профілів компетитивної дифузії	132
3.4.2. Числове моделювання та ідентифікація коефіцієнтів внутрішньо- чоастинкової компетитивної дифузії в неоднорідному каталітичному середовищі.....	137
ЗАКЛЮЧЕННЯ	144
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	146

ВСТУП

Впровадження сучасних нанотехнологій і наноматеріалів вимагає нових підходів і методів моделювання та дослідження внутрішньої кінетики масопереносу в неоднорідних багатокомпонентних і нанопористих середовищах. При цьому важливим для дослідження є отримання математично обґрунтованих методик аналізу кількісних співвідношень між визначальними параметрами переносу (концентраціями, тиском, хімічним потенціалом тощо) та системи взаємовпливів між основними елементами переносу. Такі методи моделювання та ідентифікації повинні враховувати цілий комплекс складних механізмів і особливостей системи переносу, таких як, багатокомпонентність та компетитивність, багатоінтерфейсність умов спряження, взаємовпливи та взаємозв'язки на мікро- і макрорівні, різнопорізність, структуру макропор та мікропористих частинок, умови рівноваги, зміну градієнтів та швидкостей концентрацій на поверхнях розділу мікрошарів та ін.

Сучасні системи керування нанофізичним експериментом, поряд з числовими методами потребують використання маловитратних ефективних аналітичних методів моделювання та ідентифікації параметрів, що ґрунтуються на сучасній теорії розв'язання початково-крайових задач для рівнянь в частинних похідних. Дослідникам замало розглядати фізичний об'єкт і модель, що його описує, як „чорний ящик”, а необхідно „заглянути” як можна глибше всередину, у внутрішню природу об'єкту, виявити у такий спосіб „прихований зміст” і „приховану гармонію” – фізику взаємодій та усю гаму функціональних зв'язків між основними елементами та визначальними параметрами системи. Такий підхід сьогодні успішно використовується у провідних лабораторіях CNRS, особливо у лабораторії Фізики і дослідження матеріалів Вищої Школи Індустріальних Фізики і Хімії Парижу ESPCI Paris-Tech (проф. Ж.Фрессар), лабораторії – NRM-аналізу, моделювання та кристалографії Університету А. Пуанкаре Нансі 1(проф. Д. Кане).

З точки зору практики керування експериментом аналітичні методи з урахуванням можливостей сучасної програмної інженерії є достатньо мобільними для багатократних рекурентних обчислень та побудов явно визначених просторово-часових розподілів фізичних параметрів, їх градієнтів, швидкостей та інших похідних від них характеристик. Вони є ефективним механізмом в задачах ідентифікації, що ґрунтуються на результатах В.С. Дейнеки, І.В. Сергієнка з теорії оптимального керування станом багатоконпонентних розподілених систем. Отримані у такий спосіб аналітичні вирази градієнтів функціоналів-нев'язок для визначення напряму спуску при ідентифікації параметрів в рамках прийнятих фізичних припущень дозволяють здійснити високоякісне відтворення причинних характеристик моделі (коефіцієнтів дифузії в міжчастинковому просторі і нанопорах частинок, констант адсорбції) та суттєво скоротити тривалість обчислювального процесу для всіх ітераційних регуляризаційних циклів процедури ідентифікації. Це дає можливість отримати уточнену візію зв'язків та взаємовпливів між основними параметрами при вивченні нових явищ та середовищ, допоможе в з'ясуванні реальної природи, структури та типу нелінійностей, що можуть мати місце в цих взаємодіях. Необхідність моделювання врахування вказаних вище складних механізмів переносу в неоднорідних нанопористих середовищах дає підстави сформулювати наукову проблему створення нових некласичних моделей таких систем і методів побудови їх розв'язків та ідентифікації їх параметрів, що є предметом даної монографії.

В цю монографію увійшли результати виконання спільного французько-українського проекту «Diffusion Compétitive de Gaze un Solide Poreux: imagerie RNM et Modélisation» (Co-Directeur D. Canet, M. Petryk) в рамках Програми спільних дій між Україною і Францією в галузі науково-технічного співробітництва «Дніпро».

РОЗДІЛ 1

МЕТОДИ МАТЕМАТИЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ В ЗАДАЧАХ РІВНОВАЖНОГО ДИФУЗІЙНОГО МАСОПЕРЕНОСУ В БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ НЕОДНОРІДНИХ НАНОПОРИСТИХ СЕРЕДОВИЩАХ

1.1. Короткий опис неоднорідних нанопористих середовищ та лімітуючих в них фізичних чинників різних видів масопереносу

Неоднорідні мікро- і нанопористі середовища, що складають основу внутрішньої структури цілої низки об'єктів оточуючого нас середовища (мінерали, ґрунти, біологічні тканини тощо) є складними фізико-хімічними, біологічними та кібернетико-інформаційними системами, в яких відбувається комплекс складних та багаторівневих процесів, одним з найважливіших серед яких є перенос (волого/газоперенос, адсорбція або молекулярний транспорт, тощо) [1, 2, 6, 9-14, 17, 21, 22, 27-30, 49-51, 54, 61-63, 70, 77, 83-85, 90, 132].

Структура неоднорідних нанопористих середовищ, в яких протікають різні види масопереносу, є розгалуженою системою мікро- і нанопористих частинок, міжчастинкових порожнин – макропор [17, 22, 42, 45, 49, 61, 84, 130]. Перенос при цьому розглядається як складна система з урахуванням взаємозв'язків між внутрішніми градієнтами (концентрацій, тисків) всередині мікро- та макропор, що складають внутрічастинковий простір (interparticle space) та зовнішніми градієнтами простору макропор (intraparticle space), спричинюючи взаємопереміщення маси між простором мікропор і макропор (або міжчастинковим простором) [12, 70, 80-82, 92-94, 1203, 123- 125].

Як показують багаточисленні дослідження, внутрічастинковий перенос або перенос на мікрорівні виступає, як правило, лімітуючим чинником по відношенню до міжчастинкового переносу, а відтак є визначальним по відношенню до сумарного переносу. При цьому швидкості і константи швидкості переносу в мікропорах частинок є на порядки меншими ніж в макропорах [79, 91,

203, 107-110]. Тому врахування вказаних чинників у відповідних моделях переносу є дуже важливим для одержання якісної цілісної картини кінетики переносу. Не пізнавши належно мікросвіт, що реально відбувається на цьому рівні, отримаємо дуже поверхневе уявлення про об'єкт в цілому.

Другою важливою особливістю протікання масопереносу (наноцифузії та адсорбції) в нанопористих середовищах є те, що вони носять рівноважний характер, що визначається встановленням певної динамічної рівноваги між розподілами концентрацій дифундованої речовини в просторах макро- і мікропор [17, 42, 49, 68, 80, 95, 106-111, 121, 124]. Питаннями вивчення динамічної рівноваги між концентраціями вхідних потоків та адсорбованою масою, тобто між концентраціями в міжчастинковому просторі та розгалуженою мережею мікро- і нанопор частинок вивчалось багатьма дослідниками та отримано низку певних аналітичних залежностей, що мають визначені області застосування [17, 42, 49, 84, 112, 122].

Швидкість дифузії в порах частинок нанопористого середовища можна визначити, виходячи із загальновідомого рівняння кінетики адсорбції або наноцифузії [42, 52, 107, 115]

$$\frac{da}{dt} = \beta(C - C_p(a)), \quad (1.10)$$

де - a поточна концентрація дифундованої чи адсорбованої маси (адсорбтиву) в порах частинки, C - поточна вхідна концентрація дифундованої маси в міжчастинковому просторі - на зовнішній поверхні мікропористої частинки, C_p - рівноважна її концентрація всередині (в мікро порах) частинки, що є функцією від поточної концентрації адсорбтиву в порах частинки, β - кінетичний коефіцієнт масопереносу.

В загальному випадку рівноважна концентрація $C_p(a)$ є нелінійною функцією від концентрації в порах частинок a і залежить від багатьох фізичних чинників [42, 52, 107]. Однією з найпридатніших залежностей для монокомпонентних моделей такого типу для моделювання внутрішньої кінетики такого переносу є залежність Ленгмюра, записана відносно рівноважної

концентрації, яка є добре апробована та підтверджена багаточисленими експериментами [17, 42, 52, 115]

$$a = B \frac{A \cdot C_p}{1 + A \cdot C_p}, \quad (1.2_0)$$

де A , B – емпіричні коефіцієнти, що залежать від властивостей нанопористого середовища та дифундованої речовини і температури.

Вказаний підхід є прийнятним для багатьох практичних застосувань, коли пористе середовище розглядається як монолітна пориста структура (один пористий шар або агрегація тонких нанопористих шарів), де на інтегральному рівні враховується взаємовплив переносу на макро- і мікрорівні.

Іншим типом нанопористої структури є шар або конгломерат тонких шарів нанопористих частинок (кристалітів), що мають внутрішню мережу мікро- і нанопор. В цьому випадку потрібна більш „тонша” оцінка кінетики переносу, а попередній підхід є недостатньо прийнятним. При цьому слід враховувати структуру масопереносу на мікрорівні (вплив розмірів частинок, глибини переносу в радіальному напрямку: від поверхні частинки до центра тощо), що є дуже важливим при оцінці ступеню повноти нанодифузії - заповнення (вивільнення) усієї мережі мікро- і нанопор частинки молекулами дифундованого компоненту. Особливо це є дуже суттєвим при розробці сучасних нанотехнологій очищення середовищ від токсикантів, присутність яких навіть у дуже малих концентраціях є дуже небезпечною, для нанотехнологій розділення та отримання особливо чистих речовин тощо.

Врахування нанопереносу на рівні структури частинки. На сьогоднішній час відомо низка підходів, що дозволяють враховувати вплив масопереносу (в основному однокомпонентного) на рівні структури частинок для однорідних середовищ [92, 93, 107, 122]. Молекулярний перенос в порах кристалічних частинок нанопористих середовищ типу цеоліти і інших кристалічних пористих тіл вивчався в окремих працях Кане Д., Леклера С, Фрессарда Ж. [92, 107, 123], Каргера І. і Рутвена Д. [107, 108], Шена Н., Дегнана Т., Сміча М., Фалконера Р. [120, 121], Інгама Д. і Поппа І. [123] та ін. Тут розглядалися однорідні моделі

переносу (транспорту) молекул в однорідних пластах кристалічних тіл, спричиненими двома видами масопереносу: дифузією в макропорах, утворюваними пустотами між кристалітними частинками адсорбенту (*intercrystallite diffusion*) і дифузією в мікро- і нанопорах всередині частинок (*intracrystallite diffusion*). Досліджувався вплив кожного з цих видів переносу на загальний масоперенос. Визначались величини окремих кінетичних параметрів, зокрема таких як коефіцієнти дифузії, розміри кристалічних частинок, ізотерми адсорбції та інш. Залежність між цими різними параметрами і концентраційними профілями може бути встановлена шляхом вибору відповідної дифузійної моделі і знаходження її розв'язку. Окремі моделі дослідження дифузії в однорідних середовищах мікропористих тіл (типу цеоліти) були розвинуті в [], [], в яких розглядається масоперенос субстанції (адсорбтиву), що знаходиться в рідкій (газоподібній фазі) через пласт сферичних мікропористих частинок.

1.2. Нелінійна однорідна початково-крайова задача рівноважного дифузійного масопереносу з фазовими перетвореннями в нанопористих середовищах

Масоперенос в середовищі нанопористих частинок характеризується умовами рівноваги, що встановлюються між концентраціями дифундованих мас в просторі макропор та просторі мікро- нанопорів [42, 170, 192, 202, 204, 207, 208, 222, 230, 249]. Перенос всередині мікропорів (у тому числі мкро- і нанопорів частинок, що буде розглянуто в двох наступних розділах) носить характер адсорбції і є визначальним чинником в системі механізмів загальної кінетики переносу. Стосовно фундаментальних досліджень так і практичних застосування це потребує якісно розроблених математичних моделей, що враховують повний комплекс дифузійно-кінетичних чинників і умов рівноваги та ефективних математичних методів їх реалізації.

Фізико-математична постановка задачі. Розглянемо нестационарній адсорбційно-дифузійний перенос в нанопористому середовищі, яке розглядається як суцільне нанопористе середовище, при наступних фізичних припущеннях:

1) вздовж щільного (суцільного монокомполітного) пористого середовища частинок (адсорбенту) рухається потік рідини або газу, що містить адсорбовану речовину (адсорбтив). Рух потоку при цьому здійснюється вздовж товщини пласту нанопористого середовища (напрямок x);

2) адсорбується тільки одна компонента потоку. При цьому перенос субстанції (зміна концентрації адсорбованої речовини) здійснюється за законом Фіка-Нернста [192, 207]:

$$\vec{j} = -D \text{grad} C. \quad (1.1)$$

Тут \vec{j} - потужність потоку речовини; D - ефективний коефіцієнт повздовжньої молекулярної дифузії, що враховує молекулярну дифузію та конвективне перемішування вздовж пласту адсорбенту; C - концентрація адсорбтиву, що поступає в середовище.

3) Фазовий перехід адсорбтиву із середовища рухомого потоку в мікро- і нанопори пласту має рівноважний характер, що визначається нелінійною функцією адсорбційної рівноваги Ленгм'юра $a \equiv f(C_p) = B \frac{A \cdot C_p}{1 + A \cdot C_p}$, що встановлює зв'язок між рівноважною концентрацією C_p з величиною адсорбції a (концентрації адсорбтиву в мікро- і нанопорах середовища). [203, 207, 215, 249, 152, 130]. Тут $0 < A < 1$, B - емпіричні коефіцієнти, що залежать від властивостей нанопористого середовища та дифундованої речовини. Розклавши $f(C_p)$ у ряд Тейлора та обмежившись членами не вище другого порядку, умова адсорбційної рівноваги набуває вигляду $a = B A C_p - B A^2 C_p^2$. Звідси можна визначити величину C_p , як нову нелінійну функцію адсорбційної рівноваги $\varphi(a)$

$$C_p \equiv \varphi(a) = \frac{1}{B A} a + A C_p^2 \approx \gamma a + \varepsilon a^2, \quad (1.2)$$

де $\gamma = \frac{1}{BA}$ - константа адсорбції, що описує лінійну складову адсорбційної рівноваги (згідно закону Генрі), $\varepsilon = A$ - малий параметр, $\varepsilon C_p^2 \approx \varepsilon a^2$.

З урахуванням наведених припущень, кінетика адсорбції та дифузії в напівобмеженому однорідному нанопористому середовищі опишеться наступною системою диференціальних рівнянь в частинних похідних [42, 152, 207, 249]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial a}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}; \quad (1.3)$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \beta (C - C_p(a)); \quad (1.4)$$

з початковими умови

$$C(t, x)|_{\tau=0} = C_s; a(t, z)|_{\tau=0} = a_s \quad (1.5)$$

та крайовими умови

$$C(t, x)|_{x=0} = \omega_0(t) = \omega_0 \quad \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=\infty} = 0. \quad (1.6)$$

Рівняння (1.3) описує загальний матеріальний баланс адсорбції та дифузії на макрорівні; рівняння (1.4) – нелінійне диференціальне рівняння кінетики адсорбційного переносу в мікропорах частинок адсорбенту. Тут β - загальний коефіцієнт масопереносу адсорбтиву, v - швидкість руху потоку.

Схема лінеаризації нелінійної моделі та побудови розв'язку лінеаризованої системи задач. Задача (1.3)-(1.6) є змішаною крайовою задачею для нелінійної системи диференціальних рівнянь другого порядку з частинними похідними параболічного типу. Розв'язок задачі (1.3)-(1.6) шукатимемо у вигляді асимптотичних сум [173]

$$\begin{aligned} C(t, x) &= C_0(t, x) + \varepsilon C_1(t, x) + \varepsilon^2 C_2 + \dots, \\ a(t, x) &= a_0(t, x) + \varepsilon a_1(t, x) + \varepsilon^2 a_2(t, x) + \dots \end{aligned} \quad (1.7)$$

В результаті підстановки асимптотичних сум (1.7) вихідна нелінійна крайова задача (1.3)-(1.6) розщеплюється на два типи лінеаризованих під задач [129]:

Задача A_0 (нульове наближення з початковими та крайовими умовами вихідної задачі): Знайти обмежений в області $D = \{(t, x): t > 0, x \in (0, \infty)\}$ розв'язок системи рівнянь в частинних похідних:

$$\frac{\partial C_0}{\partial t} + \frac{\partial a_0}{\partial t} + v \frac{\partial C_0}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C_0}{\partial x^2}, \quad (1.8)$$

$$\frac{\partial a_0}{\partial t} = \beta(C_0 - \gamma a_0), \quad (1.9)$$

за початковими умовами

$$C_0(t, x)|_{t=0} = C_s, \quad a_0(t, x)|_{t=0} = a_s \quad (1.10)$$

та крайовими умовами

$$C_0(t, x)|_{x=0} = \omega_0, \quad \frac{\partial C_0}{\partial x} \Big|_{x=\infty} = 0. \quad (1.11)$$

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

$$\frac{\partial C_n}{\partial t} + \frac{\partial a_n}{\partial t} + v \frac{\partial C_n}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C_n}{\partial x^2} \quad (1.12)$$

$$\frac{\partial a_n}{\partial t} = \beta \left(C_n - \gamma a_n - \sum_{i=0}^{n-1} a_i \cdot a_{n-1-i} \right)$$

(1.13)

з нульовими початковими і крайовими умовами.

Задача A_0 є лінійною відносно нульового наближення a_0 , задача $A_n; n = \overline{1, \infty}$ є лінійною відносно n -го наближення a_1 і нелінійною відносно усіх попередніх $n-1$ наближень a_0, \dots, a_{n-1} . Рівняння (1.8), (1.9), (1.12), (1.13) одержані шляхом лінеаризації нелінійного диференціального рівняння кінетики адсорбції з допомогою асимптотичних сум (1.7), групуючи доданки у рівняннях та умовах лівих і правих частин вихідної крайової задачі при однакових степенях параметру ε .

Оскільки внаслідок фізики масопереносу:

а) функції $a(t, x)$ і $C(t, x)$ є неперервними разом із своїми похідними достатньо високого порядку на всій осі $t > 0$,

б) для $\forall t < 0$ $C(t, x) = a(t, x) = 0$;

в) $C(t, x)$ і $a(t, x)$ зростають не швидше показникової функції, тобто \exists такі постійні $M_c > 0$, $M_a > 0$, $S_c \leq 0$ і $S_a \leq 0$, що для $\forall \tau$

$$|C(t, x)| < M_c e^{S_c t}, \quad |a(t, x)| < M_a e^{S_a t},$$

(функції розподілів концентрацій C і a є обмеженими функціями, тому задачі A_0 і A_n природно розв'язувати з допомогою методу інтегрального перетворення Лапласа по змінній t [59])

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

то в зображеннях за Лапласом одержимо задачі A_0^* і A_n^* :

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

$$\frac{d^2 C_0^*}{dx^2} - v_1 \frac{dC_0^*}{dx} - q^2 C_0^* = -\mathcal{F}^*(p), \quad (1.14)$$

$$a_0^*(p, x) = \frac{\beta}{p + \gamma\beta} C^*(p, x) + \frac{a_n}{p + \gamma\beta}, \quad (1.15)$$

з крайовими умовами

$$C_0^* \Big|_{x=0} = \frac{C_{n0}}{p}, \quad \frac{dC_0^*}{dx} \Big|_{x=\infty} = 0. \quad (1.16)$$

Тут $v_1 = \frac{v}{D}$, $q^2(p) = \frac{p(p + \gamma\beta + \beta)}{D(p + \gamma\beta)}$, $\mathcal{F}^* = \frac{C_s}{D} + \frac{a_s}{D} \frac{\beta\gamma}{p + \gamma\beta}$

$$C_0^*(p, x) = \int_0^{\infty} C_0(\tau, x) e^{-p\tau} d\tau, \quad a_0^*(p, x) = \int_0^{\infty} a_0(\tau, x) d\tau.$$

Фундаментальну систему розв'язків крайової задачі (1.14)-(1.16) складають функції $e^{\left(\frac{v_1+z(p)}{2}\right)x}$, $e^{\left(\frac{v_1-z(p)}{2}\right)x}$, де $z(p) = \sqrt{\frac{1}{4}v_1^2 + q(p)^2}$, $\operatorname{Re} z > 0$. Зафіксувавши гілку $\operatorname{Re} z(p) > 0$, будемо методом функцій Коші [145]

$$C_0^*(p, x) = B e^{\left(\frac{v_1-z(p)}{2}\right)x} + \int_0^\infty \mathcal{E}^*(p, x, \xi) \cdot \mathcal{F}^*(p, \xi) d\xi, \quad (1.17)$$

де $\mathcal{E}^*(p, x, \xi)$ - функція Коші, яка знаходиться у вигляді

$$\mathcal{E}^*(p, x, \xi) = \begin{cases} \mathcal{E}^{-*} = D_1 e^{\left(\frac{v_1+z(p)}{2}\right)x} + E_1 e^{\left(\frac{v_1-z(p)}{2}\right)x}, & 0 < x < \xi < \infty, \\ \mathcal{E}^{+*} = E_2 e^{\left(\frac{v_1-z(p)}{2}\right)x}, & 0 < \xi < x < \infty, \end{cases}$$

задовольняючи умови $\begin{cases} \mathcal{E}^*(p, x, \xi)|_{x=\xi+0} - \mathcal{E}^*(p, x, \xi)|_{x=\xi-0} = 0, \\ \frac{d}{dx} \mathcal{E}^*(p, x, \xi)|_{x=\xi+0} - \frac{d}{dx} \mathcal{E}^*(p, x, \xi)|_{x=\xi-0} = -1 \end{cases}$ та ліву

однорідну крайову умову (1.16).

Безпосередньо перевіряється, що $\mathcal{E}^*(p, x, \xi)$ має вигляд:

$$\mathcal{E}^*(p, x, \xi) = \frac{1}{2z(p)} e^{\frac{1}{2}v_1(x-\xi)} \left(e^{-|x-\xi|z(p)} - e^{-(x-\xi)z(p)} \right). \quad (1.18)$$

В результаті безпосередніх обчислень розв'язок задачі A_0^* (1.19) зводиться до вигляду:

$$C_0^*(p, x) = \frac{\omega_0}{p} e^{\frac{v_1}{2}x} e^{-z(p)x} + \left[\frac{\gamma(C_s + a_s)}{1+\gamma} \frac{1}{p} + \frac{C_s - \gamma a_s}{1+\gamma} \frac{1}{p + \beta(1+\gamma)} \right] \cdot \left(1 - e^{\frac{v_1}{2}x} e^{-z(p)x} \right), \quad (1.19)$$

Визначимо функцію

$$G_0(t, x) = \frac{1}{2\pi_i} \int_{\sigma_0-i\infty}^{\sigma_0+i\infty} e^{-z(p)x} e^{pt} \frac{dp}{p} \equiv \frac{1}{2\pi_i} \int_{\sigma_0-i\infty}^{\sigma_0+i\infty} G^*(p, x) e^{pt} dp. \quad (1.20)$$

Особливими точками функції $G^*(p, x)$ є полюси першого порядку $p=0$ і точки

галуження $p = \infty$ та $p_{1,2} = -\frac{1}{2} \left[\gamma\beta + \beta + \frac{1}{4} \frac{v^2}{D} \pm \sqrt{\left(\gamma\beta + \beta + \frac{1}{4} \frac{v^2}{D} \right) - \lambda\beta \frac{v^2}{D}} \right] < 0$.

Це дозволяє нам у формулі (1.20) інтегрувати на прямій $R_{cp} = \sigma_0 > 0$ замінити на інтегрування по уявній осі ($\text{Re } p = 0$):

$$\begin{aligned} G_0(\tau, x) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G^*(i\eta, x) e^{i\eta\tau} d\eta = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \text{Re} [G^*(i\eta, x) e^{i\eta\tau}] d\eta + e^{\frac{1}{2D}x} = \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} e^{-\frac{x}{\sqrt{2}}q_1} \frac{\sin \left[\eta\tau - \frac{x}{\sqrt{2}}q_1(\eta)^2 \right]}{\eta} d\eta + e^{\frac{1}{2D}x} \end{aligned} \quad (1.21)$$

$$\begin{aligned} \text{Тут : } q_1 &= \sqrt{\sqrt{a^2 + \eta^2 b^2} + \bar{a}(\eta^2)}; & q_2 &= \sqrt{\sqrt{a^2 + \eta^2 b^2} - \bar{a}(\eta^2)}; \\ \bar{a} &= \frac{1}{4} \frac{v^2}{D^2} + \frac{\eta^2 \beta}{D(\eta^2 + \gamma^2 \beta^2)}; & b &= \frac{\eta(\eta^2 + \gamma \beta^2 + \gamma^2 \beta^2)^2}{D(\eta^2 + \gamma^2 \beta^2)}. \end{aligned}$$

Повертаючись у рівностях (1.19), (1.15) до оригіналів, маємо функції

$$\begin{aligned} C_0(\tau, x) &= \frac{\gamma(C_s + a_s)}{1 + \gamma} + \frac{C_s - \gamma a_s}{1 + \gamma} e^{-\tau\beta(1+\gamma)} + (\omega_0 - C_s) e^{\frac{1}{2}v_1x} G_0(\tau, x) + \\ &+ \beta(C_s - \gamma a_s) \int_0^{\tau} e^{-\beta(1+\gamma)(\tau-s)} \cdot G_0(s, x) ds \cdot e^{\frac{1}{2}v_1x} \\ a_0(\tau, x) &= a_n e^{-\gamma\beta\tau} + \beta \int_0^{\tau} e^{-\gamma\beta(\tau-s)} \cdot c_0(s, x) ds, \end{aligned} \quad (1.22)$$

що є розв'язком задачі A_0 .

Задача A_n^* ; $n = \overline{1, \infty}$: побудувати обмежений в області $D^* = \{x \in (0, \infty)\}$

розв'язок системи рівнянь в частинних похідних

$$\frac{d^2 C_n^*}{dx^2} - \frac{v}{D} \frac{dC_n^*}{dx} - \frac{p}{D} (C_n^* + a_n^*) = 0 \quad (1.23)$$

$$\beta C_n^* - (p + \gamma\beta) a_n^* = \beta \left(\sum_{i=0}^{n-1} a_i \cdot a_{n-1-i} \right)^* \quad (1.24)$$

за нульовими крайовими умовами.

Безпосередньо перевіряється, що розв'язком системи рівнянь (1.25) (1.25) є функції

$$C_n^*(p, x) = \frac{p\beta}{D(p + \gamma\beta)} \int_0^\infty \mathcal{E}^*(p, x, \xi) \left(\sum_{i=0}^{n-1} a_i \cdot a_{n-1-i} \right)^* (p, \xi) d\xi$$

$$a_n^*(p, x) = \frac{\beta}{p + \gamma\beta} C_n^*(p, x) - \frac{\beta}{p + \gamma\beta} \left(\sum_{i=0}^{n-1} a_i \cdot a_{n-1-i} \right)^* (p, x) \quad (1.25)$$

Обчислимо оригінал

$$\mathcal{E}(t, x, \xi) = L^{-1}[\mathcal{E}^*(p, x, \xi)] = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma_0 - i\infty}^{\sigma_0 + i\infty} \mathcal{E}^*(p, x, \xi) e^{pt} =$$

$$= e^{\frac{1}{2}v_1(x-\xi)} [G(t, |x-\xi|) - G(t, x+\xi)]$$

$$\text{де } G(t, x) = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty \frac{q_1 \cos\left(\eta t - \frac{x}{\sqrt{2}} q_2\right) + q_2 \sin\left(\eta t - \frac{x}{\sqrt{2}} q_2\right)}{\sqrt{a^2 + \eta^2 b^2}} e^{-\frac{x}{\sqrt{2}} q_1} d\eta$$

Повертаючись в рівностях (1.25) до оригіналів, отримуємо функції

$$C_n(t, x) = \frac{\beta}{D} \int_0^t \int_0^\infty [\mathcal{E}(t-s, x, \xi) - \gamma\beta \mathcal{E}_1(t-s, x, \xi)] \sum_{i=0}^{n-1} a_i(s, \xi) a_{n-1-i}(s, \xi) d\xi ds$$

$$a_n(t, x) = \beta \int_0^t e^{-\gamma\beta(t-s)} [C_n(s, x) - a_0^2(s, x)] ds, n = \overline{1, \infty} \quad (1.26)$$

які є розв'язком задачі $A_n; n = \overline{1, \infty}$. Тут $\mathcal{E}_1(t, x, \xi) = \int_0^t e^{-\gamma\beta(t-s)} \mathcal{E}(s, x, \xi) ds$.

Формули (1.22), (1.26) легко алгоритмічно і програмно реалізувати в технологічних розрахунках.

1.2. Методологія побудови методами інтегральних перетворень розв'язків крайових задач адсорбційного масопереносу в обмежених неоднорідних багатокомпонентних нанопористих середовищах

1.2.1. Неоднорідна модель переносу з системою n – інтерфейсних умов

Фізико-математична постановка крайової задачі. Розглядається нелінійний дифузійний масоперенос в обмеженому неоднорідному n -інтерфейсному по

координаті z нанопористому середовищі нанопористої структури, заповненому n тонкими шарами (мікропористих пластин) адсорбентів з різними фізико-хімічними характеристиками. Причому з метою інтенсифікації переносу забезпечується своєрідна по черговість двох суміжніх наночарів: одного з достить високою адсорбційною здатність шару, що забезпечується високим рівнем розгалуженості мікро і нанопор та іншого з дещо відносно нижчою адсорбційною здатністю. За рахунок вибору та організації такої неоднорідності вказаних наноструктур можна отримати цілу низку додаткових (кумулятивно-селективних) ефектів адсорбції [192, 193]. Математична модель такого переносу (молекулярного транспорту) з урахуванням нестаціонарності масообміну на масообмінних поверхнях (крайових поверхнях та інтерфейсних поверхнях $z = l_{k-1}, k = \overline{1, n}$) і фізичних припущень, поданих в [152, 192, 207, 249], може бути описана у вигляді такої нелінійної змішаної крайової задачі: побудувати

обмежений в області $D_n = \left\{ (t, z) : t > 0, z \in \bigcup_{k=1}^{n+1} (l_{k-1}, l_k), l_0 \geq 0, l_{n+1} < \infty \right\}$ розв'язок

системи диференціальних рівнянь в частинних похідних в матричній формі

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} C_1(t, z) \\ C_2(t, z) \\ \dots \\ C_{n+1}(t, z) \end{bmatrix} + \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} a_1(t, z) \\ a_2(t, z) \\ \dots \\ a_{n+1}(t, z) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \eta_1^2 C_1 \\ \eta_2^2 C_2 \\ \dots \\ \eta_{n+1}^2 C_{n+1} \end{bmatrix} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\begin{bmatrix} D_1 & 0 & 0 \\ 0 & D_2 & 0 \\ \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & D_{n+1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \dots \\ C_{n+1} \end{bmatrix} \right) + \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \\ \dots \\ f_{n+1} \end{bmatrix} \quad (1.27)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} a_1(t, z) \\ a_2(t, z) \\ \dots \\ a_{n+1}(t, z) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \beta_1 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_2 & 0 \\ \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \beta_{n+1} \end{bmatrix} \cdot \left(\begin{bmatrix} C_1(t, z) \\ C_2(t, z) \\ \dots \\ C_{n+1}(t, z) \end{bmatrix}_k - \left(\begin{bmatrix} \gamma_1 \cdot a_1(t, z) \\ \gamma_2 \cdot a_2(t, z) \\ \dots \\ \gamma_{n+1} \cdot a_{n+1}(t, z) \end{bmatrix} + \varepsilon \begin{bmatrix} a_1^2(t, z) \\ a_2^2(t, z) \\ \dots \\ a_{n+1}^2(t, z) \end{bmatrix} \right) \right) \quad (1.28)$$

за початковими умовами

$$C_k(t, z)|_{t=0} = C_{0_k}(z); \quad a_2(t, z)|_{t=0} = a_{0_k}(z) \quad (1.29)$$

крайовими умовами по геометричній змінній z :

$$\begin{aligned} [(\alpha_{11}^0 + \delta_{11}^0) \frac{\partial}{\partial t} + (\beta_{11}^0 + \gamma_{11}^0) \frac{\partial}{\partial z}] C_1(t, z)|_{z=l_0} &= \omega_0(t); \\ & \dots \\ [(\alpha_{22}^{n+1} + \delta_{22}^{n+1}) \frac{\partial}{\partial t} + (\beta_{22}^{n+1} + \gamma_{22}^{n+1}) \frac{\partial}{\partial z}] C_{n+1}(t, z)|_{z=l_{n+1}} &= \omega_{n+1}(t) \end{aligned} \quad (1.30)$$

та системою n - інтерфейсних умов третього роду по змінній z :

$$\left[\frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_{j1}^k + \frac{\partial}{\partial t} \delta_{j1}^k \right) + \frac{\partial}{\partial t} \gamma_{j1}^k \right] C_k(t, z) \Big|_{z=l_k} = \left[\frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha_{j2}^k + \frac{\partial}{\partial t} \delta_{j2}^k \right) + \frac{\partial}{\partial t} \gamma_{j2}^k \right] C_{k+1}(t, z) \Big|_{z=l_k} \quad k = \overline{1, n} \quad (1.31)$$

Тут C_k, a_k - концентрації адсорбтиву відповідно в рідинній фазі (міжчастинковий простір) та твердій фазі (в мікро - і нанопорах частинок) для k -го шару адсорбційного середовища $k = \overline{1, n+1}$. В загальному випадку коефіцієнти дифузії ϵ залежні від поточних концентрацій, $D_k(C_k) = \bar{D}_k(1 + \epsilon C_k(t, z))$, де \bar{D}_k - постійні складові коефіцієнтів дифузії в міжчастинковому просторі для k -го шару середовища $k = \overline{1, n+1}$, ϵ - малий параметр. Для лінеаризації моделі використовуються наведені раніше схеми лінеаризації шляхом розкладу за малим параметром [173, 127].

При побудові аналітичного розв'язку прямої неоднорідної початково-крайової задачі (1.27)-(1.31) інтерфесні умови записані і розглядались в узагальненому вигляді (1.31). Однак для практичних розрахунків, пов'язаних з моделюванням і подальшою ідентифікацією параметрів, вони легко трансформуються у до більш звичнішого вигляду

$$\left[C_k(t, z) - C_{k+1}(t, z) \right] \Big|_{z=l_k} = 0; \quad \frac{\partial}{\partial z} \left[C_k(t, z) - \frac{D_{k+1}}{D_k} C_{k+1}(t, z) \right] \Big|_{z=l_k} = 0 \quad k = \overline{1, n}. \quad (1.31_1)$$

1.3.2 Алгоритм побудови розв'язку лінеаризованої системи задач

Після здійснення процедури лінеаризації (1.28) матиме вигляд [173]

$$\frac{\partial a_k}{\partial t} = \beta_k (C_k - \gamma_k a_k), \quad k = \overline{1, n+1}, \quad (1.28_1)$$

а в якості коефіцієнтів дифузії D_k , $k = \overline{1, n+1}$ беруться їх лінійні компоненти, не залежні від поточних концентрацій..

Теорема 1.2.1: *(про існування та єдиність розв'язку)* Якщо використовується умова однозначної розв'язності крайової задачі та шукані і задані функції є оригіналами за Лапласом то розв'язок крайової задачі (1.27) (1.28₁), (1.29)-(1.31) існує і єдиний [92].

Доведення: В припущені, що шукані вектор – функції $C(t, z)$, $a(t, z)$ є оригіналами за Лапласом, застосуємо до крайової задачі (1.27) (1.28₁), (1.29)–(1.31) інтегральне перетворення Лапласа стосовно часової змінної t [59]. В результаті отримаємо крайову задачу: побудувати обмежений на множині

$$I_n = \left\{ z : z \in \bigcup_{k=1}^{n+1} (l_{k-1}, l_k), l_0 \geq 0, l_{n+1} < \infty \right\} \text{ розв'язок системи рівнянь}$$

$$\frac{d^2 C_k^*}{dz^2} - q_k^2(p) C_k^*(p, z) = -\mathcal{F}_k^*(p, z) \quad (1.32)$$

за крайовими умовами

$$[\bar{\alpha}_{11}^0 \frac{d}{dz} + \bar{\beta}_{11}^0] C_1^*(p, z) \Big|_{z=l_0} = \omega_{l_0}^*(p); [\bar{\alpha}_{22}^{n+1} \frac{d}{dz} + \bar{\beta}_{22}^{n+1}] C_{n+1}^*(p, z) \Big|_{z=l_{n+1}} = \omega_{l_{n+1}}^*(p); \quad (1.33)$$

та системою умов n -інтерфейсної взаємодії по координаті z :

$$\left[\left[(\bar{\alpha}_{j1}^k \frac{d}{dz} + \bar{\beta}_j^k) C_k^*(p, z) - (\bar{\alpha}_{j2}^k \frac{d}{dz} + \bar{\beta}_{j2}^k) C_{k+1}^*(p, z) \right] \right]_{z=l_k} = \omega_{jk}; k = \overline{1, n}; j = 1, 2. \quad (1.34)$$

Тут

$$\mathcal{F}_k^*(p, z) = \frac{1}{D_k} [f_k^*(p, z) + C_{o_k}(z) + \frac{\beta_k \gamma_k}{p + \beta_k \gamma_k} a_{o_k}(z)];$$

$$\omega_{l_0}^*(p) = \omega_{l_0}^*(p) + \left(\delta_{11}^0 \frac{d}{dz} + \gamma_{11}^0 \right) C_{o_1}(l_0) \equiv \omega_{l_0}^*(p) + \omega_{01};$$

$$\omega_{l_{n+1}}^*(p) = \omega_{l_{n+1}}^*(p) + \left(\delta_{22}^{n+1} \frac{d}{dz} + \gamma_{22}^{n+1} \right) C_{o_{n+1}}(l_{n+1}) \equiv \omega_{l_{n+1}}^*(p) + \omega_{n+1,1};$$

$$\omega_{jk} = \left[\left(\delta_{j1}^k \frac{d}{dz} + \gamma_{j1}^k \right) C_{o_k}(z) - \left(\delta_{j2}^k \frac{d}{dz} + \gamma_{j2}^k \right) C_{o_{k+1}}(z) \right] \Big|_{z=l_k};$$

$$q_k^2(p) = \frac{1}{D_k (p + \beta_k \gamma_k)} \left[p^2 + p(\beta_k (1 + \gamma_k) + \eta_k^2) + \beta_k \gamma_k \cdot \eta_k^2 \right];$$

$$\bar{\alpha}_{jm}^k = \alpha_{jm}^k + \delta_{jm}^k \cdot p; \bar{\beta}_{jm}^k = \beta_{jm}^k + \gamma_{jm}^k \cdot p; k = \overline{1, n}; j, m = \overline{1, 2}.$$

При цьому

$$a_k^*(p, z) = \frac{a_{o_k}(z)}{p + \beta_k \gamma_k} + \frac{\beta_k(z)}{p + \beta_k \gamma_k} C_k^*(p, z); k = \overline{1, n+1}. \quad (1.35)$$

Зафіксувавши гілку $\operatorname{Re} q_k(p) > 0$, розв'язок неоднорідної крайової задачі (1.32)-(1.34) побудуємо методом функцій Коші [145]

$$C_k^*(p, z) = A_k \cdot chq_k z + B_k \cdot shq_k z + \int_{l_{k-1}}^{l_k} \mathcal{E}_k^*(p, z, \xi) \mathcal{F}_k^*(p, \xi) d\xi; k = \overline{1, n+1};$$

(1.36)

де $\mathcal{E}_k^*(p, z, \xi), k = \overline{1, n+1}$ - функції Коші, що задовольняють умови:

$$\begin{cases} \mathcal{E}_k^*(p, z, \xi) \Big|_{z=\xi+0} - \mathcal{E}_k^*(p, z, \xi) \Big|_{z=\xi-0} = 0 \\ \frac{d}{dz} \mathcal{E}_k^*(p, z, \xi) \Big|_{z=\xi+0} - \frac{d}{dz} \mathcal{E}_k^*(p, z, \xi) \Big|_{z=\xi-0} = -1 \end{cases} \quad (1.37)$$

Функції Коші $\mathcal{E}_k^*(p, z, \xi), k = \overline{1, n+1}$ шукаємо у вигляді :

$$\mathcal{E}_k^*(p, z, \xi) = \begin{cases} \mathcal{E}_k^{-*} = D_{1_k} chq_k z + E_{1_k} shq_k z; l_{k-1} < z < \xi < l_k \\ \mathcal{E}_k^{+*} = D_{2_k} chq_k z + E_{2_k} shq_k z; l_{k-1} < \xi < z < l_k \end{cases},$$

(1.38)

що задовольняють ще додаткові однорідні умови для :

1) функції Коші $\mathcal{E}_1^*(p, z, \xi)$:

$$\left(\bar{\alpha}_{11}^0 \frac{d}{dz} + \bar{\beta}_{11}^0 \right) \mathcal{E}_1^{-*} \Big|_{z=l_0+0} = 0 \quad (\text{ліва крайова умова} - \text{на межі } z=l_0+0)$$

$$\left(\bar{\alpha}_{11}^1 \frac{d}{dz} + \bar{\beta}_{11}^1 \right) \mathcal{E}_1^{+*} \Big|_{z=l_1-0} = 0 \quad (\text{перша ліва умова } l\text{-го інтерфейсу} - \text{на межі } z=l_1-0) \quad (1.39)$$

2) функції Коші $\mathcal{E}_k^*(p, z, \xi), k = \overline{2, n}$:

$$\left(\bar{\alpha}_{12}^{k-1} \frac{d}{dz} + \bar{\beta}_{12}^{k-1} \right) \mathcal{E}_k^{-*} \Big|_{z=l_{k-1}+0} = 0 \quad (\text{перша права умова } k\text{-го інтерфейсу} - \text{на межі } z=l_{k-1}-0)$$

$$\left(\bar{\alpha}_{11}^k \frac{d}{dz} + \bar{\beta}_{11}^k \right) \mathcal{E}_k^{+*} \Big|_{z=l_k-0} = 0 \quad (\text{перша ліва умова } k\text{-го інтерфейсу} - \text{на межі } z=l_k-0) \quad (1.40)$$

3) функції Коші $\mathcal{E}_{n+1}^*(p, z, \xi)$:

$$\left(\bar{\alpha}_{12}^n \frac{d}{dz} + \bar{\beta}_{12}^n \right) \mathcal{E}_{n+1}^{-*} \Big|_{z=l_n+0} = 0 \quad (\text{перша права умова } n\text{-го інтерфейсу} - \text{на межі } z=l_n+0)$$

$$\left(\bar{\alpha}_{22}^{n+1} \frac{d}{dz} + \bar{\beta}_{22}^{n+1} \right) \mathcal{E}_{n+1}^* \Big|_{z=l_{n+1}-0} = 0 \quad (\text{перша права крайова умова} - \text{ на межі і } z=l_{n+1}-0) \quad (1.41)$$

Для визначення сталих $D_{1_1}, E_{1_1}, D_{2_1}, E_{2_1}$ функції Коші $\mathcal{E}_1^*(p, z, \xi)$ внаслідок її властивостей, визначеними умовами (1.39), (1.40) та (1.41), отримаємо алгебраїчну систему з чотирьох рівнянь :

$$(D_{2_1} - D_{1_1})chq_1\xi + (E_{2_1} - E_{1_1})shq_1\xi = 0;$$

$$(D_{2_1} - D_{1_1})shq_1\xi + (E_{2_1} - E_{1_1})chq_1\xi = -\frac{1}{q_1}.$$

$$D_{1_1} \cdot V_{11}^{01}(q_1 l_1) + E_{1_1} \cdot V_{11}^{02}(q_1 l_0) = 0;$$

$$D_{2_1} \cdot V_{11}^{11}(q_1 l_1) + E_{2_1} \cdot V_{11}^{12}(q_1 l_1) = 0.$$

Розв'язуючи її, отримуємо $(D_{2_1} - D_{1_1}) = \frac{1}{q_1} shq_1\xi; (E_{2_1} - E_{1_1}) = -\frac{1}{q_1} chq_1\xi$

$$D_{1_k} = -\frac{V_{11}^{02}(q_1 l_0)}{q_1 \cdot \Delta_{11}(q_1 l_0, q_1 l_1)} \Phi_{11}^1(q_1 l_1, q_1 \xi); \quad E_{1_k} = -\frac{V_{12}^{01}(q_1 l_0)}{q_1 \cdot \Delta_{11}(q_1 l_0, q_1 l_1)} \Phi_{11}^1(q_1 l_1, q_1 \xi).$$

Цим функція Коші $\mathcal{E}_1^*(p, z, \xi)$ визначена і внаслідок симетрії відносно діагоналі $z = \xi$ має таку структуру

$$\mathcal{E}_1^*(p, z, \xi) = -\frac{1}{q_1 \Delta_{11}(q_1 l_0, q_1 l_1)} \begin{cases} \Phi_{11}^0(q_1 l_0, q_1 z) \cdot \Phi_{11}^1(q_1 l_1, q_1 \xi), l_0 < z < \xi < l_1 \\ \Phi_{11}^0(q_1 l_0, q_1 \xi) \cdot \Phi_{11}^1(q_1 l_1, q_1 z), l_0 < \xi < z < l_1 \end{cases}. \quad (1.42)$$

Сталі $D_{1_k}, E_{1_k}, D_{2_k}, E_{2_k}$ функцій Коші $\mathcal{E}_k^*(p, z, \xi), k = \overline{1, n}$ визначаються з алгебраїчної системи рівнянь

$$(D_{2_k} - D_{1_k})chq_k\xi + (E_{2_k} - E_{1_k})shq_k\xi = 0;$$

$$(D_{2_k} - D_{1_k})shq_k\xi + (E_{2_k} - E_{1_k})chq_k\xi = -\frac{1}{q_k};$$

$$D_{1_k} \cdot V_{12}^{k-1,1}(q_k l_{k-1}) + E_{1_k} \cdot V_{12}^{k-1,2}(q_k l_{k-1}) = 0;$$

$$D_{2_k} \cdot V_{11}^{k1}(q_k l_k) + E_{2_k} \cdot V_{11}^{k2}(q_k l_k) = 0.$$

В результаті її розв'язання одержуємо

$$(D_{2_k} - D_{1_k}) = \frac{1}{q_k} shq_k \xi; (E_{2_k} - E_{1_k}) = -\frac{1}{q_k} chq_k \xi$$

$$D_{1_k} = -\frac{V_{12}^{k-1,2}(q_k l_{k-1})}{q_k \cdot \Delta_{11}(q_k l_{k-1}, q_k l_k)} \Phi_{11}^k(q_k l_k, q_k \xi); E_{1_k} = -\frac{V_{12}^{k-1,1}(q_k l_{k-1})}{q_k \cdot \Delta_{11}(q_k l_{k-1}, q_k l_k)} \Phi_{11}^k(q_k l_k, q_k \xi).$$

Цим функція Коші $\mathcal{E}_k^*(p, z, \xi); k = \overline{2, n}$ визначена і внаслідок симетрії відносно діагоналі $z = \xi$ має таку структуру

$$\mathcal{E}_k^*(p, z, \xi) = -\frac{1}{q_k \Delta_{11}(q_k l_{k-1}, q_k l_k)} \begin{cases} \Phi_{12}^{k-1}(q_k l_{k-1}, q_k z) \cdot \Phi_{11}^k(q_k l_k, q_k \xi), l_{k-1} < z < \xi < l_k \\ \Phi_{12}^{k-1}(q_k l_{k-1}, q_k \xi) \cdot \Phi_{11}^k(q_k l_k, q_k z), l_{k-1} < \xi < z < l_k \end{cases}. \quad (1.43)$$

$$\text{Тут } \Delta_{11}(q_k l_{k-1}, q_k l_k) = -\begin{vmatrix} V_{12}^{k-1,1}(q_k l_{k-1}) & -V_{12}^{k-1,2}(q_k l_{k-1}) \\ V_{11}^{k2}(q_k l_k) & V_{11}^{k2}(q_k l_k) \end{vmatrix} =$$

$$= V_{12}^{k-1,1}(q_k l_{k-1}) V_{11}^{k2}(q_k l_k) - V_{11}^{k1}(q_k l_k) V_{12}^{k-1,2}(q_k l_{k-1}); k = \overline{2, n};$$

$$\Delta_{1j}(q_1 l_0, q_1 l_1) = V_{12}^{01}(q_1 l_0) \cdot V_{j1}^{12}(q_1 l_1) - V_{12}^{02}(q_1 l_0) \cdot V_{j1}^{11}(q_1 l_1).$$

Для визначення сталих $D_{1_{n+1}}, E_{1_{n+1}}, D_{2_{n+1}}, E_{2_{n+1}}$ функції Коші $\mathcal{E}_{n+1}^*(p, z, \xi)$ внаслідок

її властивостей отримаємо алгебраїчну систему рівнянь [75]

$$(D_{2_{n+1}} - D_{1_{n+1}}) chq_{n+1} \xi + (E_{2_{n+1}} - E_{1_{n+1}}) shq_{n+1} \xi = 0;$$

$$(D_{2_{n+1}} - D_{1_{n+1}}) shq_{n+1} \xi + (E_{2_{n+1}} - E_{1_{n+1}}) chq_{n+1} \xi = -\frac{1}{q_{n+1}};$$

$$D_{1_{n+1}} \cdot V_{12}^{n,1}(q_{n+1} l_n) + E_{1_{n+1}} \cdot V_{12}^{n,2}(q_{n+1} l_n) = 0;$$

$$D_{2_{n+1}} \cdot V_{22}^{n+1,1}(q_{n+1} l_n) + E_{2_{n+1}} \cdot V_{22}^{n+1,2}(q_{n+1} l_n) = 0.$$

В результаті її розв'язання одержуємо

$$D_{2_{n+1}} = -\frac{V_{12}^{n,2}(q_{n+1} l_n)}{q_{n+1} \cdot \Delta_{12}(q_{n+1} l_n, q_{n+1} l_{n+1})} \Phi_{22}^{n+1}(q_{n+1} l_{n+1}, q_{n+1} \xi); E_{2_{n+1}} = -\frac{V_{12}^{n,1}(q_{n+1} l_n)}{q_{n+1} \cdot \Delta_{12}(q_{n+1} l_n, q_{n+1} l_{n+1})} \Phi_{22}^{n+1}(q_{n+1} l_{n+1}, q_{n+1} \xi).$$

Цим функція Коші $\mathcal{E}_{n+1}^*(p, z, \xi)$ визначена і внаслідок симетрії відносно діагоналі $z = \xi$ має таку структуру

$$\mathcal{E}_{n+1}^*(p, z, \xi) = -\frac{1}{q_{n+1} \cdot \Delta_{12}(q_{n+1} l_n, q_{n+1} l_{n+1})} \begin{cases} \Phi_{12}^n(q_{n+1} l_n, q_{n+1} z) \cdot \Phi_{22}^{n+1}(q_{n+1} l_{n+1}, q_{n+1} \xi), l_n < z < \xi < l_{n+1} \\ \Phi_{12}^n(q_{n+1} l_n, q_{n+1} \xi) \cdot \Phi_{22}^{n+1}(q_{n+1} l_{n+1}, q_{n+1} z), l_n < \xi < z < l_{n+1} \end{cases} \quad (1.44)$$

Тут $\Delta_{j2}(q_{n+1}l_n, q_{n+1}l_{n+1}) = V_{j2}^{n1}(q_{n+1}l_n)V_{22}^{n+1,2}(q_{n+1}l_{n+1}) - V_{j2}^{n2}(q_{n+1}l_n)V_{22}^{n+1,2}(q_{n+1}l_{n+1})$; $j = \overline{1,2}$

$$V_{ij}^{k1}(q_s l_k) = (\bar{\alpha}_{ij}^k \frac{d}{dz} + \bar{\beta}_{ij}^k) chq_s z \Big|_{z=l_k} = \bar{\alpha}_{ij}^k q_s shq_s l_k + \bar{\beta}_{ij}^k chq_s l_k$$

$$V_{ij}^{k2}(q_s l_k) = (\bar{\alpha}_{ij}^k \frac{d}{dz} + \bar{\beta}_{ij}^k) shq_s z \Big|_{z=l_k} = \bar{\alpha}_{ij}^k q_s chq_s l_k + \bar{\beta}_{ij}^k shq_s l_k$$

$$\Phi_{ij}^k(q_s l_k, q_s z) = V_{ij}^{k2}(q_s l_k) chq_s z - V_{ij}^{k1}(q_s l_k) shq_s z,$$

При відомих функціях Коші $\mathcal{E}_k^*(p, z, \xi)$ крайові умови на межах $z = l_0$, $z = l_{n+1}$ (1.32) та умови інтерфейсу (1.33) для визначення невідомих коефіцієнтів A_k, B_k ($k = \overline{1, n+1}$), що беруть участь у структурах (1.36) загального розв'язку крайової задачі (1.32)-(1.34), дають алгебраїчну систему із $(2n+2)$ – ох рівнянь

$$\left. \begin{aligned} & V_{11}^{01}(q_1 l_0) A_1 + V_{11}^{02}(q_1 l_0) B_1 = \omega_0^*(p) \\ & V_{11}^{11}(q_1 l_1) A_1 + V_{11}^{12}(q_1 l_1) B_1 - V_{12}^{11}(q_2 l_1) A_2 - V_{12}^{12}(q_2 l_1) B_2 = \omega_1 \\ & V_{21}^{11}(q_1 l_1) A_1 + V_{21}^{12}(q_1 l_1) B_1 - V_{22}^{11}(q_2 l_1) A_2 - V_{22}^{12}(q_2 l_1) B_2 = \omega_2 + G_1^* \\ & \text{-----} \\ & V_{11}^{k1}(q_k l_k) A_k + V_{11}^{k2}(q_k l_k) B_k - V_{12}^{k1}(q_{k+1} l_k) A_{k+1} - V_{12}^{k2}(q_{k+1} l_k) B_{k+1} = \omega_k \\ & V_{21}^{k1}(q_k l_k) A_k + V_{21}^{k2}(q_k l_k) B_k - V_{22}^{k1}(q_{k+1} l_k) A_{k+1} - V_{22}^{k2}(q_{k+1} l_k) B_{k+1} = \omega_{2_k} + G_k^* \\ & \text{-----} \\ & V_{11}^{n1}(q_n l_n) A_n + V_{11}^{n2}(q_n l_n) B_n - V_{12}^{n1}(q_{n+1} l_n) A_{n+1} - V_{12}^{n2}(q_{n+1} l_n) B_{n+1} = \omega_n \\ & V_{21}^{n1}(q_n l_n) A_n + V_{21}^{n2}(q_n l_n) B_n - V_{22}^{n1}(q_{n+1} l_n) A_{n+1} - V_{22}^{n2}(q_{n+1} l_n) B_{n+1} = \omega_{2_n} + G_n^* \\ & V_{22}^{n+1,1}(q_{n+1} l_{n+1}) A_{n+1} + V_{22}^{n+1,2}(q_{n+1} l_{n+1}) B_{n+1} = \omega_{l_{n+1}}^*(p) \end{aligned} \right\} \quad (1.45)$$

Тут під інтегральні вирази G_k^* мають вигляд:

$$G_k^* = c_{2_k} \int_{l_k}^{l_{k+1}} \frac{\Phi_{11}^{k+1}(q_{k+1} l_{k+1}, q_{k+1} \xi)}{\Delta_{11}(q_{k+1} l_k, q_{k+1} l_{k+1})} \mathcal{F}_{k+1}^*(p, \xi) d\xi - c_{1_k} \int_{l_{k-1}}^{l_k} \frac{\Phi_{12}^{k-1}(q_k l_{k-1}, q_k \xi)}{\Delta_{11}(q_k l_{k-1}, q_k l_k)} \mathcal{F}_k^*(p, \xi) d\xi,$$

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

$$G_n^* = c_{2_n} \int_{l_n}^{l_{n+1}} \frac{\Phi_{22}^{n+1}(q_{n+1} l_{n+1}, q_{n+1} \xi)}{\Delta_{12}(q_{n+1} l_n, q_{n+1} l_{n+1})} \mathcal{F}_{n+1}^*(p, \xi) d\xi - c_{1_n} \int_{l_{n-1}}^{l_n} \frac{\Phi_{12}^{n-1}(q_n l_{n-1}, q_n \xi)}{\Delta_{11}(q_n l_{n-1}, q_n l_n)} \mathcal{F}_n^*(p, \xi) d\xi,$$

$$c_{j_k} = \bar{\alpha}_{2_j}^k \cdot \bar{\beta}_{1_j}^k - \bar{\alpha}_{1_j}^k \cdot \bar{\beta}_{2_j}^k; k = \overline{1, n}; j = \overline{1, 2}.$$

Припускається, що виконана умова однозначної розв'язності крайової задачі (1.32)-(1.34), тобто що визначник алгебраїчної системи (1.45) є відмінний від нуля

$$\Delta^*(p) \equiv \Delta_{12}(q_{n+1}l_n, q_{n+1}l_{n+1})\Delta'_{1,2n} - \Delta_{11}(q_{n+1}l_n, q_{n+1}l_{n+1})\Delta_{1,2n} \neq 0. \quad (1.46)$$

У результаті однозначної розв'язності алгебраїчної системи (1.45), підстановки одержаних значень підстановки одержаних значень $A_k, B_k, D_{1_k}, D_{2_k}, E_{1_k}, E_{2_k}; k = \overline{1, n+1}$ в (1.36) після низки перетворень шляхом розкриття визначників $\Delta_{A_k}^* chq_k z + \Delta_{B_k}^* shq_k z, k = \overline{1, n+1}$ отримуємо аналітичні вирази для обчислення компонентів $C_k^*(p, z)$ вектор-функції $C^*(p, z)$ - розв'язку крайової задачі (1.32)-(1.34) [72, 75]

$$C_k^*(p, z) = \mathcal{W}_{l_0}^*(p, z) \cdot \omega_{l_0}^*(p) + \mathcal{W}_{l_{n+1}}^*(p, z) \cdot \omega_{l_{n+1}}^*(p) + \sum_{j=1}^n \left[\mathcal{R}_{1_{k,j}}^*(p, z) \cdot \omega_{1_j} + \mathcal{R}_{2_{k,j}}^*(p, z) \cdot \omega_{2_j} \right] + \sum_{j=1}^{n+1} \int_{l_{j-1}}^{l_j} \mathcal{H}_{k,j}^*(p, z, \xi) \cdot \mathcal{F}_j^*(p, \xi) d\xi; k = \overline{1, n+1} \quad (1.47)$$

Тут головні розв'язки крайової задачі (1.32)-(1.34) мають таку структуру:

вектор функцій впливу лівої крайової умови $\omega_{l_0}^*(p)$ на k – тий сегмент неоднорідного нанопористого середовища:

$$\mathcal{W}_{l_k}^*(p, z) = \begin{cases} \hat{O}_{11}^1(q_1 l_1, q_1 z) \cdot A_{1,2} - \hat{O}_{21}^1(q_1 l_1, q_1 z) \cdot A'_{1,2} & ; k = 1 \\ \frac{1}{\Delta^*(p)} \prod_{s=1}^{k-1} q_s c_{1_s} \left[\hat{O}_{11}^k(q_k l_k, q_k z) \cdot A_{1,2k} - \hat{O}_{21}^k(q_k l_k, q_k z) \cdot A'_{1,2k} \right] & ; k = \overline{1, n} \\ \frac{1}{\Delta^*(p)} \prod_{s=1}^n q_s c_{1_s} \cdot \hat{O}_{22}^{n+1}(q_{n+1} z, q_{n+1} l_{n+1}) & k = n+1 \end{cases} \quad (1.48)$$

вектор функцій впливу правої крайової умови $\omega_{l_{n+1}}^*(p)$ на k – тий сегмент середовища:

$$\mathcal{W}_{n+1k}^*(p, z) = \begin{cases} -\frac{1}{\Delta^*(p)} \prod_{s=1}^n q_{s+1} c_{2s} \Phi_{12}^0(q_1 l_0, q_1 z) & ; k=1 \\ \frac{1}{\Delta^*(p)} \prod_{s=k}^n q_{s+1} c_{2s} \left[\Phi_{22}^{k-1}(q_k l_{k-1}, q_k z) \cdot A_{1,2k} - \Phi_{12}^{k-1}(q_k l_{k-1}, q_k z) \cdot A'_{1,2k} \right] & ; k = \overline{1, n} \\ \frac{1}{\Delta^*(p)} \left[\Phi_{22}^n(q_{n+1} z, q_{n+1} l_{n+1}) \cdot A_{1,2n} - \Phi_{12}^n(q_{n+1} z, q_{n+1} l_{n+1}) \cdot A'_{1,2n} \right] & ; k = n+1 \end{cases} \quad (1.49)$$

матриця функцій впливу j -го джерела маси $\mathcal{F}_j^*(p, \xi)$ на k -тий сегмент неоднорідного нанопористого середовища $[\mathcal{H}_{k,j}^*(p, z, \xi)]$:

$$\mathcal{H}_{k,j}^*(p, z, \xi) = \begin{cases} \frac{\Phi_{12}^0(q_1 l_0, q_1 z)}{q_1 \Delta^*(p)} \left[\Phi_{21}^1(q_1 l_1, q_1 \xi) \cdot A'_{1,2} - \Phi_{11}^1(q_1 l_1, q_1 \xi) \cdot A_{1,2} \right] & ; j=1 \\ \frac{\prod_{s=1}^{j-1} q_s c_{2s}}{q_1 \Delta^*(p)} \Phi_{12}^0(q_1 l_0, q_1 z) \left[\Phi_{21}^j(q_j l_j, q_j \xi) A'_{1,2j} - \Phi_{11}^j(q_j l_j, q_j \xi) A_{1,2j} \right] & ; j = \overline{2, n} \\ -\frac{\prod_{s=1}^n q_s c_{2s}}{q_1 \Delta^*(p)} \Phi_{12}^0(q_1 l_0, q_1 z) \cdot \Phi_{22}^{n+1}(q_{n+1} \xi, q_{n+1} l_{n+1}) & ; j = n+1 \end{cases}$$

$$\mathcal{H}_{kj}^*(p, z, \xi) = \begin{cases} \frac{\Phi_{12}^0(q_1 l_0, q_1 \xi)}{q_1 \Delta^*(p)} \cdot \prod_{s=1}^{k-1} c_{1s} q_s \cdot \left[\Phi_{21}^k(q_k l_k, q_k z) \cdot A'_{1,2k} - \Phi_{11}^k(q_k l_k, q_k z) \cdot A_{1,2k} \right] & ; j=1 \\ \frac{\prod_{s=j}^{k-1} q_s c_{1s}}{q_j \Delta^*(p)} \left[\Phi_{11}^k(q_k l_k, q_k z) A_{1,2k} - \Phi_{21}^k(q_k l_k, q_k z) A'_{1,2k} \right] \cdot \left[\Phi_{22}^{j-1}(q_j l_j, q_j \xi) \cdot \Delta_{1,2j-2} - \Phi_{12}^{j-1}(q_j l_{j-1}, q_j \xi) \cdot \Delta'_{1,2j-2} \right] & ; j = \overline{2, k-1} \\ \frac{1}{q_k \cdot \Delta^*(p)} \left[\Phi_{22}^{k-1}(q_k l_{k-1}, q_k z) \cdot \Delta_{1,2k-2} - \Phi_{12}^{k-1}(q_k l_{k-1}, q_k z) \cdot \Delta'_{1,2k-2} \right] \cdot \left[\Phi_{11}^k(q_k l_k, q_k \xi) \cdot A_{1,2k} - \Phi_{21}^k(q_k l_k, q_k \xi) \cdot A'_{1,2k} \right] & ; j = k \\ \frac{\prod_{s=k}^{j-1} q_s c_{2s}}{q_k \cdot \Delta^*(p)} \left[\Phi_{12}^{k-1}(q_k l_{k-1}, q_k z) \cdot \Delta'_{1,2k-2} - \Phi_{22}^{k-1}(q_k l_{k-1}, q_k z) \cdot \Delta_{1,2k-2} \right] & ; j = \overline{k+1, n} \\ \left[\Phi_{21}^j(q_j l_j, q_j \xi) A'_{1,2j} - \Phi_{11}^j(q_j l_j, q_j \xi) A_{1,2j} \right]; k = \overline{2, n} & ; \\ -\frac{\prod_{s=k}^n q_{s+1} c_{2s}}{q_{n+1} \Delta^*(p)} \left[\Phi_{22}^{k-1}(q_k l_{k-1}, q_k z) \Delta_{1,2k-2} - \Phi_{12}^{k-1}(q_k l_{k-1}, q_k z) \Delta'_{1,2k-2} \right] \Phi_{22}^{n+1}(q_{n+1} \xi, q_{n+1} l_{n+1}) & ; j = n+1 \end{cases} \quad (1.50)$$

$$\mathcal{H}_{n+1,j}^*(p, z, \xi) = \frac{1}{\Delta^*(p)} \left\{ \begin{array}{ll} \frac{\prod_{s=1}^n c_{1_s} q}{q_1} \Phi_{12}^0(q_1 l_0, q_1 \xi) \cdot \Phi_{22}^{n+1}(q_{n+1} z, q_{n+1} l_{n+1}) & ; j=1 \\ \frac{\prod_{s=j}^n c_{1_s} q_s}{q_j} \Phi_{22}^{n+1}(q_{n+1} z, q_{n+1} l_{n+1}) \left[\Phi_{22}^{j-1}(q_j l_{j-1}, q_j \xi) \cdot \Delta_{1,2j-2} - \Phi_{12}^{j-1}(q_j l_{j-1}, q_j \xi) \cdot \Delta'_{1,2j-2} \right] & ; j = \overline{2, n} ; \\ \frac{1}{q_{n+1}} \Phi_{22}^{n+1}(q_{n+1} \xi, q_{n+1} l_{n+1}) \left[\Phi_{22}^n(q_{n+1} l_n, q_{n+1} z) \Delta_{1,2n} - \Phi_{12}^n(q_{n+1} l_n, q_{n+1} z) \Delta'_{1,2n} \right] & ; j = n+1 \end{array} \right.$$

Функції впливу неоднорідностей першої умови j – го інтерфейсу $\omega_{1_j}, j = \overline{1, n}$ на κ – тий сегмент неоднорідного нанопористого середовища $\mathcal{R}_{1_{k,j}}^*(p, z); k = \overline{1, n+1}; j = \overline{1, n}$:

$$\mathcal{R}_{1_j}^*(p, z) = -\frac{1}{\Delta^*(p)} \left\{ \begin{array}{ll} \Phi_{12}^0(q_1 l_0, q_1 z) A_{1, \overline{2}} & ; j=1 \\ \prod_{s=1}^{j-1} c_{2_s} q_{s+1} \Phi_{12}^0(q_1 l_0, q_1 z) \cdot A_{1, \overline{2j}} & ; j = \overline{2, n-1}; \\ -\prod_{s=1}^{n-1} c_{2_s} q_{s+1} \cdot \Phi_{12}^0(q_1 l_0, q_1 z) \cdot \Delta_{22}(q_{n+1} l_n, q_{n+1} l_{n+1}) & ; j = n \end{array} \right.$$

$$\mathcal{R}_{1_{kj}}^*(p, z) = -\frac{1}{\Delta^*(p)} \left\{ \begin{array}{ll} \Delta_{12}(q_1 l_0, q_1 l_1) \prod_{s=2}^{k-1} c_{1_s} q_s \left[\Phi_{11}^k(q_k l_k, q_k z) A_{1,2k} - \Phi_{21}^k(q_k l_k, q_k z) A'_{1,2k} \right] & ; j=1 \\ \Delta_{1,2j} \prod_{s=j+1}^{k-1} c_{1_s} q_s \left[\Phi_{11}^k(q_k l_k, q_k z) A_{1,2k} - \Phi_{21}^k(q_k l_k, q_k z) A'_{1,2k} \right] & ; j = \overline{2, k-1} \\ A_{1,2k} \left[\Phi_{12}^{k-1}(q_k l_{k-1}, q_k z) \Delta'_{1,2k-2} - \Phi_{22}^{k-1}(q_k l_{k-1}, q_k z) \Delta_{1,2k-2} \right] & ; j = k ; \\ A_{1,2j} \prod_{s=k}^{j-1} c_{2_s} q_{s+1} \left[\Phi_{12}^{k-1}(q_k l_k, q_k z) \Delta'_{1,2k-2} - \Phi_{22}^{k-1}(q_k l_k, q_k z) \Delta_{1,2k-2} \right] & ; j = \overline{k+1, n-1} \\ -\Delta_{22}(q_{n+1} l_n, q_{n+1} l_{n+1}) \prod_{s=k}^{n-1} c_{2_s} q_{s+1} \left[\Phi_{12}^{k-1}(q_k l_k, q_k z) \Delta'_{1,2k-2} - \Phi_{22}^{k-1}(q_k l_k, q_k z) \Delta_{1,2k-2} \right] & ; j = n \end{array} \right.$$

(1.51)

$$\mathcal{R}_{1_{n+1,j}}^*(p, z) = -\frac{1}{\Delta^*(p)} \begin{cases} \Delta_{12}(q_1 l_0, q_1 l_1) \prod_{s=2}^n c_{1_s} q_s \cdot \Phi_{22}^{n+1}(q_{n+1} z, q_{n+1} l_{n+1}) & ; j = 1 \\ \Delta'_{1,2j} \prod_{s=j+1}^n c_{1_s} q_s \cdot \Phi_{22}^{n+1}(q_{n+1} z, q_{n+1} l_{n+1}) & ; j = \overline{2, n-1}; \\ \Delta'_{1,2n} \cdot \Phi_{22}^{n+1}(q_{n+1} z, q_{n+1} l_{n+1}) & ; j = n \end{cases}$$

Функції впливу неоднорідностей другої умови j – го інтерфейсу $\omega_{2_j}, j = \overline{1, n}$

на κ – тий сегмент неоднорідного нанопористого середовища

$$\mathcal{R}_{2_{k,j}}^*(p, z); k = \overline{1, n+1}; j = \overline{1, n} :$$

$$\mathcal{R}_{2_{1j}}^*(p, z) = \frac{1}{\Delta^*(p)} \begin{cases} \Phi_{12}^0(q_1 l_0, q_1 z) A'_{1,2} & ; j = 1 \\ \prod_{s=1}^{j-1} c_{2_s} q_{s+1} \Phi_{12}^0(q_1 l_0, q_1 z) \cdot A'_{1,2j} & ; j = \overline{2, n-1}; \\ -\prod_{s=1}^{n-1} c_{2_s} q_{s+1} \cdot \Phi_{12}^0(q_1 l_0, q_1 z) \cdot \Delta_{12}(q_{n+1} l_n, q_{n+1} l_{n+1}) & ; j = n \end{cases}$$

$$\mathcal{R}_{2_{kj}}^*(p, z) = \frac{1}{\Delta^*(p)} \begin{cases} \Delta_{11}(q_1 l_0, q_1 l_1) \prod_{s=2}^{k-1} c_{1_s} q_s \left[\Phi_{11}^k(q_k l_k, q_k z) A'_{1,2k} - \Phi_{21}^k(q_k l_k, q_k z) A'_{1,2k} \right] & ; j = 1 \\ \Delta'_{1,2j} \prod_{s=j+1}^{k-1} c_{1_s} q_s \left[\Phi_{11}^k(q_k l_k, q_k z) A'_{1,2k} - \Phi_{21}^k(q_k l_k, q_k z) A'_{1,2k} \right] & ; j = \overline{2, k-1} \\ A'_{1,2k} \left[\Phi_{12}^{k-1}(q_k l_{k-1}, q_k z) \Delta'_{1,2k-2} - \Phi_{22}^{k-1}(q_k l_{k-1}, q_k z) \Delta_{1,2k-2} \right]; & ; j = k \quad ; \\ A'_{1,2j} \prod_{s=k}^{j-1} c_{2_s} q_{s+1} \left[\Phi_{12}^{k-1}(q_k l_k, q_k z) \Delta'_{1,2k-2} - \Phi_{22}^{k-1}(q_k l_k, q_k z) \Delta_{1,2k-2} \right] & ; j = \overline{k+1, n-1} \\ -\Delta_{12}(q_{n+1} l_n, q_{n+1} l_{n+1}) \prod_{s=k}^{n-1} c_{2_s} q_{s+1} \left[\Phi_{12}^{k-1}(q_k l_k, q_k z) \Delta'_{1,2k-2} - \Phi_{22}^{k-1}(q_k l_k, q_k z) \Delta_{1,2k-2} \right] & ; j = n \end{cases}$$

(1.52)

$$\mathcal{R}_{2_{n+1,j}}^*(p, z) = \frac{1}{\Delta^*(p)} \begin{cases} \Delta_{11}(q_1 l_0, q_1 l_0) \prod_{s=2}^n c_{1_s} q_s \cdot \Phi_{22}^{n+1}(q_{n+1} z, q_{n+1} l_{n+1}) & ; j = 1 \\ \Delta'_{1,2j} \prod_{s=j+1}^n c_{1_s} q_s \cdot \Phi_{22}^{n+1}(q_{n+1} z, q_{n+1} l_{n+1}) & ; j = \overline{2, n-1}. \\ \Delta'_{1,2n} \cdot \Phi_{22}^{n+1}(q_{n+1} z, q_{n+1} l_{n+1}) & ; j = n \end{cases}$$

Перехід до оригіналів. Особливими точками головних розв'язків крайової задачі (1.32) - (1.34) $W_{1_k}^*(p, z), W_{n+1_k}^*(p, z), \mathcal{R}_{1_{kj}}^*(p, z), \mathcal{R}_{2_{kj}}^*(p, z), \mathcal{H}_{k, k_1}^*(p, z, \xi)$ є точки галуження $p = \infty$ та $p_{1,2} = -\frac{1}{2} [S_1 \pm \sqrt{S_2}] < 0; S_1 = \beta_k(1 + \gamma_k) + \eta_k^2; S_2 = (\eta_k^2 - \beta_k \gamma_k)^2 + \beta_k [\beta_k(1 + 2\gamma_k) + 2\eta_k^2] > 0$.

Отже, при переході до оригіналів за Лапласом, згідно теореми Коші, інтеграл по контуру Бромвіча можна замінити інтегралом по уявній вісі [59, 177]

$$\begin{aligned} W_{1_k}(t, z) &= L^{-1} [W_{1_k}^*(p, z)] = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} W_{1_k}^*(p, z) e^{pt} dp = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} W_{1_k}^*(p, z) e^{pt} dp = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} W_{1_k}^*(is, z) e^{ist} ds = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \operatorname{Re} [W_{1_k}^*(is, z) e^{ist}] ds; \\ W_{n+1_k}(t, z) &= L^{-1} [W_{n+1_k}^*(p, z)] = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \operatorname{Re} [W_{n+1_k}^*(is, z) e^{ist}] ds; \end{aligned} \quad (1.53)$$

$$R_{1_{kj}}(t, z) = L^{-1} [\mathcal{R}_{1_{kj}}^*(p, z)] = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \operatorname{Re} [\mathcal{R}_{1_{kj}}^*(is, z) e^{ist}] ds, \quad t = \overline{1, 2};$$

$$\mathcal{H}_{k, k_1}(t, z, \xi) = L^{-1} [\mathcal{H}_{k, k_1}^*(p, z, \xi)] = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \operatorname{Re} [\mathcal{H}_{k, k_1}^*(is, z, \xi) e^{ist}] ds.$$

У результаті однозначної розв'язності алгебраїчної системи (1.45), з врахуванням одержаних головних розв'язків задачі (1.32)-(1.34) та формул (1.53), отримуємо єдиний розв'язок вихідної крайової задачі (1.27), (1.28₁), (1.29)-(1.31) [75]

$$\begin{aligned} C_k(t, z) &= \int_0^t W_{1_k}(t - \tau, z) \cdot \omega_1(\tau) d\tau + \int_0^t W_{n+1_k}(t - \tau, z) \cdot \omega_{n+1}(\tau) d\tau + \\ &+ \sum_{j=1}^n \int_0^t [\mathcal{R}_{1_{kj}}(t - \tau, z) \cdot \omega_{1_j}(\tau) + \mathcal{R}_{2_{kj}}(t - \tau, z) \cdot \omega_{2_j}(\tau)] d\tau + \\ &+ \int_0^t \sum_{k_1=1}^{n+1} \int_{l_{k_1-1}}^{l_{k_1}} \mathcal{H}_{k, k_1}(t - \tau; z, \xi) \cdot [f_{k_1}(\tau, \xi) + C_{0_{k_1}}(\xi) \cdot \delta_+(\tau)] d\xi d\tau + \\ &+ \int_0^t \sum_{k_1=1}^{n+1} \int_{l_{k_1-1}}^{l_{k_1}} \frac{\beta_{k_1} \gamma_{k_1}}{D_{z_{k_1}}} \mathcal{H}_{k, k_1}(t - \tau; z, \xi) \cdot e^{-\beta_{k_1} \gamma_{k_1} \tau} \cdot a_{0_{k_1}}(\xi) d\xi d\tau; \end{aligned} \quad (1.54)$$

$$a_k(t, z) = \beta_k \int_0^t e^{-\beta_k \gamma_k (t-\tau)} \cdot C_k(\tau, z) d\tau + e^{-\beta_k \gamma_k t} \cdot a_{0_k}(z). \quad (1.55)$$

Тут

$$\omega_1(t) = L[\omega_1^*(p)] = \omega_0(t) + (\delta_{11}^0 \frac{d}{dz} + \gamma_{11}^0) C_{0_1}(z) \Big|_{z=l_0} \cdot \delta_+(t);$$

$$\omega_{l_{n+1}}(t) = L[\omega_{l_{n+1}}^*(p)] = \omega_{n+1}(t) + (\delta_{22}^{n+1} \frac{d}{dz} + \gamma_{22}^{n+1}) C_{0_{n+1}}(z) \Big|_{z=l_0} \cdot \delta_+(t);$$

$$\omega_{mj} = \left[(\delta_{m1}^j \frac{d}{dz} + \gamma_{m1}^j) \cdot C_{0_j}(z) - (\delta_{m2}^j \frac{d}{dz} + \gamma_{m2}^j) C_{0_{j+1}}(z) \right] \Big|_{z=l_j} \cdot \delta_+(t); m = \overline{1, 2}; j = \overline{1, n},$$

$\Delta_{A_k}^* chq_k z + \Delta_{B_k}^* shq_k z, k = \overline{1, n}$ - визначники, утворені з головного визначника

системи $\Delta^*(p)$ заміною $2k$ -го стовпчика стовпчиком правої частини системи та

множенням $2k+1$ -го стовпчика на $chq_k z, shq_k z, k = \overline{1, n}$;

$A_{\overline{1, 2k}}$ - визначник, утворений з визначника системи $\Delta^*(p)$ шляхом викреслювання перших $2k$ рядків і стовпців (під номерами $\overline{1, 2k}, k = \overline{1, n}$);

$A'_{\overline{1, 2k}}$ - визначник, утворений з визначника системи $\Delta^*(p)$ шляхом викреслювання перших $2k+1$ рядків за виключенням $2k$ -го (під номерами $\overline{1, 2k-1, 2k+1}; k = \overline{1, n}$) і перших $2k$ стовпців (під номерами $\overline{1, 2k}, k = \overline{1, n}$);

$\Delta_{\overline{1, 2k}}$ - визначник, утворений з перших $2k$ рядків і стовпців (під номерами $\overline{1, 2k}, k = \overline{1, n}$) із визначника системи $\Delta^*(p)$;

$\Delta'_{\overline{1, 2k}}$ - визначник, утворений з перших $2k+1$ рядків за виключенням $2k$ -го (під номерами $\overline{1, 2k-1, 2k+1}; k = \overline{1, n}$) і перших $2k$ стовпців (під номерами $\overline{1, 2k}, k = \overline{1, n}$) із визначника системи.

1.3.3. Рекурсивні алгоритми обчислення визначника системи $\Delta^*(p)$ та визначників $\Delta_{\overline{1, 2k}}, \Delta'_{\overline{1, 2k}}, A_{\overline{1, 2k}}, A'_{\overline{1, 2k}}$, що беруть участь в обчисленні головних розв'язків системи

1) Рекурсивна процедура обчислення визначників $\Delta_{\overline{1, 2k}}, \Delta'_{\overline{1, 2k}}$.

Покладемо

$$\Delta_{\overline{1, 2}} = \begin{vmatrix} V_{12}^{01} & V_{11}^{11} \\ V_{12}^{02} & V_{11}^{12} \end{vmatrix} \equiv \Delta_{11}^1(q_1 l_0, q_1 l_1); \Delta'_{\overline{1, 2}} = \begin{vmatrix} V_{12}^{01} & V_{21}^{11} \\ V_{12}^{02} & V_{21}^{12} \end{vmatrix} \equiv \Delta_{21}^1(q_1 l_0, q_1 l_1). \quad (\text{Б.24})$$

Відповідно визначники $\Delta_{\overline{1,2k}}$ і $\Delta'_{\overline{1,2k}}$ визначаються

$$\begin{aligned} \Delta'_{\overline{1,2k}} &= \begin{vmatrix} -V_{22}^{k-1,1}(q_k l_{k-1}) & -V_{22}^{k-1,2}(q_k l_{k-1}) \\ V_{21}^{k1}(q_k l_k) & V_{21}^{k2}(q_k l_k) \end{vmatrix} \Delta_{\overline{1,2k-2}} - \begin{vmatrix} -V_{12}^{k-1,1}(q_k l_{k-1}) & -V_{12}^{k-1,2}(q_k l_{k-1}) \\ V_{21}^{k1}(q_k l_k) & -V_{21}^{k2}(q_k l_k) \end{vmatrix} \cdot \Delta'_{\overline{1,2k-2}} = \\ &= (V_{12}^{k-1,1} V_{21}^{k2} - V_{12}^{k-1,2} V_{21}^{k1}) \Delta'_{\overline{1,2k-2}} - (V_{22}^{k-1,1} V_{21}^{k2} - V_{22}^{k-1,2} V_{21}^{k1}) \Delta_{\overline{1,2k-2}}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\overline{1,2k}} &= \begin{vmatrix} -V_{22}^{k-1,1}(q_k l_{k-1}) & -V_{22}^{k-1,2}(q_k l_{k-1}) \\ V_{11}^{k1}(q_k l_k) & -V_{11}^{k2}(q_k l_k) \end{vmatrix} \cdot \Delta_{\overline{1,2k-2}} - \begin{vmatrix} -V_{12}^{k-1,1}(q_k l_{k-1}) & -V_{12}^{k-1,2}(q_k l_{k-1}) \\ V_{11}^{k1}(q_k l_k) & V_{11}^{k2}(q_k l_k) \end{vmatrix} \Delta'_{\overline{1,2k-2}} = \\ &= (V_{12}^{k-1,1} V_{11}^{k2} - V_{12}^{k-1,2} V_{11}^{k1}) \Delta'_{\overline{1,2k-2}} - (V_{22}^{k-1,1} V_{11}^{k2} - V_{22}^{k-1,2} V_{11}^{k1}) \Delta_{\overline{1,2k-2}}. \end{aligned}$$

або матимемо

$$\begin{aligned} \Delta_{\overline{1,2k}} &= \Delta_{11}^k(q_k l_{k-1}, q_k l_k) \Delta'_{\overline{1,2k-2}} - \Delta_{21}^k(q_k l_{k-1}, q_k l_k) \Delta_{\overline{1,2k-2}}; \\ \Delta'_{\overline{1,2k}} &= \Delta_{12}^k(q_k l_{k-1}, q_k l_k) \Delta'_{\overline{1,2k-2}} - \Delta_{22}^k(q_k l_{k-1}, q_k l_k) \Delta_{\overline{1,2k-2}}; k = \overline{2, n}. \end{aligned} \quad (\text{Б.25})$$

2) Схема алгоритму обчислення визначника системи (Б.18) $\Delta^*(p)$

Розклавши визначник системи по останньому ($2n+1$ - му) стовпчику, одержуємо:

$$\Delta^*(p) = (\overline{\alpha}_{22}^n q_{n+1} - \overline{\beta}_{22}^n) \Delta_{\overline{1,2n}} - (\overline{\alpha}_{12}^n q_{n+1} - \overline{\beta}_{12}^n) \Delta'_{\overline{1,2n}}, \quad (\text{Б.26})$$

де визначники $\Delta_{\overline{1,2n}}, \Delta'_{\overline{1,2n}}$ обчислюються за формулами (Б.25) при $k=n$

$$\begin{aligned} \text{Тут} \quad \Delta_{11}(q_k l_{k-1}, q_k l_k) &= V_{12}^{k-1,1} \cdot V_{11}^{k2} - V_{12}^{k-1,2} \cdot V_{11}^{k1}; \\ \Delta_{22}(q_k l_{k-1}, q_k l_k) &= V_{22}^{k-1,1} \cdot V_{21}^{k2} - V_{22}^{k-1,2} \cdot V_{21}^{k1}; \\ \Delta_{12}(q_k l_{k-1}, q_k l_k) &= V_{12}^{k-1,1} \cdot V_{21}^{k2} - V_{12}^{k-1,2} \cdot V_{21}^{k1}; \\ \Delta_{21}(q_k l_{k-1}, q_k l_k) &= V_{22}^{k-1,1} \cdot V_{11}^{k2} - V_{22}^{k-1,2} \cdot V_{11}^{k1}. \end{aligned}$$

3) Рекурсивна процедура обчислення визначників $A_{\overline{1,2j}}, A'_{\overline{1,2j}}$

Покладемо

$$A_{\overline{1,2n}} = \overline{\alpha}_{22}^n q_{n+1} - \overline{\beta}_{22}^n; A'_{\overline{1,2n}} = \overline{\alpha}_{12}^n q_{n+1} - \overline{\beta}_{12}^n; \quad (\text{Б.27})$$

Відповідно визначники $A_{\overline{1,2n-2}}, A'_{\overline{1,2n-2}}$ матимуть вигляд:

$$A_{\overline{1,2n-2}} = \begin{vmatrix} -V_{22}^{n-1,1}(q_n l_{n-1}) & -V_{22}^{n-1,2}(q_n l_{n-1}) \\ V_{11}^{n,1}(q_n l_n) & V_{11}^{n,2}(q_n l_n) \end{vmatrix} \cdot (\overline{\alpha}_{22}^n q_{n+1} - \overline{\beta}_{22}^n) - \begin{vmatrix} -V_{12}^{n-1,1}(q_n l_{n-1}) & -V_{12}^{n-1,2}(q_n l_{n-1}) \\ V_{21}^{n,1}(q_n l_n) & V_{21}^{n,2}(q_n l_n) \end{vmatrix} \cdot (\overline{\alpha}_{12}^n q_{n+1} - \overline{\beta}_{12}^n);$$

$$A'_{\overline{1,2n-2}} = \begin{vmatrix} -V_{12}^{n-1,1}(q_n l_{n-1}) & -V_{12}^{n-1,2}(q_n l_{n-1}) \\ V_{11}^{n,1}(q_n l_n) & V_{11}^{n,2}(q_n l_n) \end{vmatrix} \cdot (\overline{\alpha}_{22} q_{n+1} - \overline{\beta}_{22}^n) - \begin{vmatrix} -V_{12}^{n-1,1}(q_n l_{n-1}) & -V_{12}^{n-1,2}(q_n l_{n-1}) \\ V_{21}^{n,1}(q_n l_n) & V_{21}^{n,2}(q_n l_n) \end{vmatrix} \cdot (\overline{\alpha}_{12} q_{n+1} - \overline{\beta}_{12}^n);$$

Визначники $A_{\overline{1,2k}}$, $A'_{\overline{1,2k}}$ відповідно визначаються :

$$A_{\overline{1,2k}} = \begin{vmatrix} -V_{22}^{k+1,1}(q_{k+2} l_{k+1}) & -V_{22}^{k+1,2}(q_{k+2} l_{k+1}) \\ V_{11}^{k+2,1}(q_{k+2} l_{k+2}) & V_{11}^{k+2,2}(q_{k+2} l_{k+2}) \end{vmatrix} A_{\overline{1,2k+2}} - \begin{vmatrix} -V_{22}^{k+1,1}(q_{k+2} l_{k+1}) & -V_{22}^{k+1,2}(q_{k+2} l_{k+1}) \\ V_{21}^{k+2,1}(q_{k+2} l_{k+2}) & -V_{21}^{k+2,2}(q_{k+2} l_{k+2}) \end{vmatrix} \cdot A'_{\overline{1,2k+2}};$$

$$A'_{\overline{1,2k}} = \begin{vmatrix} -V_{12}^{k+1,1}(q_{k+2} l_{k+1}) & -V_{12}^{k+1,2}(q_{k+2} l_{k+1}) \\ V_{11}^{k+2,1}(q_{k+2} l_{k+2}) & V_{11}^{k+2,2}(q_{k+2} l_{k+2}) \end{vmatrix} A_{\overline{1,2k+2}} - \begin{vmatrix} -V_{12}^{k+1,1}(q_{k+2} l_{k+1}) & -V_{12}^{k+1,2}(q_{k+2} l_{k+1}) \\ V_{21}^{k+2,1}(q_{k+2} l_{k+2}) & -V_{21}^{k+2,2}(q_{k+2} l_{k+2}) \end{vmatrix} \cdot A'_{\overline{1,2k+2}};$$

або матимемо

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

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

Однією з практичних задач щодо використання запропонованої методики є створення на основі нанотехнологій новітніх зразків адсорбційно-фільтраційної техніки та і каталізаторів різних застосувань шляхом вище згаданого способу агрегації тонких шарів нанопористих сорбентів, організації на їх основі різного типу неоднорідних наномультікомполімерів різної конструкції з метою отримання нових комулятивно-селективних ефектів адсорбції та підвищення сорбційної здатності в цілому [192, 207]. Вперше такі ефекти встановлені Ж. Фрессардом і Д. Кане в ході експериментальних досліджень, що проводились у Вищій Школі Індустріальних Фізики і Хімії Парижу (ESPCI Paris Tech) та Університеті А. Пуанкаре Нансі 1 за участю авторів (рис. 3.4). [217, 218].

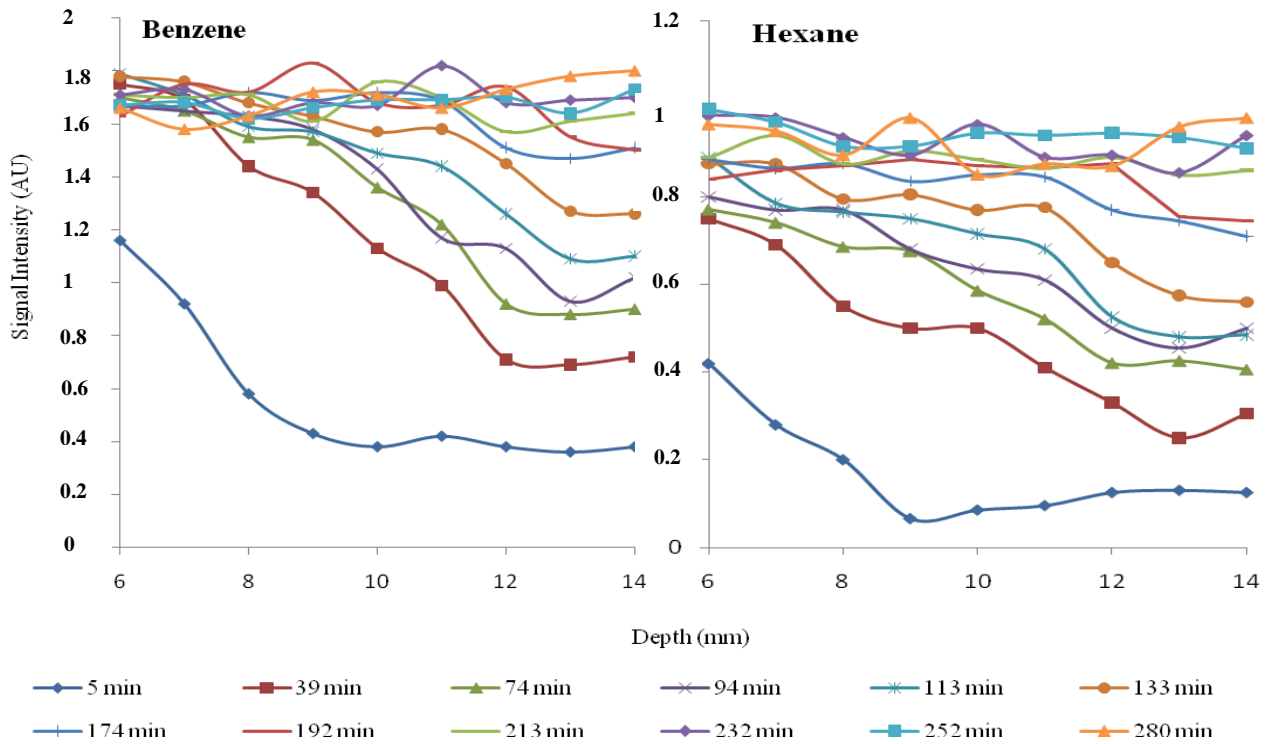


Рис. 1.1. Криві адсорбції бензолу і гексану в нанопористому мультикомпоненті в залежності від координати товщини

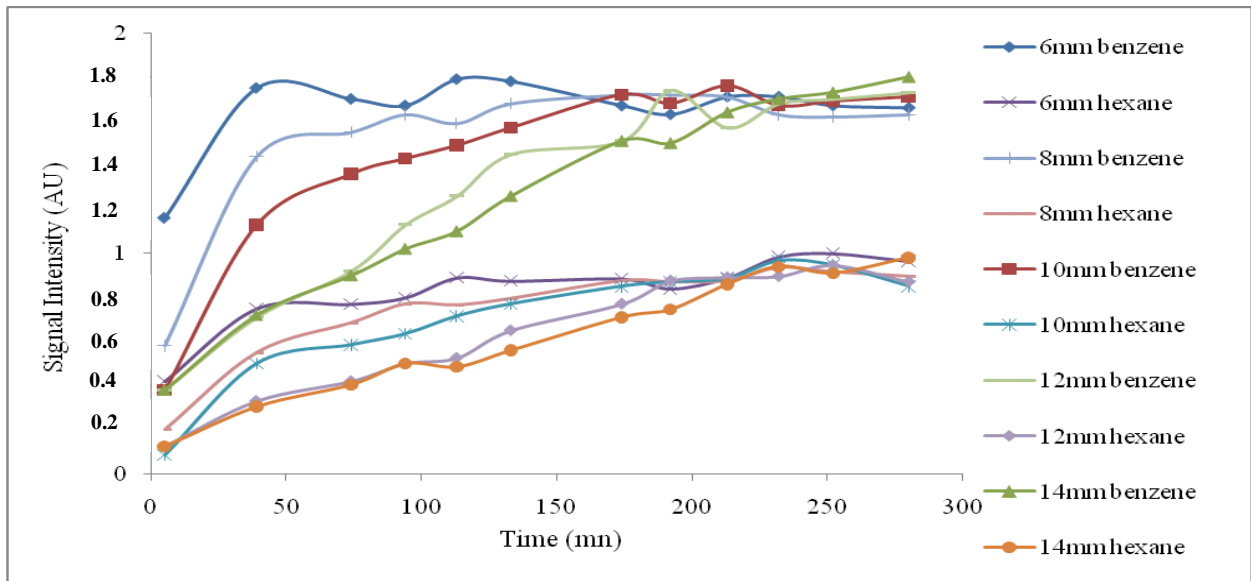


Рис. 1.2. Криві адсорбції бензолу і гексану на залежності від часу для кожного шару нанопористого мультикомполімеру

Як видно з рис. 3.4, подані криві адсорбції бензолу і гексану мають неоднорідно-коливний характер, що підтверджує вплив перетоків мас «мікропори- макропори» на інтерфейсних межах між тонкими нанопористими шарами. Інша діаграма (рис. 3.5) демонструє вплив швидкості зміни концентрації в часі для кожної із розглянутих адсорбованих компонент на кожному тонкому шарі нанопористого мультикомпозиту. Тому розгляд наведених моделей з врахуванням особливостей різних типів конструкцій нанопористих мультикомпозицій з позиції агрегування тонких нанопористих шарів декартового і циліндричного типів актуальним і має важливу практичну значимість. Поряд з розглядом основних моделей та методів моделювання цих важливих класів задач щодо визначення концентраційних полів в розглядуваних нанопористих мультикомпозитах, були розглянуті окремі питання ідентифікації їх параметрів (п.1.4) з використанням результатів, викладених у [].

1.4. Методологія побудови розв'язків крайових задач масопереносу в напівобмежених n-складових неоднорідних нанопористих середовищах

Розглядається інший тип дифузійно-адсорбційного масо переносу - в напівобмеженому неоднорідному нанопористому мультикомпозиті, утвореного шляхом агрегації $n+1$ тонких нанопористих адсорбційних шарів, загальна схема формування яких описана в п.1.2. Математична модель такого переносу з урахуванням нестационарності масообміну на масообмінних поверхнях (крайових поверхнях і поверхнях контакту $z = l_{k-1}, k = \overline{1, n+1}$) та фізичних припущень, поданих в працях [151, 192, 206, 249], може бути описана у вигляді такої змішаної крайової задачі: побудувати обмежений в області $D_n = \left\{ (t, z) : t > 0, z \in \bigcup_{k=1}^{n+1} (l_{k-1}, l_k), l_0 \geq 0, l_{n+1} = \infty \right\}$ розв'язок системи диференціальних рівнянь в частинних похідних [74]

$$\frac{\partial C_k(t, z)}{\partial t} + \frac{\partial a_k(t, z)}{\partial t} + \eta_k^2 C_k = D_k \frac{\partial^2 C_k}{\partial z^2} + f_k(t, z) \quad (1.56)$$

$$\frac{\partial a_k}{\partial t} = \beta_k (C_k - \gamma_k a_k) \quad (1.57)$$

за початковими умовами

$$C_k(t, z)_{t=0} = C_{0_k}(z); a_k(t, z)_{t=0} = a_{0_k}(z); \quad (1.58)$$

крайовими умовами та системою умов інтерфейсу по координаті z :

$$\left[(\alpha_{12}^0 + \delta_{12}^0 \frac{\partial}{\partial t}) \frac{\partial}{\partial z} + (\beta_{12}^0 + \gamma_{12}^0 \frac{\partial}{\partial t}) \right] C_1(t, z) \Big|_{z=l_0} = \omega_0(t); \frac{\partial C_{n+1}(t, z)}{\partial t} \Big|_{z=\infty} = 0; \quad (1.59)$$

$$\left[\left[(\alpha_{j1}^k + \delta_{j1}^k \frac{\partial}{\partial t}) \frac{\partial}{\partial z} + (\beta_{j1}^k + \gamma_{j1}^k \frac{\partial}{\partial t}) \right] C_k(t, z) - \left[(\alpha_{j2}^k + \delta_{j2}^k \frac{\partial}{\partial t}) \frac{\partial}{\partial z} + (\beta_{j2}^k + \gamma_{j2}^k \frac{\partial}{\partial t}) \right] C_{k+1}(t, z) \right] \Big|_{z=l_k} = 0; \quad (1.60)$$

$$k = \overline{1, n}; j = \overline{1, 2}.$$

Тут C_k, a_k - концентрації адсорбтиву відповідно в міжчастинковому просторі та мікро - і нанопорах частинок для k -го шару неоднорідного нанопористого середовища $k = \overline{1, n+1}$.

Теорема 1.3.1 (про розв'язність): Якщо виконується умова однозначної розв'язності змішаної крайової задачі і задані та шукані функції є оригіналами за Лапласом то розв'язок змішаної крайової задачі (1.56)-(1.60) існує і єдиний та визначається формулами (1.61) (1.62) [74]:

$$\begin{aligned} C_k(t, z) = & \int_0^t W_{l_k}(t - \tau, z) \cdot \omega_1(\tau) d\tau + \sum_{j=1}^n \int_0^t \left[\mathcal{R}_{1kj}(t - \tau, z) \cdot \omega_{1j}(\tau) + \mathcal{R}_{2kj}(t - \tau, z) \cdot \omega_{2j}(\tau) \right] d\tau + \\ & + \int_0^t \sum_{k_1=1}^{n+1} \int_{l_{k_1-1}}^{l_{k_1}} \mathcal{H}_{k, k_1}(t - \tau; z, \xi) \cdot \left[f_{k_1}(\tau, \xi) + C_{0_{k_1}}(\xi) \cdot \delta_+(\tau) \right] d\xi d\tau + \\ & + \int_0^t \sum_{k_1=1}^{n+1} \int_{l_{k_1-1}}^{l_{k_1}} \frac{\beta_{k_1} \gamma_{k_1}}{D_{z_{k_1}}} \mathcal{H}_{k, k_1}(t - \tau; z, \xi) e^{-\beta_{k_1} \gamma_{k_1} \tau} \cdot a_{0_{k_1}}(\xi) d\xi d\tau; \end{aligned} \quad (1.61)$$

$$a_k(t, z) = \beta_k \int_0^t e^{-\beta_k \gamma_k (t-\tau)} \cdot C_k(\tau, z) d\tau + e^{-\beta_k \gamma_k t} \cdot a_{0_k}(z). \quad (1.62)$$

$$\text{Тут } \omega_1(t) = L[\omega_1^*(p)] = \omega_0(t) + (\delta_{11}^0 \frac{d}{dz} + \gamma_{11}^0) C_{0_1}(z) \Big|_{z=l_0} \cdot \delta_+(t);$$

$$\omega_{mj} = \left[(\delta_{m1}^j \frac{d}{dz} + \gamma_{m1}^j) \cdot C_{0_j}(z) - (\delta_{m2}^j \frac{d}{dz} + \gamma_{m2}^j) C_{0_{j+1}}(z) \right] \Big|_{z=l_j} \cdot \delta_+(t); m = \overline{1, 2}; j = \overline{1, n}.$$

Доведення теореми, включаючи метод побудови аналітичного розв'язку моделі, подано в Додатку В. Рекурентні процедури обчислення визначника системи $\Delta^*(p)$ та визначників $\Delta_{1,2k}, \Delta'_{1,2k}, A_{1,2k}, A'_{1,2k}$ та алгоритми побудови функцій впливу $\mathcal{H}_{kj}^*(p, z, \xi); k, j = \overline{1, n}$ розглянуті в [74].

1.4.1. Математична модель та методологія побудови розв'язку задачі конвективно-дифузійного масопереносу для неоднорідних n-складових нанопористих середовищ

Математичний опис задачі. Розглядається конвективно-дифузійний масоперенос в порах неоднорідного n - інтерфейсного симетричного і обмеженого по координаті z нанопористого середовища, сформованого за схемою в п. 1.2. Математична модель такого переносу з урахуванням викладених вище фізичних припущень описується у виді наступної крайової задачі: побудувати

обмежений в області $D_n = \left\{ (t, z) : t > 0, z \in \bigcup_{k=1}^{n+1} (l_{k-1}, l_k), l_0 = 0, l_{n+1} \leq \infty \right\}$ розв'язок

системи диференціальних рівнянь в частинних похідних [92]

$$\frac{\partial C_k(t, z)}{\partial t} + \frac{\partial a_k(t, z)}{\partial t} + v_k \frac{\partial C_k}{\partial z} + \eta_k^2 C_k = D_k \frac{\partial^2 C_k}{\partial z^2} + f_k(t, z), \quad (1.65)$$

$$\frac{\partial a_k}{\partial t} = \beta_k (C_k - \gamma_k a_k), \quad (1.66)$$

що задовольняє початковим

$$C_k(t, z)_{t=0} = C_{0_k}(z); \quad a_k(t, z)_{t=0} = a_{0_k}(z) \quad (1.67)$$

крайовим умовам

$$\frac{\partial}{\partial z} C_1(t, z)|_{z=0} = 0 \text{ (умова симетрії); } [\alpha_{22}^{n+1} \frac{\partial}{\partial z} + \beta_{22}^{n+1}] C_{n+1}(t, z)|_{z=l_{n+1}} = \omega_{l_{n+1}}(t) \quad (1.68)$$

та системі n - інтерфейсних умов по координаті z

$$\left[[\alpha_{j1}^k \frac{\partial}{\partial z} + \beta_{j1}^k] C_k(t, z) - [\alpha_{j2}^k \frac{\partial}{\partial z} + \beta_{j2}^k] C_{k+1}(t, z) \right]_{z=l_k} = 0, \quad (1.69)$$

$$k = \overline{1, n}, \quad j = \overline{1, 2}.$$

Тут C_k , a_k – концентрації адсорбтиву відповідно в макро- та мікропорах для k -го шару нанопористого мультикомпохиту $k = \overline{1, n+1}$.

Інтерфесні умови (1.69), записані узагальненому вигляді, легко трансформуються у до більш звичнішого вигляду (1.31’).

Теорема 1.1.1 (про розв’язність крайової задачі): Якщо справджується умова необмеженої розв’язності крайової задачі (умова Шапіро - Лопатинського) і задані функції є оригіналами за Лапласом і задовольняють умови Гельдера з показником α по z ($0 < \alpha \leq 1$):

$$|f(z) - f(y)| \leq |z - y|^\alpha \cdot C; C < \infty,$$

то розв’язок крайової задачі (1.110)-(1.114i) існує і єдиний і визначається формулами (1.110)-(1.111) [92]:

$$\begin{aligned} a_k(t, z) = & e^{-\frac{v_k}{2D_k} z} \left(\int_0^t [W_{0k}(t-\tau, z) \cdot \omega_0 \cdot \delta_+(\tau) + W_{n+1k}(t-\tau, z) \cdot \omega_{l_{n+1}}(t)] d\tau + \right. \\ & + \sum_{j=1}^n \int_0^t [\mathcal{R}_{1kj}(t-\tau, z) \cdot \omega_{1j}(\tau) + \mathcal{R}_{2kj}(t-\tau, z) \cdot \omega_{2j}(\tau)] d\tau + \\ & + \int_0^t \sum_{k_1=1}^{n+1} \int_{l_{k_1-1}}^{l_{k_1}} \frac{1}{D_{z_{k_1}}} \mathcal{H}_{k, k_1}(t-\tau; z, \xi) \cdot a_{0_{k_1}}(\xi) d\xi d\tau + \\ & + \int_0^t \sum_{k_1=1}^{n+1} \int_{l_{k_1-1}}^{l_{k_1}} \frac{\beta_{k_1} \gamma_{k_1}}{D_{z_{k_1}}} \mathcal{H}_{k, k_1}(t-\tau; z, \xi) e^{-\beta_{k_1} \cdot \gamma_{k_1} \cdot \tau} \cdot \\ & \cdot \left[\beta_{k_1} [f_{k_1}(\tau, \xi) + C_{0_{k_1}}(\xi) \cdot \delta_+(\tau)] + \left(\beta_k (1 - \gamma_k) + \eta_k^2 + v_k \frac{d}{\xi} - D_k \frac{d^2}{d\xi^2} \right) a_{0_k}(\xi) \delta_+(\tau) \right] d\xi d\tau; \end{aligned} \quad (1.70)$$

$$\begin{aligned}
C_k(t, z) &= \frac{1}{\beta_k} L^{-1} \left[(p + \beta_k \gamma_k) a_k^*(p, z) - a_{0_k}(z) \right] = \\
&= \gamma_k \cdot a_k(t, z) + \frac{1}{\beta_k} L^{-1} \left[(p \cdot a_k^*(p, z) - a_{0_k}(z)) \right] = \left(\gamma_k + \frac{\partial}{\partial t} a_k(t, z) \right). \quad (1.71)
\end{aligned}$$

$$\omega_0 = \frac{1}{\beta_1} \frac{d}{dz} a_{0_1}(0); \omega_{n+1}^*(p) \equiv e^{-\frac{\nu_{n+1} l_{n+1}}{2D_{n+1}}} \left(\omega_{n+1}^*(p) + \frac{1}{\beta_{n+1}} \left[\alpha_{22}^{n+1} \frac{d}{dz} + \beta_{22}^{n+1} \right] a_{0_{n+1}}(z) \Big|_{z=l_{n+1}} \right) \equiv \omega_{l_{n+1}}^*(p) + \omega_{n+1,1}.$$

Результати п. 1.1-1.3 узагальнені також на аналогічний клас задач для неоднорідних циліндричних багатокомпонентних нанопористих середовищ, визначеними низкою практичних областей застосувань і опубліковані в [98, 99, 101, 104, 107-110, 119]. Зокрема, в [98] розглянута математична модель адсорбційного масопереносу в неоднорідному обмеженому циліндричному n - інтерфейсному по координаті r нанопористому середовищі з урахуванням викладених вище припущень [152, 192, 207, 249] у вигляді такої змішаної крайової задачі в області $D_n = \left\{ (t, r) : t > 0, r \in \bigcup_{j=1}^{n+1} (R_{j-1}, R_j), 0 < R_0 < R_{n+1} < \infty \right\}$ для

системи диференціальних рівнянь в частинних похідних

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} C_k(t, r) + \frac{\partial}{\partial t} a_k(t, r) + \eta_k^2 C_k &= B_{\nu \alpha_k} [D_k C_k(t, r)] + f_k(t, r), \\
\frac{\partial}{\partial t} a_k(t, z) &= \beta_2 (C_k(t, z) - \gamma_k a_k(t, z)), \quad k = \overline{1, n+1} \quad (1.11)
\end{aligned}$$

за початковими умовами (1.2), крайовими умовами та системою n - інтерфейсних умов (умов спряження) по координаті r типу (1.3), (1.4).

Тут $B_{\nu \alpha_k} = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r} (2\alpha_k + 1) \frac{d}{dr} - (\nu_k^2 - \alpha_k^2) r^{-2}$ - диференціальний оператор Бесселя для n - інтерфейсного середовища [72].

1.4.2. Загальна постановка задачі ідентифікації параметрів багатокомпонентних розподілених систем

Для отримання практичних результатів щодо розв'язання задач ідентифікації широке застосування знайшли градієнтні методи, запропоновані О.М. Аліфановим [1, 2, 163]. Цей підхід розвинутий і узагальнений Дейнекою В.С. та Сергієнком І.В. та на широкий клас задач ідентифікації різноманітних їх параметрів [29, 140, 252]. На основі розробленої ними теорії оптимального управління для широкої множини класів багатокомпонентних розподілених систем отримані явні вирази градієнтів функціоналів-нев'язок, що використовуються для ефективною реалізації градієнтних методів ідентифікації параметрів систем та зовнішніх впливів [140].

Нехай u і f є шукані (причинні) і спостережні (наслідкові) характеристики моделі масопереносу і трактуються як елементи метричних просторів U і F . Нехай заданий оператор A , що діє із U в F та встановлює причинні зв'язки між шуканими характеристиками моделі та вхідними даними

$$Au = f, \quad (1.21)$$

де область визначення оператора $\in D_A \subseteq U$, область значень - $Q_A = A D_A \subseteq F$.

Задача (1.21) вважається коректно поставленою, якщо її розв'язок задовольняє вимоги (умови Адамара) [2, 140]:

- a. існує для довільного $f \in Q_A = F$ (умова розв'язності);
- b. єдиний в U (умова однозначності);
- c. неперервно залежить від f .

Враховуючи той факт, що для успішного аналізу досліджуваних процесів як правило не вистачає достовірних фізичних даних складових багатокомпонентних середовищ та параметрів зовнішніх впливів тощо, отримати коректну постановку задачі (1.21) в загальному випадку є неможливим.

Застосування на основі теорії оптимального управління станом складних багатокомпонентних розподілених систем (СБРС) градієнтних методів дає можливість регуляризації поставленої задачі ідентифікації шляхом отримання явних виразів для градієнтів функціоналів-нев'язок. Для визначення $(q+1)$ -го

наближення u_{q+1} параметра, що відновлюється, $u \in U$ реалізують ітераційну градієнтну процедуру

$$u_{q+1} = u_q - b_q p_q, \quad q = 0, 1, \dots, q^*, \quad (1.22)$$

де для визначення напрямку спуску p_q і коефіцієнта b_q необхідно знати градієнт J_{u_q} функціонала-нев'язки шуканого розв'язку від його слідів, отриманих

емпіричним шляхом $J(u) = \frac{1}{2} \|Av - \bar{f}\|_F^2$, визначений в точці

$$v = u_q, \quad A_i v = A_i v \Big|_{i=1}^N,$$

де

$$A_i v = y(v) \Big|_{g_i} - \text{слід на } g_i \text{ стану системи } y = y(v),$$

$\bar{f} = \bar{f}_i \Big|_{i=1}^N$ – вектор даних натурних експериментальних спостережень на поверхнях g_i , $i = \overline{1, N}$.

1.5. Числове моделювання, ідентифікація параметрів та аналіз адсорбційного масопереносу в нанопористих мультикомполітах

Одержані в п. 1.2-1.4 аналітичні розв'язки запропонованих моделей адсорбційного масопереносу в нанопористих мультикомполітах використовувались при моделюванні концентраційних полів та ідентифікації параметрів внутрішньої кінетики- коефіцієнтів дифузії та констант адсорбції.

Процедура моделювання. Чисельне моделювання ґрунтується на спеціально розробленому в системі Microsoft Visual C++ програмному забезпеченні, що дозволяє виконувати:

- комплекс досліджень по встановленню адекватності математичної моделі фізичній системі, використовуючи аналітичний розв'язок (1.54), (1.55) і результати експериментальних досліджень;

- чисельний аналіз і графічне моделювання концентраційних полів, профілів градієнтів і швидкостей зміни концентрацій маси, що дифундує, і інших важливих фізичних параметрів в мікро- і нанопорах макропорах для кожного тонкого шару досліджуваного нанопористого мультикомполіту.

- оцінювати вплив різних режимних і конструктивних чинників на кінетику масопереносу, умови рівноваги та ін.

При цьому розв'язувались наступні задачі:

1) ідентифікація внутрішньо кінетичних параметрів - внутрішньокінетичних параметричних комплексів вигляду - добутку коефіцієнта масообміну і константи адсорбції $\beta_k \gamma_k$ та коефіцієнтів дифузії для кожного k -го шару неоднорідного нанопористого нанопористого мультикомпозиту згідно експериментальних розподілів концентрацій адсорбованої маси в мікро- і макропорах і відповідного аналітичного розв'язку задачі для розробки процедур перевірки математичної моделі на адекватність і подальшого моделювання концентраційних і градієнтних полів;

2) моделювання профілів концентрацій (пряма задача), їх градієнтів і швидкостей в макропорах $C_k(t, z)$, $\frac{\partial}{\partial z} C_k(t, z)$, $\frac{\partial}{\partial t} C_k(t, z)$ та мікро- і нанопорах: $a_k(t, z)$, $\frac{\partial}{\partial z} a_k(t, z)$, $\frac{\partial}{\partial t} a_k(t, z)$ для кожного k -го шару з використанням ідентифікованих значень кінетичних комплексів $\beta_k \gamma_k$, $k = \overline{1, n}$ як функцій від часу t).

Ідентифікація кінетичних комплексів $\beta_k \gamma_k$, $k = \overline{1, n+1}$. Слідуючи [29, 140, 252] з використанням результатів функціональної ідентифікації р.2. [33], отримані наступні аналітичні вирази градієнту функціоналу для шуканих причинних характеристик - складових константи адсорбції та коефіцієнта дифузії та відповідно $\beta_k \gamma_k, D_k, :$

$$\nabla J_{D_k}(t) = \int_{l_{k-1}}^{l_k} \phi_k(t, z) \frac{\partial^2}{\partial z^2} C_k(t, z) dz, \nabla J_{\beta_k \gamma_k}(t) = \int_{l_{k-1}}^{l_k} \beta_k \psi_k(t, z) a_k(t, z) dz, k = \overline{1, n+1}, \quad (1.112)$$

де $a_k(t, z)$, $C_k(t, z)$ і $\psi_k(t, z)$, $\phi_k(t, z)$ - визначались як розв'язки прямої і спряженої задач [38, 29].

Пряма початково-крайова задача функціональної ідентифікації. Вважаючи, що константи адсорбції γ_k та коефіцієнти дифузії D_k задачі (1.27) —

(1.31) є невідомими і що відомі сліди розв'язку для кожного тонкого k -го, $k = \overline{1, n+1}$ нанопористого сегмента неоднорідного адсорбційного середовища

$$C_k(t, z)|_{\chi_k} = f_k(t, z)|_{\chi_k}, \quad a_k(t, z)|_{\chi_k} = g_k(t, z), \quad \chi_k \subset \Omega_k, \quad k = \overline{1, n+1}, \quad (1.72)$$

одержана на основі неоднорідної початково-крайової задачі моделювання адсорбційного переносу (1.27)-(1.31) задача у вигляді системи початково-крайових задач для послідовних тонких адсорбційних нанопористих шарів (1.27)-(1.29) з крайовими умовами першого роду

$$C_k(t, z)|_{l_{k-1}} = C_{l_{k-1}}, \quad C_k(t, z)|_{l_k} = C_{l_k}, \quad k = \overline{1, n+1}, \quad (1.30_1)$$

що полягає в знаходженні функцій $\beta\gamma_k \in D, D_k \in D, ,$ де $D = \left\{ v(t, z): v|_{\Omega_{kT}} \in C(\Omega_{kT}), v > 0, k = \overline{1, n+1} \right\}.$

Вибір функціонала-нев'язки. Слідуючи [29, 140, 252], функціонал-нев'язка відхилення розв'язку від його слідів на поверхнях χ_m має вигляд

$$J(D_k, \beta\gamma_k) = \frac{1}{2} \int_0^T \left(\|C_k(t, z, D_k, \beta\gamma_k) - f_k\|_{L_2(\chi_k)}^2 + \|a_m(t, z, D_k, \beta\gamma_k) - g_k\|_{L_2(\chi_k)}^2 \right) dt, \quad (1.73)$$

де $\|\varphi\|_{L_2(\chi_k)}^2 = \int_{\chi_k} \varphi^2 d\chi$ - квадрат норми.

Відновлення параметрів. В якості експериментальних даних для визначення профілів внутрішньо кінетичних комплексів $\beta\gamma_k, k = \overline{1, n}$ використовувалися експериментальні криві адсорбції бензолу (C_6H_6) в порах нанопористого цеоліт-мультикомполімеру, що включає 15 тонких нанопористих шарів (рис. 1.3) [217].

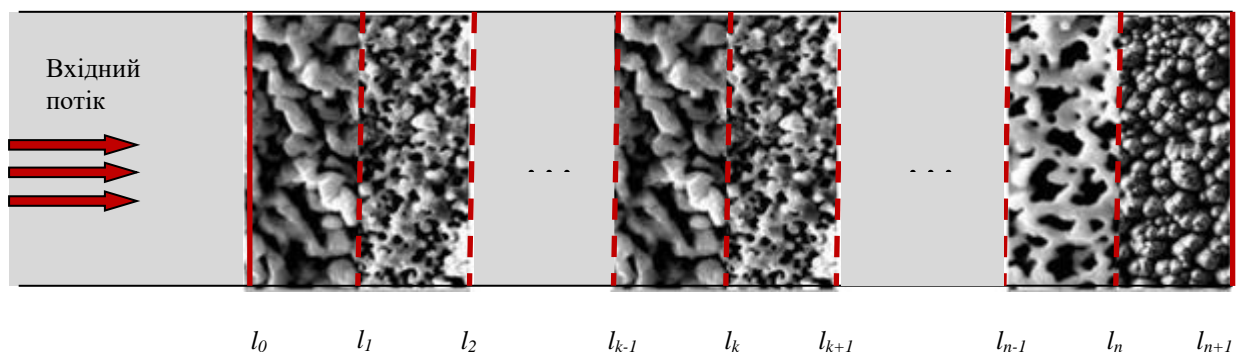


Рис. 1.3. Схематизація масопереносу в неоднорідному багатокомпонентному нанопористому середовищі

При розв'язуванні даної задачі не проводилось відновлення окремо параметрів β_k і $\gamma_k, k = \overline{1, n}$, а тільки, їх інтегральних складових – внутрішньо кінетичних комплексів $\beta_k \gamma_k, k = \overline{1, n}$, що пов'язано із специфікою програми даних експериментальних досліджень [217, 218]. За відновленими профілями $\beta_k \gamma_k$, приймаючи значення β_k однаковими для всіх сегментів, визначались значення $\gamma_k, k = \overline{1, n}$. Експериментальні дані, використані в якості слідів розв'язку, отримані і обговорені за участю автора в лабораторії Фізики і механіки неоднорідної середовища (LPMMH UPMC CNRS) Університету П'єра і Марії КЮРІ (Paris 6, Франція) [192, 207, 217] (рис. 1.4). На рис. 1.4. представлено 7 концентраційних профілів C_6H_6 від часу t для семи різних положень координати товщини z неоднорідного каталітичного нанопористого ложа. Причому положення $z=1mm$ відповідає першому сектору ложа, $z=3mm$ відповідає третьому і так далі. Як видно з рис. 1.4, експериментальні криві адсорбції характеризують яскраво виражену неоднорідність дифузії і молекулярного транспорту C_6H_6 в мікропорах для різних сегментів неоднорідного нанопористого середовища. Як аналітичний модельний розподіл концентрацій адсорбтива в мікропорах використовувалося отриманий аналітичний розв'язок моделі $a_k(t, z)$ згідно (1.110).

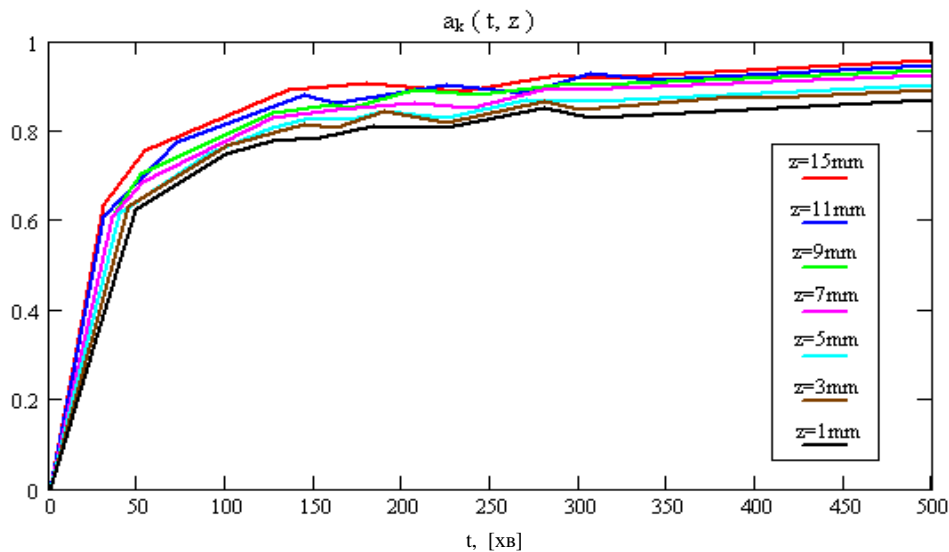


Рис. 1.4. Експериментальні розподіли концентрацій C_6H_6 в порах від часу t для нанопористого цеоліт мультикомполиту з 15 тонких нанопористих шарів

В результаті реалізації описаної вище процедури ідентифікації отримані профілі приведених кінетичних комплексів $\beta_k \gamma_k, k = \overline{1, n}$ як функції від часу t (рис. 1.5). У цьому також полягає перший етап перевірки математичної моделі на адекватність фізичній системі.

Як видно з рис. 1.5, всі три профілі поданих кінетичних комплексів $\beta_k \gamma_k; k = 1, 7, 15$ мають різний вигляд, кривизну і швидкість зміни. Відповідно для часу адсорбції $t=40 \text{ min}$ комплекс $\beta_{15} \gamma_{15}$ досягає найбільшого значення 0.20, комплекс $\beta_7 \gamma_7$ - 0.13, комплекс - $\beta_1 \gamma_1$ 0.10.

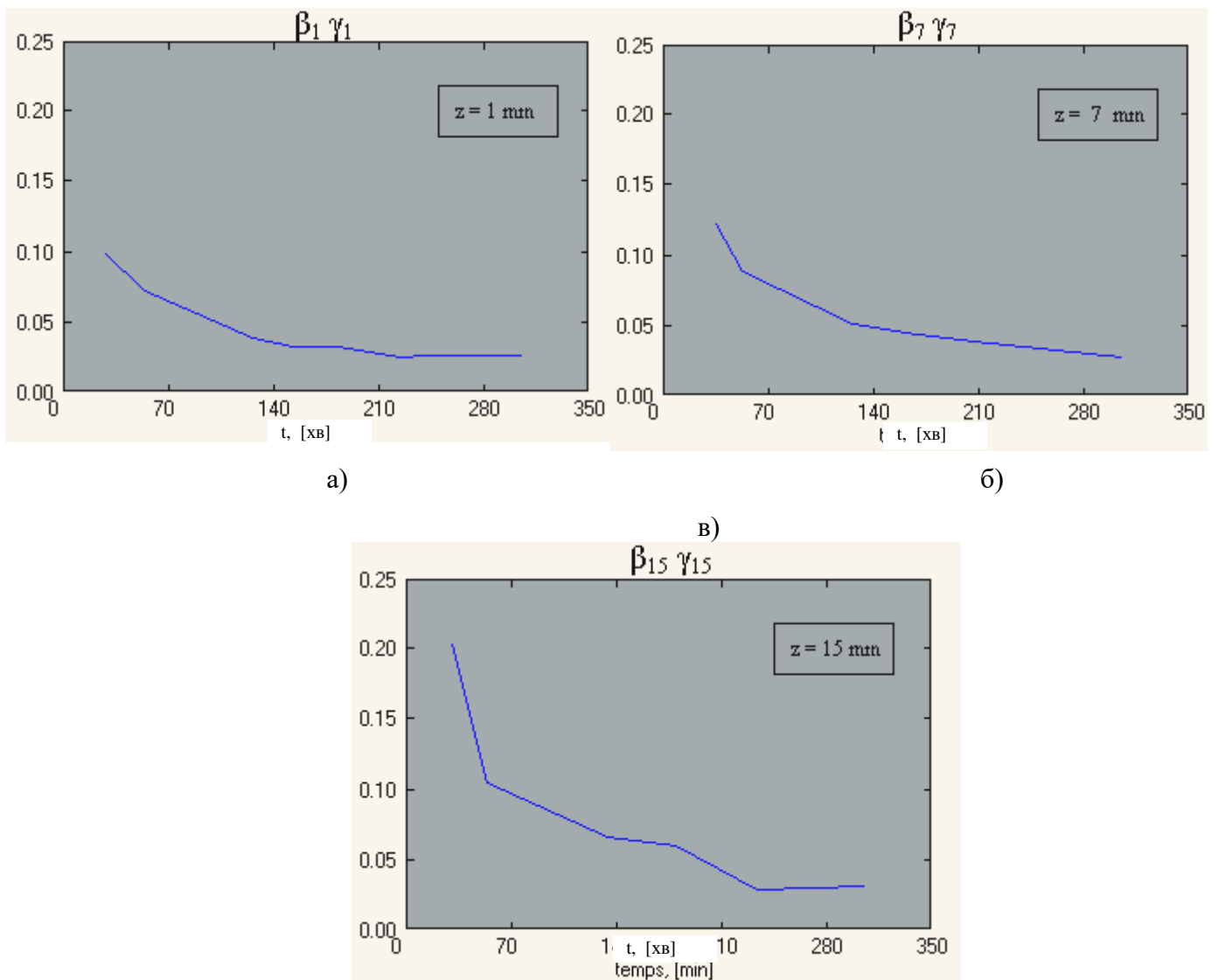
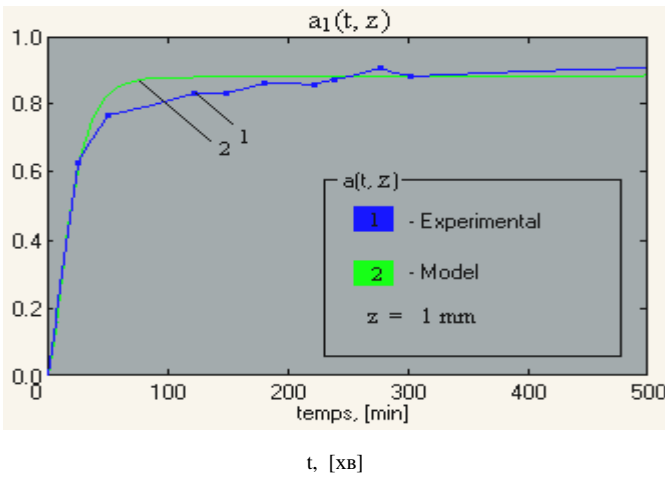


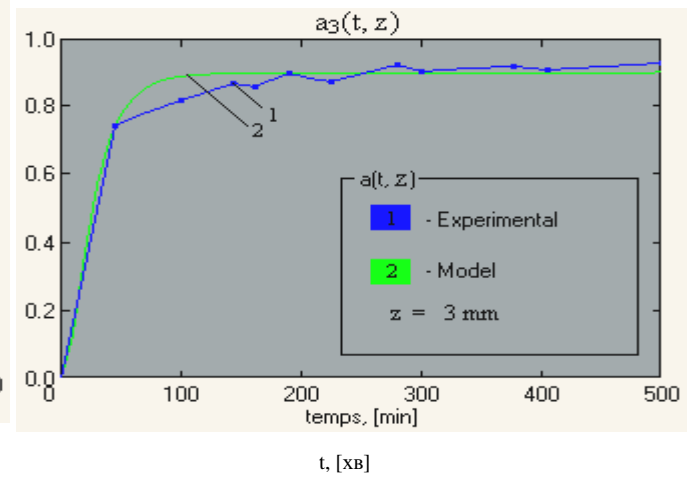
Рис.1.5 - Профілі кінетичних комплексів $\beta_k \gamma_k; k = 1, 7, 15$ від часу t для різних значень координати товщини z неоднорідного каталітичного ложа: а) $z=1 \text{ mm}$ - 1-й сектор; б) $z=7 \text{ mm}$ - 7-й сектор; в) $z=15 \text{ mm}$ - 15-й сектор

Компоненти виразів для обчислення градієнта функціоналу нев'язки, що є розв'язками прямої і спряженої задач, визначались як аналітичним способом так і з використанням різницевої схеми Кранка-Ніколсона (спряжена задача) [38, 139, 140].

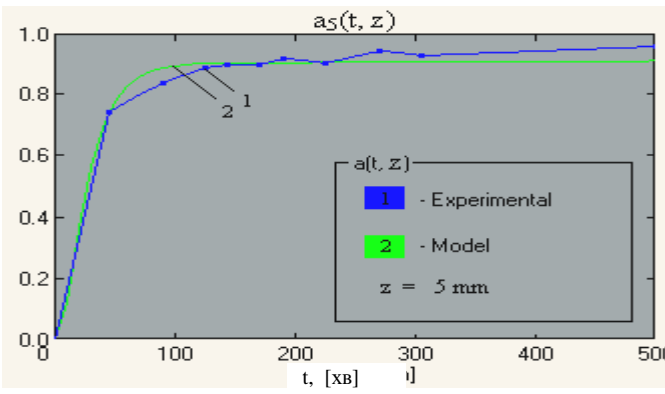
Моделювання концентраційних профілів. Використовуючи ідентифіковані профілі приведених кінетичних комплексів $\beta_k \gamma_k$, $k = 1, 7, 15$ (рис. 1.5), що характеризують різні швидкості дифузії і молекулярного транспорту C_6H_6 в різних тонких наношарах досліджуваного нанопористого мультикомпозиту, обчислюємо модельні концентраційні профілі в мікропорах $a_k(t, z)$ згідно (1.110) і в макропорах $C_k(t, z)$ згідно (1.111) та інші вищезгадані розподіли, що є похідними від них [92]. Криві, подані на рис. 3.6 демонструють порівняльний аналіз модельних і експериментальних розподілів концентрацій, що дифундує в мікропорах C_6H_6 для k -го тонкого шару (сегменту) мультикомпозиту, де $k \in \{1, 3, 5, 7, 9, 11, 15\}$. Це також можна розглядати як другий етап перевірки математичної моделі на адекватність. Як видно, зі всіх наведених вище графіків, модельні розподіли (криві типу 2 – *Model*), завдяки відновленим параметрам з використанням аналітичного розв'язку вихідної моделі (1.110), досить добре узгоджуються зі своїми експериментальними розподілами (криві типу 1 – *Experimental*). Величина відносної похибки при цьому не перевищує 5% для останніх трьох секторів і 3-3,5% для решти секторів неоднорідного каталітичного середовища. Це забезпечує якість моделі з позиції її опису фізичної системи, достатньо високий ступінь адекватності, точність і високий рівень технології моделювання в цілому.



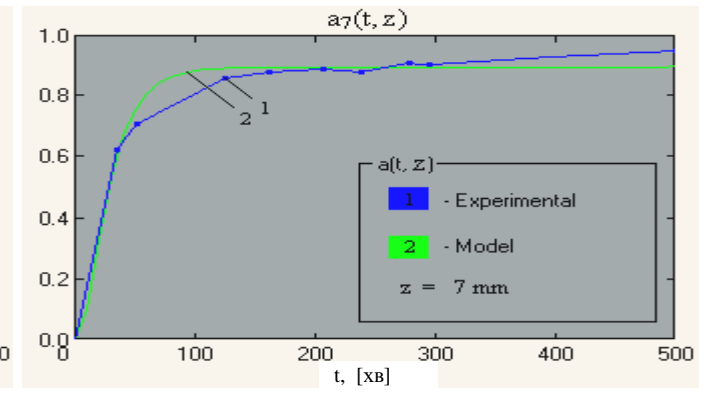
a)



б)



в)



г)

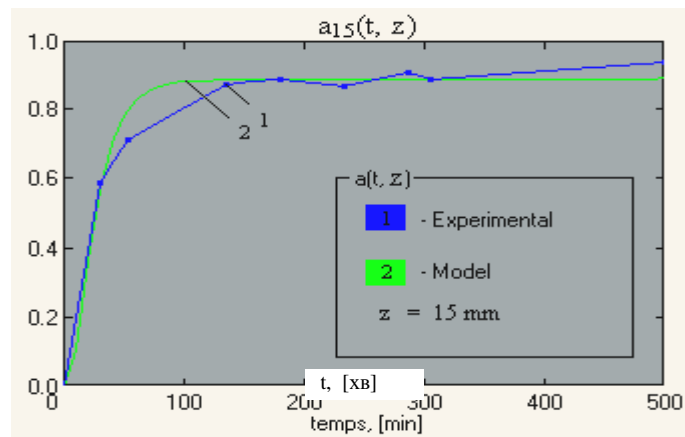
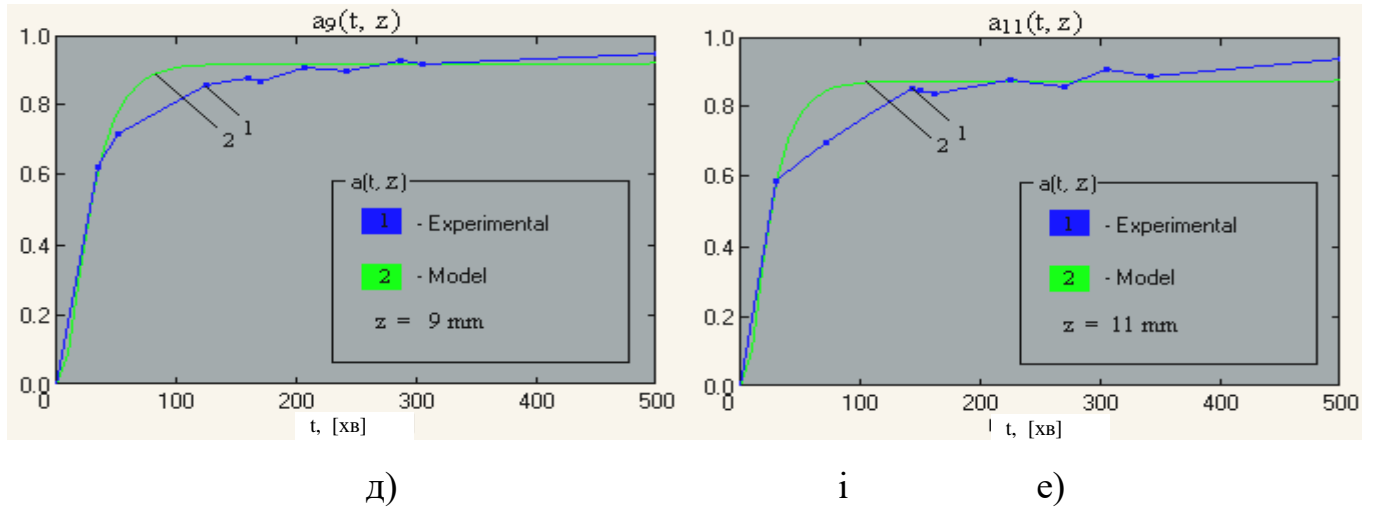


Рис. 1.6 . Модельні та експериментальні профілі концентрацій C_6H_6 в порах від часу t для різних значень координати товщини z неоднорідного нанопористого середовища: а) $z=1mm$ - 1-й сектор; б) $z=3mm$ - 3-й сектор; в) $z=5mm$ - 5-й сектор; г) $z=7mm$ - 7-й сектор; д) $z=9mm$ - 9-й сектор; е) $z=11mm$ - 11-й сектор; ж) $z=15mm$ - 15-й сектор

При збільшенні тривалості дифузії C_6H_6 в нанопорах більше ніж 200 хв, для всіх концентраційних кривих $a_k(t, z)$ (рис.1.4), спостерігається умова динамічної рівноваги. Для 1-го сектора, значення рівноважної концентрації масопереносу, до якого прагне поточна концентрація (безрозмірна маса), в нанопорах рівні 0.94 одиничних долей (од.). Далі для подальших секторів спостерігається природне зниження значень рівноважної концентрації унаслідок зниження поточної концентрації адсорбтиву в макропорах. Так, для 3-го і 5-го сектора, її значення рівні відповідно 0.92 і 0.9 од. Для двох останніх - 11-го і 15-го секторів значення рівноважної концентрації складають 0.85 і 0.8 од. відповідно.

Для останніх секторів при значеннях часу дифузії більше 300 *min* спостерігаються незначні відхилення (2-2.5%) у бік збільшення експериментальних профілів від модельних. Це пов'язано з тим, що тривалість досягнення рівноваги в останніх секторах більша, ніж в початкових. Це підтверджується обчисленнями за допомогою запропонованої моделі. У зв'язку з цим запропоновані деякі шляхи вдосконалення самої методики експерименту. Отже, для уточнення кінетики перенесення запропоновано для останніх секторів збільшити тимчасові діапазони експериментальних досліджень кінетики рівноважної дифузії.

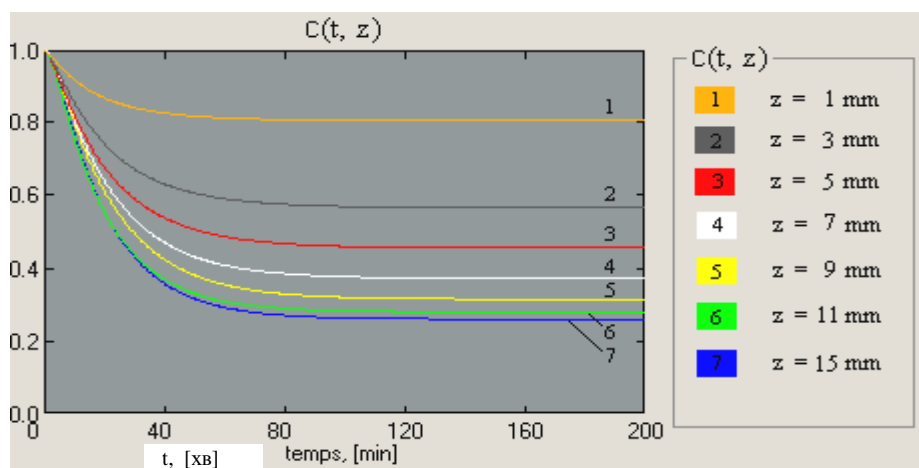


Рис. 1.7. Профілі концентрацій C_6H_6 в макропорах $C_k(t, z)$ від часу t та координати товщини z неоднорідного нанопористого середовища

На рис. 1. 7 показані профілі концентрацій в макропорах $C_k(t, z)$. Як видно з рис. 1.7 концентраційні криві для кожного сегменту нанопористого каталітичного середовища практично експоненціально спадають до своїх рівноважних значень. При $z=1mm$ значення рівноважної концентрації в макропорах рівне 0.82 од., при $z=3mm$ - 0.58 од. і так далі.

РОЗДІЛ 2

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ДВОРІВНЕВОГО МАСОПЕРЕНОСУ В НЕОДНОРІДНИХ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ НАНОПОРИСТИХ СЕРЕДОВИЩАХ ТА ІДЕНТИФІКАЦІЯ ЇХ ПАРАМЕТРІВ

2.1 Математичне моделювання та ідентифікація дворівневого молекулярного переносу для систем одноградієнтних потоків в неоднорідних середовищах сферичних кристалітів нанопористої структури

2.1.1 Математична модель дворівневого молекулярного переносу в неоднорідному обмеженому середовищі нанопористих частинок

Фізико-математичний опис проблеми. Розглянемо математичну постановку такої задачі для неоднорідних нанопористих середовищ та її розв'язання аналітичними методами, що дасть змогу встановити функціональні залежності оцінки впливу дифузії на макро- і мікрорівні. Розглядається масоперенос адсорбтиву, що знаходиться в рідкій (газоподібній фазі) через пласт сферичних мікропористих частинок нанопористого середовища (рис. 2.1). В цьому випадку розглядається дифузія як неоднорідний процес в макропорах (по довжині пласти адсорбенту) і як радіальний процес в мікро- і нанопорах сферичних частинок адсорбенту. Модель ґрунтується на таких основних фізичних допущеннях: 1) в системі досягається стан динамічної рівноваги (насичення мікро- і макропорів адсорбенту), що визначається концентраційними градієнтами в мікро- і макропорах; 2) коефіцієнти дифузії в мікро- і макропорах є змінними по товщині незалежними від концентрацій; 3) закон динамічної рівноваги описується залежністю Генрі, що задається на поверхні кристалічних частинок [171, 192-194, 207, 232, 249].

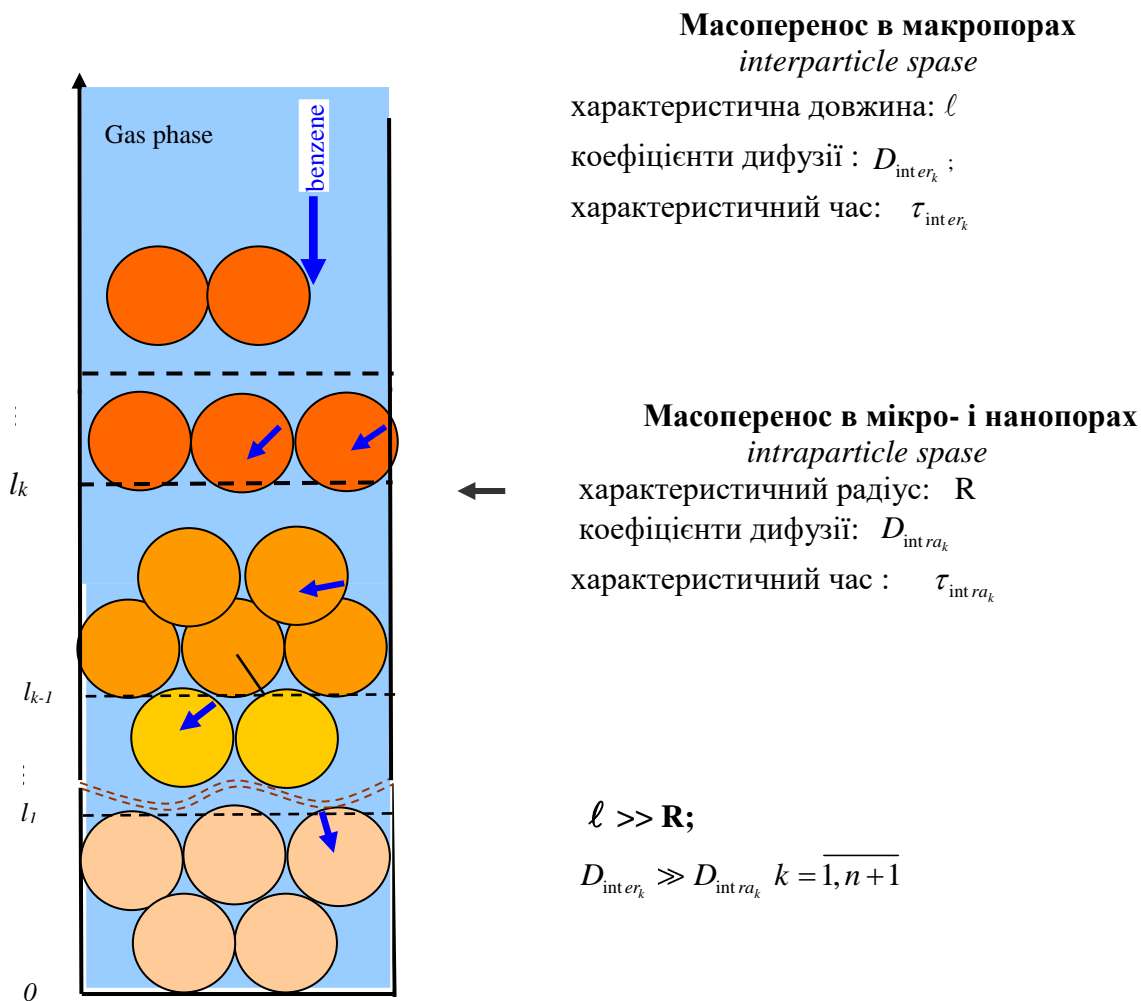


Рис. 2.1 Схема дворівневого масо переносу в неоднорідному багатоінтерфейсному напористому середовищі сферичних частинок

В цьому випадку математична модель такого дифузійного масопереносу в макро- і мікропорах неоднорідного n -інтерфейсного (n -складового) нанопористого середовища сферичних частинок описується системою диференціальних рівнянь в частинних похідних [192, 193, 207, 232, 249] в області

$$I_n = \left\{ t > 0, r \in (0, R), z \in \bigcup_{k=1}^{n+1} (\zeta_{k-1}, \zeta_k); \zeta_0 = 0; \zeta_{n+1} \equiv l < \infty \right\}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_{n+1} \end{bmatrix} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\begin{bmatrix} \tilde{D}_{inter_1}(c_1, q_1) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \tilde{D}_{inter_2}(c_2, q_2) & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \tilde{D}_{inter_{n+1}}(c_{n+1}, q_{n+1}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial z} c_1 \\ \frac{\partial}{\partial z} c_2 \\ \dots \\ c_{n+1} \end{bmatrix} \right) ; \quad (2.1)$$

$$- \begin{bmatrix} \theta_1 \tilde{D}_{intera_1}(c_1, q_1) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \theta_2 \tilde{D}_{intera_2}(c_2, q_2) & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \theta_{n+1} \tilde{D}_{intera_{n+1}}(c_{n+1}, q_{n+1}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \\ \dots \\ q_{n+1} \end{bmatrix}_{r=R}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \\ \dots \\ q_{n+1} \end{bmatrix} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\begin{bmatrix} \tilde{D}_{intera_1}(c_1, q_1) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \tilde{D}_{intera_2}(c_2, q_2) & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \tilde{D}_{intera_{n+1}}(c_{n+1}, q_{n+1}) \end{bmatrix} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \\ \dots \\ q_{n+1} \end{bmatrix} \right) \quad (2.2)$$

з початковими умовами:

$$c_i(t, z)_{t=0} = 0; \quad q_i(t, r, z)_{t=0} = 0 \quad (2.3)$$

крайовими умовами по координаті r :

$$q_i(t, r, z)_{r=R} = k_i \cdot c_i(t, z); \quad \frac{\partial}{\partial r} q_i(t, r, z)_{r=0} = 0 \quad (2.4)$$

крайовими умовами:

$$c_{n+1}(t, z=l) = c_{\infty_{n+1}}, \quad \frac{\partial c_1}{\partial z}(t, z=0) = 0, \quad (2.5)$$

та системою n -інтерфейсних умов по координаті z :

$$\left[c_i(t, z) - c_{i+1}(t, z) \right]_{z=\zeta_i} = 0; \quad \left[\frac{\partial}{\partial z} c_i(t, z) - \zeta_{inter_i} \frac{\partial}{\partial z} c_{i+1}(t, z) \right]_{z=\zeta_i} = 0, \quad i = \overline{1, n}. \quad (2.6)$$

Тут

$$k_i = \frac{q_{\infty_i}}{c_{\infty_i}}; \quad i = \overline{1, n+1}; \quad \tilde{D}_{iter_i}(c_i, q_i) = D_{iter_i} (1 + \varepsilon c_i(t, z) \bar{q}_i(t, z)),$$

$\tilde{D}_{intera_k}(c_k, q_k) = D_{intera_k} (1 + \varepsilon c_k(t, z) \bar{q}_k(t, z))$ - вектори коефіцієнтів дифузії в міжчастинковому просторі та мікропорах частинок, що є функціями від поточних концентрацій c_k, q_k ; $D_{inter_k}, D_{intera_k}$, $k = \overline{1, n+1}$ вектори постійних складових

коефіцієнтів дифузії в міжчастинковому просторі та мікропорах частинок;
 ε - малий параметр; ε_{inter_k} - коефіцієнт пористості для k -го шару в *interpartical*

space; $\bar{q}_i(t, z) = \frac{1}{R^2} \int_0^R q_i(t, r, z) r dr$; $\theta_i = \frac{3(1 - \varepsilon_{inter_i})}{R \varepsilon_{inter_i}}$; $k = [k_i]_{i=\overline{1, n+1}}$ - вектор констант

адсорбції для кожної із дифундованих компонент.

Схема лінеаризації нелінійної моделі. Розв'язок нелінійної крайової задачі (2.1)-(2.5) шукається у вигляді асимптотичних сум [173]

$$c_i(t, z) = \sum_{m=0}^{\infty} \varepsilon^m c_{m0i}(t, z), \quad q_i(t, r, z) = \sum_{m=0}^{\infty} \varepsilon^m q_{mi}(t, r, z) \quad (2.7)$$

В результаті підстановки асимптотичних сум (2.7) вихідна нелінійна крайова задача (2.1)-(2.5) розщеплюється на два типи лінеаризованих підзадач.

Задача A_0 (нульове наближення з початковими та крайовими умовами вихідної задачі): Знайти обмежений в області D розв'язок системи рівнянь в частинних похідних

$$\frac{\partial}{\partial t} c_{0i} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{inter_i} \frac{\partial}{\partial z} c_{0i} \right) - \theta_i D_{int ra_i} \frac{\partial}{\partial r} q_{0i} \Big|_{r=R}; \quad (2.8)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} q_{0i} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{int ra_i} r^2 \frac{\partial}{\partial r} q_{0i} \right) \quad (2.9)$$

з початковими умовами

$$c_{0i}(t, z)_{t=0} = 0; \quad q_{0i}(t, r, z)_{t=0} = 0 \quad (2.10)$$

крайовими умовами по координаті r

$$q_{0i}(t, r, z)_{r=R} = k_i \cdot c_{0i}(t, z); \quad \frac{\partial}{\partial r} q_{0i}(t, r, z)_{r=0} = 0, \quad i = \overline{1, n+1}, \quad (2.11)$$

крайовими умовами:

$$c_{0_{n+1}}(t, z=l) = c_{0_{n+1}}, \quad \frac{\partial c_{01}}{\partial z}(t, z=0) = 0, \quad (2.12)$$

та системою n -інтерфейсних умов по координаті z

$$\left[c_{0k}(t, z) - c_{0_{k+1}}(t, z) \right]_{z=\zeta_k} = 0; \quad \left[\frac{\partial}{\partial z} c_{0k}(t, z) - \eta_k \frac{\partial}{\partial z} c_{0_{k+1}}(t, z) \right]_{z=\zeta_k} = 0, \quad k = \overline{1, n}. \quad (2.13)$$

Задача $A_m; m = \overline{1, \infty}$ (m -те наближення з нульовими початковими умовами і крайовими умовами): побудувати в області D обмежений розв'язок системи рівнянь

$$\frac{\partial}{\partial t} c_{m_k} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{inter_k} \frac{\partial}{\partial z} c_{m_k} \right) - \theta_l D_{intra_k} \frac{\partial}{\partial r} q_{m_k} \Big|_{r=R} + f_{m_k}, \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} q_{m_l} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\tilde{D}_{intra_l} (c_{m_l}, q_{m_l}) r^2 \frac{\partial}{\partial r} q_{m_l} \right) + g_{m_l} \quad (2.15)$$

з нульовими початковими умовами, нульовими крайовими та n -інтерфейсними умовами типу (2.13) по просторовій змінній z та крайовими умовами по просторовій змінній r

$$\frac{\partial}{\partial r} q_{m_i} (t, r, z) \Big|_{r=0} = 0, \quad q_{m_i} (t, r, z) \Big|_{r=R} = k_i c_{m_i} (t, z) \quad (\text{умови рівноваги}). \quad (2.16)$$

$$\text{Тут } f_{m-1_k} (t, z) = \sum_{s=0}^{m-1} D_{inter_k} T_{s_k} (t, z) \frac{\partial}{\partial z} c_{m-1-s_k} (t, z); T_{s_k} (t, z) = \sum_{i=0}^s \left(\frac{\partial}{\partial z} c_{i_k} \bar{q}_{s-i_k} + c_{i_k} \frac{\partial}{\partial z} \bar{q}_{s-i_k} \right) (t, z)$$

$$g_{m-1_k} (t, r, z) = \sum_{s=0}^{m-1} D_{intra_k} \left(A_{s_k} (t, r, z) \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) q_{m-1-s_k} (t, r, z) + B_{s_k} (t, r, z) \frac{\partial}{\partial r} q_{m-1-s_k} (t, r, z) \right);$$

$$A_{s_k} (t, z) = \sum_{i=0}^s c_{i_k} (t, r) q_{s-i_k} (t, r, z); B_{s_k} (t, r, z) = \sum_{i=0}^s \left(\frac{\partial}{\partial z} c_{i_k} q_{s-i_k} + c_{i_k} \frac{\partial}{\partial z} q_{s-i_k} \right) (t, r, z)$$

Задача A_0 є лінійною відносно нульових наближень c_{0_k}, q_{0_k} , задача $A_m; m = \overline{1, \infty}$ є лінійною відносно m -их наближень c_{m_k}, q_{m_k} і нелінійною відносно усіх попередніх $m-1$ наближень. Рівняння (2.8), (2.9), (2.14), (2.15) одержані шляхом лінеаризації системи нелінійних диференціальних рівнянь компетитивної дифузії (2.1), (2.2) з допомогою асимптотичних сум (2.7) шляхом групування доданків у рівняннях та умовах вихідної нелінійної крайової задачі при

$$\text{одинакових степенях параметру } \varepsilon \quad \xi_{inter_i} = \frac{D_{inter_i}}{D_{inter_{i+1}}}.$$

2.1.2. Алгоритмізація побудови розв'язків та виразів градієнта функціоналу для відновлення кінетичних параметрів

Пряма крайова задача моделювання. В припущенні, що задані та шукані функції для обидвох типів розглядуваних лінеаризованих задач є оригіналами за Лапласом стосовно t [59], переходячи до безрозмірних змінних (за виключенням часу t),

$$C_k = \frac{c_k}{c_{\infty k}} ; \quad Q_k = \frac{q_k}{q_{\infty k}} ; \quad Z = \frac{z}{l} ; \quad X = \frac{r}{R}$$

та відтак здійснюючи заміну $Q_k = \frac{N_k}{X}$, $k = \overline{1, n+1}$ для кожної з лінеаризованих моделей, отримуємо для задачі нульового наближення (для усіх інших наближень застосовуються подібні схеми і процедури з деякими спрощеннями) наступну крайову задачу: побудувати в області

$$D_n = \left\{ t > 0, X \in (0, 1), Z \in \bigcup_{k=1}^{n+1} (l_{k-1}, l_k); l_0 = 0; l_{n+1} \equiv 1 \right\} \text{ обмежений розв'язок}$$

системи рівнянь в частинних похідних :

$$\tau_{M_k} \frac{\partial C_k}{\partial t} = \frac{\partial^2 C_k}{\partial Z^2} - \Gamma_k \left(\frac{1}{X} \frac{\partial N_k}{\partial X} - \frac{1}{X^2} N_k \right)_{X=1} \equiv \frac{\partial^2 C_k}{\partial Z^2} - \left[\frac{\partial N_k}{\partial X} - N \right]_{X=1}, \quad (2.17)$$

$$\tau_{m_k} \frac{\partial N_k}{\partial t} = \frac{\partial^2 N_k}{\partial X^2} \quad (2.18)$$

з початковими умовами :

$$C_k(t=0, Z) = 0; \quad N_k(t=0, X, Z) = 0; \quad (2.19)$$

крайовими умовами :

$$C_{n+1}(t, Z=1) = 1; \quad N_k(t, X=1, Z) = C_k(t, Z); \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial Z}(t, Z=0) = 0, \quad N_k(t, X=0, Z) = 0 \quad (2.21)$$

та системою n -інтерфейсних умов :

$$\left[C_k(t, Z) - C_{k+1}(t, Z) \right]_{Z=l_k} = 0; \quad \left[\frac{\partial}{\partial Z} C_k(t, Z) - \frac{\partial}{\partial Z} C_{k+1}(t, Z) \right]_{Z=l_k} = 0; \quad k = \overline{1, n}. \quad (2.22)$$

$$\text{Тут} \quad \Gamma_k = \frac{3}{P_{int\ er_k}} \cdot \frac{\tau_{M_k}}{\tau_{m_k}}; \quad \tau_{M_k} = \frac{l^2}{D_{int\ er_k}}; \quad \tau_{m_k} = \frac{R^2}{D_{int\ ra_k}};$$

$$P_{int\ er_k} = \frac{\varepsilon_{int\ er_k}}{(1 - \varepsilon_{int\ er_k}) \cdot K_k}, k = \overline{1, n+1}; \quad c_\infty - \text{рівноважна концентрація}$$

адсорбтиву в макропорах, $C = c/c_\infty$ - безрозмірна концентрація адсорбтиву в макропорах; $k = \overline{1, n+1}$ - номер секції пласту середовища; $\Delta l = l_k - l_{k-1}; k = \overline{1, n+1}$ - довжина секції; q_∞ - рівноважна концентрація адсорбтиву в мікропорах, molecules/cm³; $Q = q/q_\infty$ - безрозмірна концентрація адсорбтиву в мікро- і нанопорах; $X = r/R$ - безрозмірна віддаль від центра кристаліта; $Z = z/l$ - безрозмірна віддаль від входу пласту середовища; τ_{inter} , τ_{intra} - характерний час дифузії (константа запізнення) в міжчастинковому та внутрічастинковому просторах (*intercrystalline space* та *intercrystalline space*), Γ - динамічний параметр.

Аналітичний розв'язок: профілі концентрацій. Використовуючи інтегральне перетворення Лапласа для крайової задачі (2.18) – (2.22), отримуємо наступну задачу [59] побудувати в області $D_n^* = \left\{ X \in (0, 1), Z \in \bigcup_{k=1}^{n+1} (l_{k-1}, l_k); l_0 = 0; l_{n+1} \equiv 1 \right\}$

розв'язок системи рівнянь в частинних похідних [237] :

$$\frac{d^2 C_k^*(s, Z)}{dZ^2} = \tau_{M_k} \cdot s \cdot C_k^* + \Gamma_k \cdot \left[\frac{\partial N_k^*}{\partial X} - N_k^* \right]_{X=1}^{(s, X, Z)}; \quad (2.23)$$

$$\frac{d^2 N_k^*(s, X, Z)}{dX^2} = \tau_{m_k} \cdot s \cdot N_k^* \quad (2.24)$$

з крайовими умовами :

$$C_{n+1}^*(s, Z=1) = \frac{1}{s}; \quad \frac{\partial C_1^*(s, Z=0)}{\partial Z} = 0; \quad (2.25)$$

$$N_k^*(s, X=1, Z) = C_k^*(s, Z); \quad N_k^*(s, X=0, Z) = 0 \quad (2.26)$$

та системою інтерфейсних умов :

$$\left[C_k^*(s, Z) - C_{k+1}^*(s, Z) \right]_{Z=l_k} = 0; \quad \left[\frac{\partial}{\partial Z} C_k^*(s, Z) - \frac{\partial}{\partial Z} C_{k+1}^*(s, Z) \right]_{Z=l_k} = 0; k = \overline{1, n}, \quad (2.27)$$

Тут

$$C_k^*(s, Z) \equiv L[C_k] = \int_0^{\infty} C_k(t, Z) e^{-st} dt, \quad N_k^*(s, X, Z) \equiv L[N_k] = \int_0^{\infty} N_k(t, X, Z) e^{-st} dt,$$

$s = \sigma + i\omega$ - комплексно значний спектральний параметр інтегрального перетворення Лапласа. Загальний розв'язок рівняння (2.20) має вигляд [145]

$$N_k^*(s, X, Z) = a_k(s, Z) \cdot ch\left[\sqrt{\tau_{m_k} s} X\right] + b_k(s, Z) \cdot sh\left[\sqrt{\tau_{m_k} s} X\right]. \quad (2.28)$$

Підставляючи рівність (2.28) умови (2.26), отримуємо:

$$N_k^*(s, X, Z) = C_k^*(s, Z) \cdot \frac{sh\left[\sqrt{\tau_{m_k} s} X\right]}{sh\left[\sqrt{\tau_{m_k} s}\right]}. \quad (2.29)$$

Визначивши вирази

$$N_k^*(s, l, Z) = C_k^*(s, Z); \quad \left. \frac{\partial N_k^*(s, X, Z)}{\partial X} \right|_{X=l} = \tau_{m_k} s \cdot C_k^*(s, Z) \cdot ch\left[\sqrt{\tau_{m_k} s}\right]$$

та підставивши в рівняння (2.19), остаточно отримаємо

$$\frac{d^2 C_k^*(s, Z)}{dz^2} = \gamma_k^2(s) \cdot C_k^*(s, Z), \quad (2.30)$$

$$\gamma_k^2(s) = \tau_{m_k} s + \Gamma_k \left(\sqrt{\tau_{m_k} s} \cdot ch\sqrt{\tau_{m_k} s} - 1 \right) \equiv \Gamma_k \left(\frac{P_{inter_k}}{3} \tau_{m_k} s + \sqrt{\tau_{m_k} s} \cdot ch\sqrt{\tau_{m_k} s} - 1 \right).$$

Загальний розв'язок рівняння (2.30) з крайовими умовами та системою інтерфейсних умов (2.25), (2.27) є [145]:

$$C_l^*(s, Z) = A_l(s) \cdot ch[\gamma_l(s) Z];$$

$$C_k^*(s, Z) = A_k(s) \cdot ch[\gamma_k(s) Z] + B_k(s) \cdot sh[\gamma_k(s) Z]; k = \overline{2, n+1}. \quad (2.31)$$

де константи інтегрування $A_l, A_k, B_k, k = \overline{2, n+1}$, що визначаються на основі крайових та n -інтерфейсних умов (2.25), (2.27) алгебраїчною системою:

$$\left. \begin{aligned}
& V_{11}^{11}(\gamma_1 l_1) \cdot A_1 - V_{12}^{11}(\gamma_2 l_1) \cdot A_2 - V_{12}^{12}(\gamma_2 l_1) \cdot B_2 = 0 \\
& V_{21}^{11}(\gamma_1 l_1) \cdot A_1 - V_{22}^{11}(\gamma_2 l_1) \cdot A_2 - V_{22}^{12}(\gamma_2 l_1) \cdot B_2 = 0 \\
& V_{11}^{21}(\gamma_2 l_2) A_2 + V_{11}^{22}(\gamma_2 l_2) B_2 - V_{12}^{21}(\gamma_3 l_2) A_3 - V_{12}^{22}(\gamma_3 l_2) B_3 = 0 \\
& V_{21}^{21}(\gamma_2 l_2) A_2 + V_{21}^{22}(\gamma_2 l_2) B_2 - V_{22}^{21}(\gamma_3 l_2) A_3 - V_{22}^{22}(\gamma_3 l_2) B_3 = 0 \\
& \text{-----} \\
& V_{11}^{k1}(\gamma_k l_k) A_k + V_{11}^{k2}(\gamma_k l_k) B_k - V_{12}^{k1}(\gamma_{k+1} l_k) A_{k+1} - V_{12}^{k2}(\gamma_{k+1} l_k) B_{k+1} = 0 \\
& V_{21}^{k1}(\gamma_k l_k) A_k + V_{21}^{k2}(\gamma_k l_k) B_k - V_{22}^{k1}(\gamma_{k+1} l_k) A_{k+1} - V_{22}^{k2}(\gamma_{k+1} l_k) B_{k+1} = 0 \\
& \text{-----} \\
& V_{11}^{n,1}(\gamma_n l_n) A_n + V_{11}^{n,2}(\gamma_n l_n) B_n - V_{12}^{n,1}(\gamma_{n+1} l_n) A_{n+1} - V_{12}^{n,2}(\gamma_{n+1} l_n) B_{n+1} = 0 \\
& V_{21}^{n,1}(\gamma_n l_n) A_n + V_{21}^{n,2}(\gamma_n l_n) B_n - V_{22}^{n,1}(\gamma_{n+1} l_n) A_{n+1} - V_{22}^{n,2}(\gamma_{n+1} l_n) B_{n+1} = 0 \\
& V_{22}^{n+1,1}(\gamma_{n+1} l_{n+1}) A_{n+1} + V_{22}^{n+1,2}(\gamma_{n+1} l_{n+1}) B_{n+1} = 1/s
\end{aligned} \right\} \cdot \quad (2.32)$$

Припускаємо, що виконується умова однозначної розв'язності алгебраїчної системи (2.32) [133]

$$\Delta^*(s) \equiv \Delta_{12}(\gamma_{n+1} l_n, \gamma_{n+1} l_{n+1}) \cdot \Delta'_{1,2n-1} - \Delta_{22}(\gamma_{n+1} l_n, \gamma_{n+1} l_{n+1}) \cdot \Delta_{1,2n-1} \neq 0. \quad (2.33)$$

В результаті розв'язок системи (2.32) знаходимо у вигляді :

$$C_k^*(s, Z) = \frac{1}{s} W_{l_k}^*(s, Z). \quad (2.34)$$

Тут $W_{l_k}^*(s, Z)$ - функція впливу крайової умови (2.25) на k -ий сегмент неоднорідного нанопористого середовища для *interparticle space*:

$$W_k^*(s, Z) = \frac{1}{\Delta^*(s)} \left\{ \begin{aligned}
& \prod_{j=1}^n \gamma_{j+1} \cdot ch[\gamma_1(s)Z] && ; k=1 \\
& \prod_{j=k}^n q_{j+1} \left[\Phi_{22}^{k-1}(\gamma_k l_{k-1}, \gamma_k Z) \cdot \Delta_{1,2k-1} - \Phi_{12}^{k-1}(\gamma_k l_{k-1}, \gamma_k Z) \cdot \Delta'_{1,2k-1} \right] && ; k=\overline{1, n} \\
& \left[\Phi_{22}^n(\gamma_{n+1} Z, \gamma_{n+1} l_{n+1}) \cdot \Delta_{1,2n-1} - \Phi_{12}^n(\gamma_{n+1} Z, \gamma_{n+1} l_{n+1}) \cdot \Delta'_{1,2n-1} \right] && ; k=n+1
\end{aligned} \right. \quad (2.35)$$

$$N_k^*(s, X, Z) = C_k^*(s, Z) \frac{sh\left[\sqrt{\tau_{m_k}} s X\right]}{sh\left[\sqrt{\tau_{m_k}} s\right]} = \frac{1}{s} W_{l_k}^*(s, Z) \frac{sh\left[\sqrt{\tau_{m_k}} s X\right]}{sh\left[\sqrt{\tau_{m_k}} s\right]} \equiv C_k^*(s, Z) \omega_k^*(s, X); \quad (2.36)$$

$$V_{11}^{01}(\gamma_1(s) \cdot 0) = \gamma_1 sh(\gamma_1 \cdot 0) = 0; V_{11}^{02}(\gamma_1(s) \cdot 0) = \gamma_1 ch(\gamma_1 \cdot 0) = \gamma_1;$$

$$V_{1j}^{k1}(\gamma_m(s) \cdot l_k) = ch(\gamma_m l_k); V_{1j}^{k2}(\gamma_m(s) \cdot l_k) = sh(\gamma_m l_k);$$

$$V_{2j}^{k1}(\gamma_m(s) \cdot l_k) = \gamma_m(s) \cdot sh(\gamma_m l_k); V_{2j}^{k2}(\gamma_m(s) \cdot l_k) = \gamma_m(s) \cdot ch(\gamma_m l_k);$$

$$V_{22}^{n+1,1}(\gamma_{n+1}(s) \cdot l_{n+1}) = ch(\gamma_{n+1}(s) \cdot l_{n+1}); V_{22}^{n+1,2}(\gamma_{n+1}(s) \cdot l_{n+1}) = sh(\gamma_{n+1}(s) \cdot l_{n+1});$$

$$\Phi_{ij}^k(\gamma_m l_k, \gamma_m Z) = V_{ij}^{k2}(\gamma_m l_k) ch \gamma_s Z - V_{ij}^{k1}(\gamma_m l_k) sh \gamma_m Z; i, j = \overline{1, 2}, m = \begin{cases} k & ; j = 1 \\ k+1 & ; j = 2 \end{cases}$$

Процедури обчислення визначників системи (2.32) $\Delta^*(s), \Delta_{\overline{1,2k-1}}, \Delta'_{\overline{1,2k-1}}$:

$$\Delta_{\overline{1,1}} = V_{11}^{11}(\gamma_1 l_1); \Delta'_{\overline{1,1}} = V_{21}^{11}(\gamma_1 l_1);$$

$$\Delta_{\overline{1,2k-1}} = \Delta_{11}(\gamma_k l_{k-1}, \gamma_k l_k) \cdot \Delta'_{\overline{1,2k-3}} - \Delta_{21}(\gamma_k l_{k-1}, \gamma_k l_k) \cdot \Delta_{\overline{1,2k-3}}; k = \overline{2, n}.$$

$$\Delta'_{\overline{1,2k-1}} = \Delta_{12}(\gamma_k l_{k-1}, \gamma_k l_k) \cdot \Delta'_{\overline{1,2k-3}} - \Delta_{22}(\gamma_k l_{k-1}, \gamma_k l_k) \cdot \Delta_{\overline{1,2k-3}}; k = \overline{2, n};$$

$$\Delta_{1j}(\gamma_k l_{k-1}, \gamma_k l_k) = V_{12}^{k-1,1}(\gamma_k l_{k-1}) \cdot V_{j1}^{k2}(\gamma_k l_k) - V_{12}^{k-1,2}(\gamma_k l_{k-1}) \cdot V_{j1}^{k1}(\gamma_k l_k);$$

$$\Delta_{2j}(\gamma_k l_{k-1}, \gamma_k l_k) = V_{22}^{k-1,1}(\gamma_k l_{k-1}) \cdot V_{j1}^{k2}(\gamma_k l_k) - V_{22}^{k-1,2}(\gamma_k l_{k-1}) \cdot V_{j1}^{k1}(\gamma_k l_k); j = \overline{1, 2}.$$

$$\begin{aligned} \Delta^*(s) &= \Delta_{\overline{1,2n-1}} \cdot \begin{vmatrix} -V_{22}^{n,1}(\gamma_n l_n) & -V_{22}^{n,2}(\gamma_n l_n) \\ V_{22}^{n+1,1}(\gamma_{n+1} l_{n+1}) & V_{22}^{n+1,2}(\gamma_{n+1} l_{n+1}) \end{vmatrix} - \Delta'_{\overline{1,2n-1}} \cdot \begin{vmatrix} -V_{12}^{n,1}(\gamma_n l_n) & -V_{12}^{n,2}(\gamma_n l_n) \\ V_{22}^{n+1,1}(\gamma_{n+1} l_{n+1}) & V_{22}^{n+1,2}(\gamma_{n+1} l_{n+1}) \end{vmatrix} = \\ &= \Delta_{12}(\gamma_{n+1} l_n, \gamma_{n+1} l_{n+1}) \cdot \Delta'_{\overline{1,2n-1}} - \Delta_{22}(\gamma_{n+1} l_n, \gamma_{n+1} l_{n+1}) \cdot \Delta_{\overline{1,2n-1}} \end{aligned}$$

Перехід до оригіналів. Згідно теорем Ващенко-Захарченка (Гевісайда) про розвинення, Лаплас-оригінал шукаємо у вигляді [201, 222]

$$F(t) = \int_0^{\infty} \frac{f(s)}{s \cdot g(s)} \exp(st) dt = \frac{f(s=0)}{g(s=0)} + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{f(s)}{s_j \cdot \left. \frac{dg(s)}{ds} \right|_{s=s_j}} \exp(s_j t). \quad (2.37)$$

Тут s_j є різні додатні корені рівняння $g(s) = 0$. Для переходу від комплексної змінної s до дійсної змінної у визначнику системи $\Delta^*(s)$, прокладаємо $s = -\beta^2$ або $\sqrt{s} = i\beta$, де β дійсна змінна. Отже, одержуємо

$$\begin{aligned} \Delta^*(s) \Big|_{s=-\beta^2} &= \Delta_{12}(\gamma_{n+1}(s) l_n, \gamma_{n+1}(s) l_{n+1}) \cdot \Delta'_{\overline{1,2n-1}}(s) - \Delta_{22}(\gamma_{n+1}(s) l_n, \gamma_{n+1}(s) l_{n+1}) \cdot \Delta_{\overline{1,2n-1}}(s) \Big|_{s=-\beta^2} = \\ &= i^n \cdot \left[\delta_{12}(\varphi_{n+1}(\beta) l_n, \varphi_{n+1}(\beta) l_{n+1}) \cdot \delta'_{\overline{1,2n-1}}(\beta) - \delta_{22}(\varphi_{n+1}(\beta) l_n, \varphi_{n+1}(\beta) l_{n+1}) \cdot \delta_{\overline{1,2n-1}}(\beta) \right] \equiv i^n \cdot \delta(\beta) \end{aligned} \quad (2.38)$$

$$\text{Тут } \delta(\beta) = \delta_{12}(\varphi_{n+1}(\beta)l_n, \varphi_{n+1}(\beta)l_{n+1}) \cdot \delta'_{1,2n-1}(\beta) - \delta_{22}(\varphi_{n+1}(\beta)l_n, \varphi_{n+1}(\beta)l_{n+1}) \cdot \delta_{1,2n-1}(\beta);$$

$$\gamma_k^2(s)|_{s=\beta^2} = -\Gamma_k \left(\frac{P_{\text{inter}_k}}{3} \tau_{m_k} \beta^2 + \left[1 - \sqrt{\tau_{m_k}} \beta \cdot \text{ctg}(\sqrt{\tau_{m_k}} \beta) \right] \right) \equiv -\varphi_k^2(\beta);$$

$$\Delta_{2j}(\gamma_k(s)l_{k-1}, \gamma_k(s)l_k) = i \cdot \left[v_{22}^{k-1,1}(\varphi_k(\beta)l_{k-1}) \cdot v_{j1}^{k2}(\varphi_k(\beta)l_k) - v_{22}^{k-1,2}(\varphi_k(\beta)l_{k-1}) \cdot v_{j1}^{k1}(\varphi_k(\beta)l_k) \right] \equiv i \cdot \delta_{2j}(\varphi_k(\beta)l_{k-1}, \varphi_k(\beta)l_k);$$

$$\Delta_{1,2k-1}(s) = i^{k-1} \cdot \left[\delta_{11}(\varphi_k(\beta)l_{k-1}, \varphi_k(\beta)l_k) \cdot \delta'_{1,2k-3}(\beta) - \delta_{21}(\varphi_k(\beta)l_{k-1}, \varphi_k(\beta)l_k) \cdot \delta_{1,2k-3}(\beta) \right] \equiv i^{k-1} \cdot \delta_{1,2k-1}(\beta);$$

$$\Delta'_{1,2k-1}(s) = i^{k-1} \cdot \left[\delta_{12}(\varphi_k(\beta)l_{k-1}, \varphi_k(\beta)l_k) \cdot \delta'_{1,2k-3}(\beta) - \delta_{22}(\varphi_k(\beta)l_{k-1}, \varphi_k(\beta)l_k) \cdot \delta_{1,2k-3}(\beta) \right] \equiv i^{k-1} \cdot \delta'_{1,2k-1}(\beta); k = \overline{2, n};$$

$$\Delta_{1,1}(s) = V_{11}^{11}(\gamma_1(s)l_1) = v_{11}^{11}(\varphi_1(\beta)l_1) \equiv \delta_{1,1}(\beta); \Delta'_{1,1}(s) = V_{21}^{11}(\gamma_1(s)l_1) = v_{21}^{11}(\varphi_1(\beta)l_1) \equiv \delta'_{1,1}(\beta);$$

$$V_{1j}^{k1}(\gamma_m(s)l_k) = \cos[\varphi_m(\beta)l_k] \equiv v_{1j}^{k1}(\varphi_m(\beta)l_k); V_{1j}^{k2}(\gamma_m(s)l_k) = i \cdot \sin[\varphi_m(\beta)l_k] \equiv i \cdot v_{1j}^{k2}(\varphi_m(\beta)l_k);$$

$$V_{2j}^{k1}(\gamma_m(s)l_k) = -\varphi_m(\beta) \sin[\varphi_m(\beta)l_k] \equiv v_{2j}^{k1}(\varphi_m(\beta)l_k)$$

$$; V_{2j}^{k2}(\gamma_m(s)l_k) = i\varphi_m(\beta) \cos[\varphi_m(\beta)l_k] \equiv i \cdot v_{2j}^{k2}(\varphi_m(\beta)l_k); m = \begin{cases} k & ; j=1 \\ k+1 & ; j=2 \end{cases}$$

Повертаючи вираз (2.34) до оригіналу, згідно формули (2.37) отримуємо

$$\begin{aligned} C_k(t, Z) &= \int_0^\infty \frac{I}{s \cdot \Delta^*(s)} W_{l,k}^*(s, Z) \cdot \exp(st) dt = \\ &= I + \sum_{j=1}^\infty \frac{W_{l,k}^*(s, Z)}{s \cdot \frac{d}{ds} \Delta^*(s) \Big|_{s=s_j}} \exp(s_j t) = I - \sum_{j=1}^\infty \frac{W_{l,k}^*(\beta, Z)}{\beta^2 \cdot \frac{d}{d\beta} \beta(\beta) \Big|_{\beta=\beta_j}} \exp(-\beta_j^2 t). \end{aligned} \quad (2.39)$$

Обчислюємо похідну знаменника (2.36):

$$\begin{aligned} \frac{d\Delta^*(s)}{ds} \Big|_{s=s_j} &= i^n \cdot \frac{d}{d\beta} \delta(\beta) \Big|_{\beta=\beta_j} = \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial \beta} \delta_{12}(\varphi_{n+1}(\beta)l_n, \varphi_{n+1}(\beta)l_{n+1}) \cdot \delta'_{1,2n-1}(\beta) + \delta_{12}(\varphi_{n+1}(\beta)l_n, \varphi_{n+1}(\beta)l_{n+1}) \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} \delta'_{1,2n-1}(\beta) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\partial}{\partial \beta} \delta_{22}(\varphi_{n+1}(\beta)l_n, \varphi_{n+1}(\beta)l_{n+1}) \cdot \delta_{1,2n-1}(\beta) - \delta_{22}(\varphi_{n+1}(\beta)l_n, \varphi_{n+1}(\beta)l_{n+1}) \cdot \frac{\partial}{\partial \beta} \delta_{1,2n-1}(\beta) \right] \Big|_{\beta=\beta_j}; \\ \frac{\partial}{\partial \beta} \delta_{1,2k-1}(\beta) &= \left[d\delta_{11}(\varphi_k(\beta)l_{k-1}, \varphi_k(\beta)l_k) \cdot \delta'_{1,2k-3}(\beta) + \delta_{11}(\varphi_k(\beta)l_{k-1}, \varphi_k(\beta)l_k) \cdot d\delta'_{1,2k-3}(\beta) - \right. \\ &\quad \left. - d\delta_{21}(\varphi_k(\beta)l_{k-1}, \varphi_k(\beta)l_k) \cdot \delta_{1,2k-3}(\beta) - \delta_{21}(\varphi_k(\beta)l_{k-1}, \varphi_k(\beta)l_k) \cdot d\delta_{1,2k-3}(\beta) \right] \equiv d\delta_{1,2k-1}(\beta); \end{aligned}$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \delta'_{1,2k-1}(\beta) = \left[d\delta_{12}(\varphi_k(\beta)l_{k-1}, \varphi_k(\beta)l_k) \cdot \delta'_{1,2k-3}(\beta) + \delta_{12}(\varphi_k(\beta)l_{k-1}, \varphi_k(\beta)l_k) \cdot d\delta'_{1,2k-3}(\beta) - \right. \\ \left. - d\delta_{22}(\varphi_k(\beta)l_{k-1}, \varphi_k(\beta)l_k) \cdot \delta'_{1,2k-3}(\beta) - \delta_{22}(\varphi_k(\beta)l_{k-1}, \varphi_k(\beta)l_k) \cdot d\delta'_{1,2k-3}(\beta) \right] \equiv d\delta'_{1,2k-1}(\beta);$$

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

$$d\delta_{1j}(\varphi_k(\beta)l_{k-1}, \varphi_k(\beta)l_k) = dv_{12}^{k-1,1}(\varphi_k(\beta)l_{k-1}) \cdot v_{j1}^{k2}(\varphi_k(\beta)l_k) + v_{12}^{k-1,1}(\varphi_k(\beta)l_{k-1}) \cdot dv_{j1}^{k2}(\varphi_k(\beta)l_k) - \\ - dv_{12}^{k-1,2}(\varphi_k(\beta)l_{k-1}) \cdot v_{j1}^{k1}(\varphi_k(\beta)l_k) - v_{12}^{k-1,2}(\varphi_k(\beta)l_{k-1}) \cdot dv_{j1}^{k1}(\varphi_k(\beta)l_k);$$

$$d\delta_{2j}(\varphi_k(\beta)l_{k-1}, \varphi_k(\beta)l_k) = dv_{22}^{k-1,1}(\varphi_k(\beta)l_{k-1}) \cdot v_{j1}^{k2}(\varphi_k(\beta)l_k) + v_{22}^{k-1,1}(\varphi_k(\beta)l_{k-1}) \cdot dv_{j1}^{k2}(\varphi_k(\beta)l_k) - \\ - dv_{22}^{k-1,2}(\varphi_k(\beta)l_{k-1}) \cdot v_{j1}^{k1}(\varphi_k(\beta)l_k) - v_{22}^{k-1,2}(\varphi_k(\beta)l_{k-1}) \cdot dv_{j1}^{k1}(\varphi_k(\beta)l_k);$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \delta'_{11}(\beta) = -l_1 \cdot d\varphi_1(\beta) \cdot \sin(\varphi_1(\beta)l_1) \equiv d\delta'_{11}(\beta); \quad \frac{\partial}{\partial \beta} \delta'_{11}(\beta) = -d\varphi_1(\beta) \cdot [\sin(\varphi_1(\beta)l_1) - l_1 \cdot \varphi_1(\beta) \cdot \cos(\varphi_1(\beta)l_1)] \equiv d\delta'_{11}(\beta);$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} v_{1j}^{k1}(\varphi_m(\beta)l_k) = -l_k \cdot d\varphi_m(\beta) \cdot \sin(\varphi_m(\beta)l_k); \quad \frac{\partial}{\partial \beta} v_{1j}^{k2}(\varphi_m(\beta)l_k) = l_k \cdot d\varphi_m(\beta) \cdot \cos(\varphi_m(\beta)l_k);$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} v_{2j}^{k1}(\varphi_m(\beta)l_k) = -d\varphi_m(\beta) \cdot [\sin(\varphi_m(\beta)l_k) - l_k \cdot \varphi_m(\beta) \cdot \cos(\varphi_m(\beta)l_k)];$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} v_{2j}^{k2}(\varphi_m(\beta)l_k) = d\varphi_m(\beta) \cdot [\cos(\varphi_m(\beta)l_k) - l_k \cdot \varphi_m(\beta) \cdot \sin(\varphi_m(\beta)l_k)];$$

$$d\varphi_k(\beta) \equiv \frac{\partial}{\partial \beta} \varphi_k(\beta) = \frac{\beta \cdot \left[\frac{2P_{inter_k}}{3} \tau_{m_k} - \sqrt{\tau_{m_k}} \cdot ctg(\sqrt{\tau_{m_k}} \beta) \right] - \frac{\tau_{m_k}}{\cos^2(\sqrt{\tau_{m_k}} \beta)}}{2\sqrt{1 + \frac{P_{inter_k}}{3} \tau_{m_k} \beta^2 - \sqrt{\tau_{m_k}} \beta \cdot ctg(\sqrt{\tau_{m_k}} \beta)}};$$

$$\Phi_{ij}^k(\gamma_m(s)l_{k-1}, \gamma_m(s)Z) = i \cdot \Phi_{ij}^k(\varphi_k(\beta)l_{k-1}, \varphi_k(\beta)Z).$$

В результаті перетворень поданих вище, формула (2.35) набуде вигляду

$$W_k(\beta, Z) = \begin{cases} \prod_{j=1}^n \varphi_{j+1}(\beta) \cdot \cos[\varphi_1(\beta)Z] & ; k=1 \\ \frac{1}{\delta(\beta)} \cdot \left\{ \prod_{j=k}^n \varphi_{j+1}(\beta) \cdot \left[\Phi_{22}^{k-1}(\varphi_k(\beta)l_{k-1}, \varphi_k(\beta)Z) \cdot \delta'_{1,2k-1}(\beta) - \Phi_{12}^{k-1}(\varphi_k(\beta)l_{k-1}, \varphi_k(\beta)Z) \cdot \delta'_{1,2k-1}(\beta) \right] \right. & ; k=\overline{1, n} \\ \left. \left[\Phi_{22}^n(\varphi_{n+1}(\beta)Z, \varphi_{n+1}(\beta)l_{n+1}) \cdot \delta'_{1,2n-1}(\beta) - \Phi_{12}^n(\varphi_{n+1}(\beta)Z, \varphi_{n+1}(\beta)l_{n+1}) \cdot \delta'_{1,2n-1}(\beta) \right] \right. & ; k=n+1 \end{cases} \quad (2.40)$$

В результаті остаточно отримуємо

$$C_k(t, Z) = 1 + \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\exp(-\beta_j^2 \cdot t)}{\beta_j^2 \cdot d\delta(\beta_j)} \begin{cases} \prod_{j=1}^n \varphi_{j+1}(\beta) \cdot \cos[\varphi_1(\beta)Z] & ; k = 1 \\ \prod_{j=k}^n \varphi_{j+1}(\beta) \cdot \left[\Phi_{22}^{k-1}(\varphi_k(\beta)l_{k-1}, \varphi_k(\beta)Z) \delta_{1,2k-1}(\beta) - \Phi_{12}^{k-1}(\varphi_k(\beta)l_{k-1}, \varphi_k(\beta)Z) \delta'_{1,2k-1}(\beta) \right] & ; k = \overline{1, n} ; \\ \left[\Phi_{22}^n(\varphi_{n+1}(\beta)Z, \varphi_{n+1}(\beta)l_{n+1}) \cdot \delta_{1,2n-1}(\beta) - \Phi_{12}^n(\varphi_{n+1}(\beta)Z, \varphi_{n+1}(\beta)l_{n+1}) \cdot \delta'_{1,2n-1}(\beta) \right] & ; k = n+1 \end{cases} \quad (2.41)$$

де $\beta_j, j = \overline{1, \infty}$ є коренями трансцендентного рівняння :

$$\delta(\beta) \equiv \delta_{12}(\varphi_{n+1}(\beta)l_n, \varphi_{n+1}(\beta)l_{n+1}) \cdot \delta'_{1,2n-1}(\beta) - \delta_{22}(\varphi_{n+1}(\beta)l_n, \varphi_{n+1}(\beta)l_{n+1}) \cdot \delta_{1,2n-1}(\beta) = 0. \quad (2.42)$$

Запишемо формулу (2.25) у вигляді

$$N_k^*(s, X, Z) = C_k^*(s, Z) \cdot \frac{sh\left[\sqrt{\tau_{m_k}} s X\right]}{sh\left[\sqrt{\tau_{m_k}} s\right]} \equiv C_k^*(s, Z) \cdot \omega_k^*(s, X). \quad (2.43)$$

Тоді Лаплас-оригінал виразу (2.43) буде відповідно обчислюватися за формулою [59, 200]:

$$L^{-1}[N_k^*(s, X, Z)] = L^{-1}[C_k^*(s, Z)] * L^{-1}[\omega_k^*(s, X)]. \quad (2.44)$$

Обчислюємо Лаплас-оригінал виразу $\omega_k^*(s, X)$

$$L^{-1}[\omega_k^*(s, X)] = L^{-1}\left[\frac{sh\sqrt{\tau_{m_k}} s X}{X \cdot sh\sqrt{\tau_{m_k}} s}\right] = \sum_{j_l=0}^{\infty} \frac{sh\sqrt{\tau_{m_k}} s X}{X \frac{d}{ds}\left[sh\sqrt{\tau_{m_k}} s\right]_{s=s_{j_l}}} \exp(s_{j_l} t).$$

Тут $s_{j_l} = -\frac{\pi^2 j_l^2}{\tau_{m_k}}, j_l = \overline{0, \infty}$ є коренями рівняння $sh\sqrt{\tau_{m_k}} s = 0$.

Використовуючи заміну змінних $\sqrt{s} = i\xi$ or $s = -\xi^2$, отримуємо Лаплас-оригінал

$$\omega_k(t, X) = \frac{2\pi}{\tau_{m_k}} \sum_{j_l=0}^{\infty} j_l (-1)^{j_l} \cdot \frac{\sin(j_l \pi \cdot X)}{X} \exp\left(-\frac{j_l^2 \pi^2}{\tau_{m_k}} t\right); k = \overline{1, n+1}.$$

В результаті інтегрування і спрощення остаточно отримуємо оригінал

$$Q_k(t, X, Z) = \frac{2\pi}{\tau_{m_k}} \sum_{j_l=0}^{\infty} j_l (-1)^{j_l+1} \frac{\sin(j_l \pi \cdot X)}{X \cdot \mu_{j_l}^2} \cdot \left(1 - \exp(-\mu_{j_l}^2 \cdot t) \cdot \left[1 - \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\varepsilon_{j_l j}(t)}{\beta_j^2 \cdot d\delta(\beta_j)} \right] \prod_{j=k}^n \varphi_{j+1}(\beta) \cdot \begin{cases} \prod_{j=1}^n \varphi_{j+1}(\beta) \cdot \cos[\varphi_l(\beta)Z] & ; k=1 \\ \begin{bmatrix} \Phi_{22}^{k-1}(\varphi_k(\beta)l_{k-1}, \varphi_k(\beta)Z) \cdot \delta_{1,2k-1}(\beta) - \\ -\Phi_{12}^{k-1}(\varphi_k(\beta)l_{k-1}, \varphi_k(\beta)Z) \cdot \delta_{1,2k-1}'(\beta) \end{bmatrix} & ; k=\overline{1, n} \\ \begin{bmatrix} \Phi_{22}^n(\varphi_{n+1}(\beta)Z, \varphi_{n+1}(\beta)l_{n+1}) \cdot \delta_{1,2n-1}(\beta) - \\ -\Phi_{12}^n(\varphi_{n+1}(\beta)Z, \varphi_{n+1}(\beta)l_{n+1}) \cdot \delta_{1,2n-1}'(\beta) \end{bmatrix} & ; k=n+1 \end{cases} \right), \quad (2.45)$$

де $\varepsilon_{j_l j}(t) \in$:

$$\varepsilon_{j_l j}(t) = \begin{cases} 1 - \exp[-(\beta_j^2 - \mu_{j_l}^2)t] & ; j_l \neq j \\ t & ; j_l = j \end{cases}.$$

Процедура обчислення коренів трансцендентного рівняння $\frac{d\delta(\beta)}{d\beta}$ подана в [238].

У повному обсязі дані отримані результати опубліковані в [237, 238].

Вибір функціонала-нев'язки. Вважаємо, що коефіцієнти дифузії $D_{\text{inter},m}, D_{\text{intra},m}$ задачі (2.1)–(2.6) невідомі, але поверхнях γ відомі сліди розв'язків (концентрацій)

$$c_m(t, z)|_{\gamma} = f_m(t, z)|_{\gamma}, \quad \bar{q}_m(t, z)|_{\gamma} = g_m(t, z)|_{\gamma}, \quad (2.46)$$

де $\bar{q}_m(t, z) = \frac{1}{R} \int_0^R q_m(t, r, z) dr$ – усереднене значення концентрації дифундованої

компоненти в мікропорах частинки, зосередженої в точці з координатою $r = R/2$.

Звідси отримуємо задачу (2.1)–(2.6), (2.46), що полягає в знаходженні параметрів $D_{\text{intra}} \in D, D_{\text{inter}} \in D$, где $D = \{v(t, z) : v|_{\Omega_m} \in C(\Omega_m), v > 0\}$, при яких розв'язок (c_m, q_m) задачі (2.1)–(2.6) задовольняє рівностям умовам (2.46).

Функціонал-нев'язка, що визначає величину відхилення шуканого розв'язку від його слідів на поверхнях Oz_j , запишеться у вигляді [140, 252]

$$J(D_{\text{inter}_m}, D_{\text{intra}_m}) = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{m+1} \int_0^T \left(\|c_m(\tau, z, D_{\text{inter}_m}, D_{\text{intra}_m}) - f_m\|_{L_2(\gamma)}^2 + \|\bar{q}_m(\tau, z, D_{\text{inter}_m}, D_{\text{intra}_m}) - g_m\|_{L_2(\gamma)}^2 \right) d\tau, \quad (2.47)$$

де $\|\varphi\|_{L_2(\gamma)}^2 = \int_{\gamma} \varphi^2 d\gamma$ – квадрат норми. В даному випадку $\|\varphi\|_{L_2(\gamma)} = |\varphi(t, z)|_{z \in \gamma}$.

Слідуючи [29, 35, 140, 252], на основі задачі (2.1)–(2.6), (2.46) при необхідності відновлення параметрів дифузії D_{intra_m} мікрочастинок m -ої складової багатосаруватого нанопористого середовища, отримуємо наступну задачу ідентифікації

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_m}{\partial t} &= D_{\text{intra}_m} \left(\frac{\partial^2 q_m}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_m}{\partial r} \right), \quad r \in (0, R), (t, z) \in \Omega_{mT}, \\ \frac{\partial q_m}{\partial r} \Big|_{r=0} &= 0, (t, z) \in \Omega_{mT}, \quad q_m \Big|_{r=R} = k_m c_m, (t, z) \in \Omega_{mT}, \\ q \Big|_{t=0} &= 0, \quad r \in (0, R), \quad z \in \Omega_m. \end{aligned} \quad (2.48)$$

Вважаємо, що в деяких точках $z = \gamma \in \Omega_m$ відомі значення концентрацій

$$c_m(t, z) \Big|_{\gamma} = f_m(t, z) \Big|_{\gamma}, \quad (2.49)$$

$$\bar{q}_m(t, z) \Big|_{\gamma} = g_m(t, z) \Big|_{\gamma}, \quad t \in (0, T). \quad (2.50)$$

Постановка початково-крайової задачі в приростах. Даючи прирости $\Delta D_{\text{intra}_m}^m$ значенням коефіцієнтів дифузії $D_{\text{intra}_m}^m + \Delta D_{\text{intra}_m}^m$, отримаємо відповідні прирости w і для концентрацій $q + w$. В результаті, нехтуючи членами другого порядку малості, одержимо наступну початково-крайову задачу в приростах

$$\frac{\partial}{\partial t} w(t, r, z) = D_{\text{intra}_m}^n \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial w}{\partial r} \right) + \Delta D_{\text{intra}_m}^n \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right), \quad r \in (0, R), \quad z \in (0, \ell), \quad t \in (0, T). \quad (2.51)$$

Початкові умови

$$w(t, r, z) \Big|_{t=0} = 0. \quad (2.52)$$

Крайові умови по змінній r

$$D_{\text{int } r a}^n \frac{\partial}{\partial r} w \Big|_{r=0} = -\Delta D_{\text{int } r a}^n \frac{\partial}{\partial r} q \Big|_{r=0}, \quad w \Big|_{r=R} = 0. \quad (2.53)$$

Для початково-крайової задачі (2.52)–(2.53) введемо до розгляду узагальнену крайову задачу.

Означення 1. Узагальненим розв'язком початково-крайової задачі (2.51)–(2.53) називається функція $w(t, r) \in L^2(0, T; V)$, яка $\forall z(r) \in V_0$ задовольняє рівностям

$$\int_0^R r^2 \frac{\partial w}{\partial t} z \, dr + a(w, z) = l_w(z), \quad t \in (0, T), \quad (2.54)$$

$$w \Big|_{t=0} = 0, \quad w \Big|_{r=R} = 0, \quad (2.55)$$

де $V = \{v(t, r) : v \in W_2^1(0, R), t \in (0, T)\}$, $V_0 = \{v(r) \in W_2^1(0, R) : v(t, R) = 0\}$,

$$a(w, z) = \int_0^R r^2 D_{\text{int } r a}^n \frac{\partial w}{\partial r} \frac{\partial z}{\partial r} \, dr, \quad l_w(z) = \int_0^R \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \Delta D_{\text{int } r a}^n \frac{\partial q}{\partial r} \right) z \, dr.$$

Спряжена задача. Слідуючи [29, 140, 252], введемо в розгляд позначення

$$\begin{aligned} \pi(u, v) &= (\bar{Y}(u) - \bar{Y}(u_n), \bar{Y}(v) - \bar{Y}(u_n)), \\ L(v) &= (g - \bar{Y}(u_n), \bar{Y}(v) - \bar{Y}(u_n)), \end{aligned} \quad (2.56)$$

де $\forall v \in U = R_+ = [0, +\infty)$, $\bar{Y}(v) = q(v; t, R/2)$, $u_n \in U$, $u_n = D_{\text{int } r a}^{u_n}$, $(\varphi, \psi) = \int_0^T \varphi \psi \, dt$.

З урахуванням (2.56) $\forall v \in U$ маємо

$$2J(v) = \pi(v, v) - 2L(v) + \|g - \bar{Y}(u_n)\|^2. \quad (2.57)$$

Нехай $u_n + \Delta u_n \in U$. Тоді $\forall \lambda \in (0, 1)$ $u_n + \lambda \Delta u_n \in U$. Звідси слідує

$$y(u_n + \lambda \Delta u_n; t, r) \approx y(u_n; t, r) + \lambda w(t, r), \quad (2.58)$$

де $y(u_n; t, r)$, $w(t, r)$ – розв'язки задач (2.48)–(2.50), (2.51)–(2.53) відповідно.

Нехтуючи членами другого порядку малості, с урахуванням (2.57), (2.58) отримуємо

$$\langle \nabla J_{u_n}, \Delta u_n \rangle = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{J(u_n + \lambda \Delta u_n) - J(u_n)}{\lambda} \approx (\bar{Y}(u_n) - g, \bar{Y}(u_{n+1}) - \bar{Y}(u_n)), \quad (2.59)$$

де $\bar{Y}(u_{n+1}) = \tilde{y}(u_{n+1}; t, R/2) = y(u_n; t, R/2) + w(t, R/2)$, ∇J_{u_n} – позначення градієнту функціоналу $J(u)$ в точці $u = u_n = D_{int ra}^{u_n} \in U$.

Слідуючи [29, 140, 252], з урахуванням (2.59) спряжена задача має вигляд

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{int ra}^{u_n} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) &= 0, \quad r \in \Omega_m, \quad t \in (0, T), \\ [\psi] \Big|_{r=R/2} &= 0, \quad t \in (0, T), \\ \left[D_{int ra}^{u_n} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right] \Big|_{r=R/2} &= -\frac{1}{r^2} (q(u_n; t, R/2) - g(t)), \quad t \in (0, T), \\ \frac{\partial \psi}{\partial r} \Big|_{r=0} &= 0, \quad \psi \Big|_{r=R} = 0, \quad t \in (0, T), \\ \psi \Big|_{t=T} &= 0, \quad r \in \Omega_m, \end{aligned} \quad (2.60)$$

де $[\psi] \Big|_{r=R/2} = \psi(t, R/2 + 0) - \psi(t, R/2 - 0)$.

Замість класичного розв'язку початково-крайової задачі (2.60) будемо використовувати її узагальнений розв'язок.

Означення 2. Узагальненим розв'язком початково-крайової задачі (2.60) називається функція $\psi(t, r) \in L^2(0, T; V_d)$, яка $\forall z(r) \in V_{d_0}$ задовольняє рівностям

$$-\int_0^T r^2 \frac{\partial \psi}{\partial t} z dt + a(\psi, z) = (q(D_{int ra}^{u_n}; t, R/2) - g(t)) z(R/2), \quad t \in (0, T), \quad (2.61)$$

$$\psi \Big|_{r=R} = 0, \quad t \in (0, T), \quad \psi(t, r) \Big|_{t=T} = 0, \quad r \in \Omega_d, \quad (2.62)$$

де множини $L^2(0, T; V_d)$, V_{d_0} вибираються, згідно [252].

Вибираючи в тотожності (2.61) замість функції z різницю $y(u_{n+1}; t, r) - y(u_n; t, r)$, нехтуючи членами другого порядку малості, з урахуванням (2.59) одержуємо

$$\begin{aligned} \langle \nabla J_{u_n}, \Delta u_n \rangle &\approx \int_0^T (y(u_n; t, R/2) - g(t)) (\tilde{y}(u_{n+1}; t, R/2) - y(u_n; t, R/2)) dt = \\ &= - \int_0^T r^2 \frac{\partial w}{\partial t} \psi dt + \int_0^T a(w, \psi) dt = \int_0^T \int_0^R \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \Delta u_n \frac{\partial q}{\partial r} \right) \psi dr dt. \end{aligned}$$

Звідси випливає, що $\nabla J_{u_n} \approx \tilde{\psi}_n$,

де

$$\tilde{\psi}_n = \int_0^T \int_0^R \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \psi dr dt. \quad (2.63)$$

Розв'язок спряженої крайової задачі. Розв'язок спряженої неоднорідної крайової задачі (2.60) отримано як аналітично, використовуючи підхід, викладений вище для прямої задачі, а також чисельно з допомогою модифікованої різницевої схеми Кранка-Ніколсона [38, 49, 139].

Результати даного підрозділу повністю опубліковані в [35, 237, 238].

2.1.3. Параметрична ідентифікація, числове моделювання і аналіз дворівневого переносу в неоднорідних середовищах сферичних кристалітів нанопористої структури

Процедура параметричної ідентифікації і моделювання. В процесі моделювання з використанням спеціально розроблених нами моделюючих програмних засобів в системі Microsoft Visual C++ було розв'язано дві задачі:

1) *Зворотня задача* - визначення слідувачі [29, 140, 252] та викладених в п. 2.1.1-2.1.2 методологічних онов моделювання та ідентифікації параметрів згідно експериментальних кривих кінетики адсорбції бензолу в неоднорідних нанопористих середовищах (цеоліт-каталітичних ложах нанопористих кристалітів) та аналітичного розв'язку кінетичних параметрів досліджуваного переносу. Грунтуючись на цих даних і описаному вище аналітичних розв'язках прямої і спряженої задач, були знайдені профілі коефіцієнтів дифузії в макропорах *Dinter* і в мікропорах кристалітів у внутрікристалітному просторі

Dintra. Це дозволило провести перевірку моделі на адекватність, а також в подальшому провести моделювання концентраційних профілів і деяких інших параметрів.

2) *Пряма задача* - використовуючи отримані в ході ідентифікації (зворотної задачі) профілі коефіцієнтів дифузії *Dinter* і *Dintra*, знаходження розподілів концентрацій в міжкристалічному та внутрікристалічному просторах, а відтак і загальної кількості поглинутої маси, оцінку умов рівноваги з урахуванням переносу на макро- і мікрорівні.

Відновлення профілів коефіцієнтів дифузії в *intercrystallite spaces* та *intracrystallite spaces*. В якості експериментальних даних для знаходження розподілів коефіцієнтів дифузії використовувалися криві експериментальних спостережень адсорбції бензолу в нанопористому цеоліт-катализаторі, отримані в лабораторії NMR- спектроскопії Університету Анрі Пуанкаре *Nancy 1* з методу ядерно-магнітного резонансу (NMR) [237, 238, 224] (Рис. 2.2). Рис. 2.2 ілюструє зміни в часі кількості адсорбованого бензолу в кожному *k*-му шарі неоднорідного нанопористого експериментального цеоліт-каталітичного ложа. Для прикладу $z=15\text{ mm}$ відповідає верхній поверхні каталітичного ложа, яка знаходиться в безпосередньому контакті з газовою фазою.

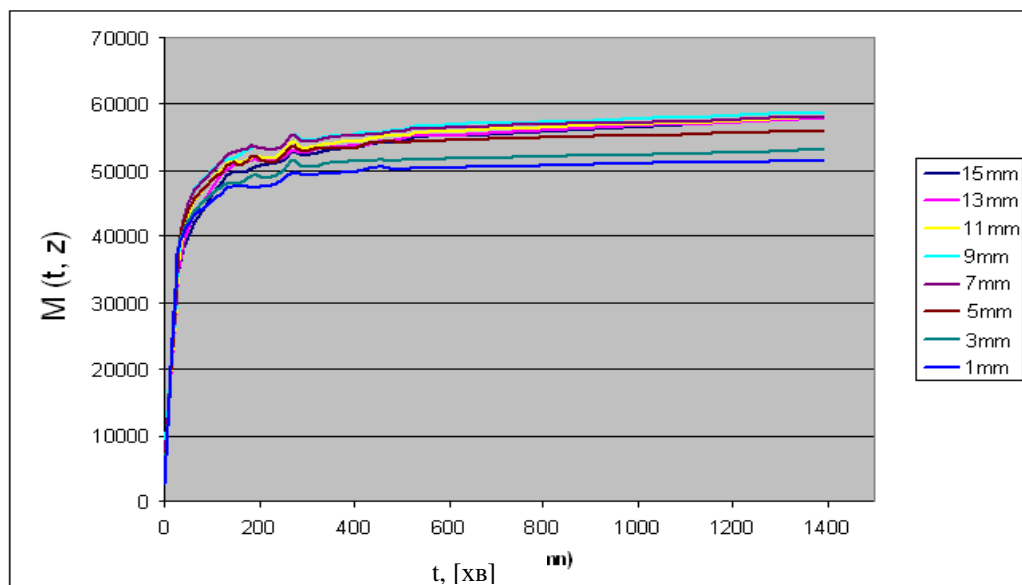


Рис. 2.2 . Дані експериментальних спостережень кількості адсорбованого бензолу для кожного *k*-го шару ложа неоднорідного цеоліт-катализатора

В якості аналітичного модельного розподілу використовувався розподіл адсорбованої маси $M_k(t, z) = C_k(t, z) + \frac{1}{R^2} \int_0^R q_k(t, r, z) r dr$ для в кожного k -го шару неоднорідного каталітичного ложа нанопористих частинок-кристалітів. Використовуючи для числового моделювання експериментальні профілі поглиненої маси бензолу (рис. 6.2) для макро- і нанопорів неоднорідного каталітичного ложа та моделюючи профілі, що абсорбується концентрації в макропорах C і мікропорах Q , згідно (2.41), (2.45), ідентифікуємо профілі коефіцієнтів дифузії для бензолу D_{inter} і D_{intra} .

Використовуючи експериментальні C_6H_{12} – профілі адсорбованої маси мікро і нанопорами каталітичного цеоліт-середовища та модельні концентраційні профілі адсорбтиву в *intraparticle space* Q згідно формули (2.45), з використанням спеціально розробленого **Visual C++** - програмного забезпечення шляхом розв'язання зворотної задачі параметричної ідентифікації відновлюємо профілі коефіцієнтів дифузії D_{inter} і D_{intra} для міжчастинкового і внутрічастинкового і простору, що відповідають експериментальним даним, що використовуються нами при моделюванні і перевірці моделі на вірогідність [35].

На рис. 2.3 показані відновлені профілі коефіцієнтів дифузії D_{inter} і D_{intra} в часі для чотирьох різних значень координати товщини (відстані z від низу ложа): $z1 = 14mm$; $z2 = 10 mm$; $z3 = 7mm$; $z4 = 3mm$. Як видно із рис. 2.3, коефіцієнти дифузії практично за експоненціальними залежностями зменшуються в часі разом із збільшення в порах концентрації адсорбованих молекул. D_{inter} зменшується від $1.4 m^2/s$ на початку адсорбції до $0.001 m^2/s$ біля стану рівноваги. Таким же чином, коефіцієнти дифузії D_{intra} зменшується з 10^{-12} до $10^{-14} m^2/s$. Ці результати добре узгоджуються з даними в літературі [171, 207, 210, 249].

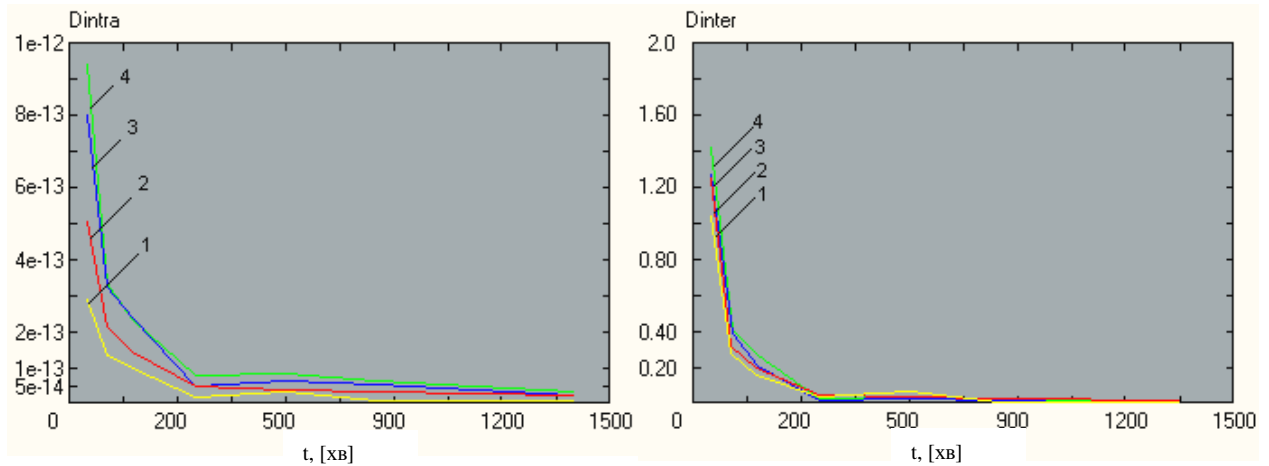


Рис. 2.3 Профілі коефіцієнтів дифузії для бензолу D_{inter} і D_{intra} [m^2/c] D_{inter} і D_{intra} [m^2/c]
 1) $z = 14 \text{ мм}$; 2) $z = 10 \text{ мм}$; 3) $z = 7 \text{ мм}$; 4) $z = 3 \text{ мм}$

Моделювання профілів концентрацій адсорбтиву в *intercrystallite spaces* та *intracrystallite spaces*. Використовуючи значення D_{inter} і D_{intra} (рис. 2.3) ми можемо обчислити розподіл концентрації в міжкристалітному просторі (2.41) та внутрікристалітному просторі (2.45) і повне значення адсорбованої маси у внутрікристалітному просторі для кожного моменту часу і для кожного положення в неоднорідному каталітичному середовищі-ложі (z) та в нанопористому кристаліті (z, r).

Зокрема, рис. 2.4 ілюструє порівняльний аналіз кінетичних характеристичних розподілів у часі: експериментальних (криві 1) та модельних (криві 2) кінетичних кривих адсорбованої маси для чотирьох положень в неоднорідному нанопористому каталітичному цеоліт-ложі z : $z = 1 \text{ мм}$, $z = 7 \text{ мм}$, $z = 11 \text{ мм}$, $z = 15 \text{ мм}$. Модельні криві добре узгоджуються з експериментальними. Значення відносної похибки не перевищує 3-5 % для нижньої частини каталітичного ложа ($z = 1 \text{ мм}$; $z = 7 \text{ мм}$). А для верхньої частини ($z = 11 \text{ мм}$, $z = 15 \text{ мм}$), величина відносної похибки не перевищує 3%. Для тривалого часу дифузії у *intracrystallite spaces* (більше 300 min) можна спостерігати умову рівноваги для всіх кривих.

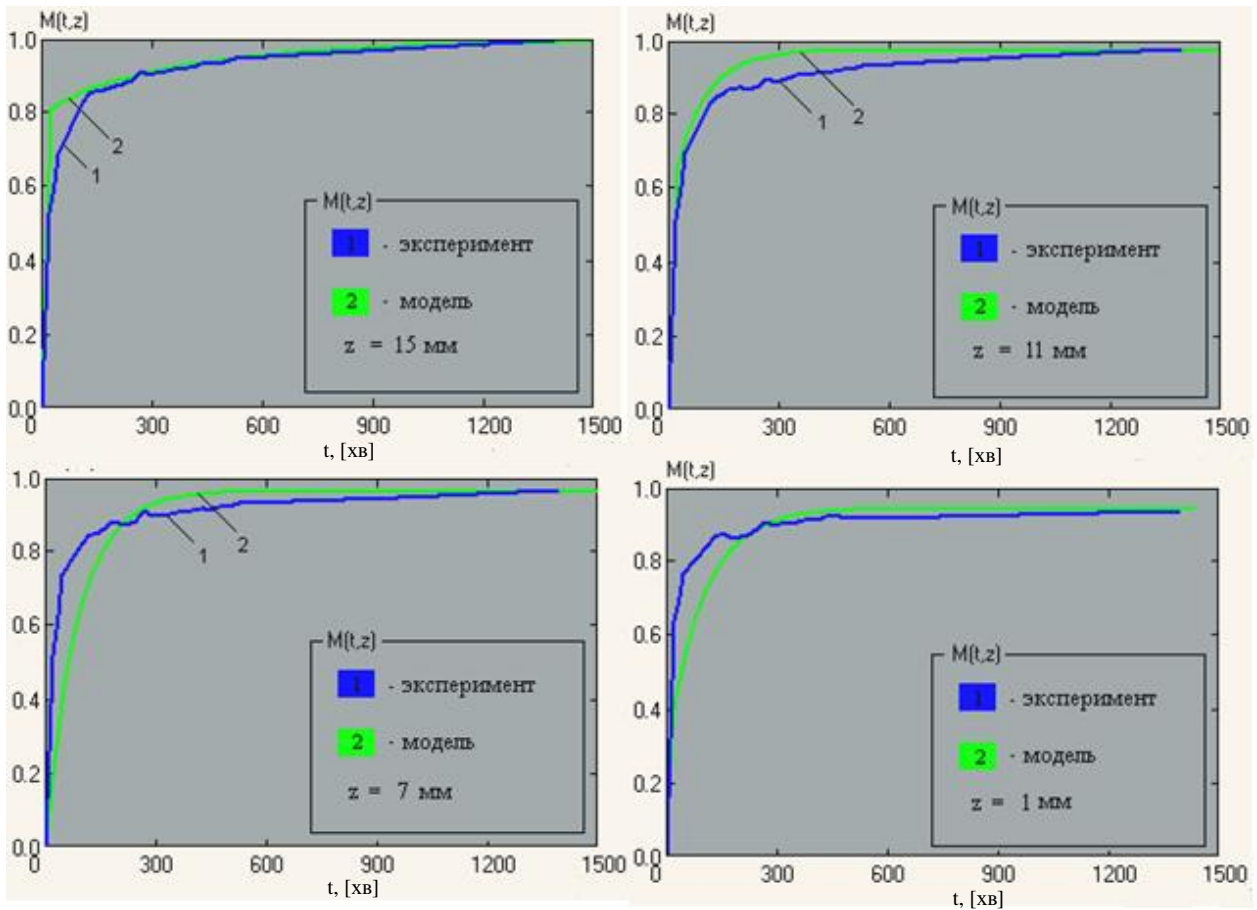


Рис. 2.4 Модельні і експериментальні криві безрозмірної адсорбованої маси від часу t для різних значень координати товщини z неоднорідного каталітичного ложа

Для положення в неоднорідному нанопористому середовищі рівного $z=15\text{мм}$, значення безрозмірної адсорбованої маси, що є рівноважною в мікро- і нанопорах кристалітів дорівнюють 0.99. Для положення в ложі рівного $z=11\text{мм}$, значення безрозмірної адсорбованої маси, що знаходиться в рівновазі в мікропорах кристалітів дорівнюють 0.96. Для нижньої частини неоднорідного каталітичного ложа кристалітів, ми можемо спостерігати природне скорочення безрозмірної адсорбованої рівноважної маси як результат зменшення концентрації макропорах міжкристалітного простору $C(t,z)$ (рис.7). Так, для $z=7\text{мм}$ і $z=1\text{мм}$ значення безрозмірної адсорбованої маси рівне 0.94 і 0.92 відповідно.

Для положення в каталітичному ложі $z=15\text{ мм}$ ($Z=1$) - профіль концентрації в міжкристалічному просторі значення концентрації $C(t,z)$ для наближається до 1 (рис. 2.5), що узгоджується з безрозмірною крайовою умовою (2.4). Збіжність до

крайової умови можна візуально спостерігати для всіх даних випадків і теоретично забезпечується методами використаними для отримання аналітичного розв'язку моделі (2.1) - (2.6) [35, 238].

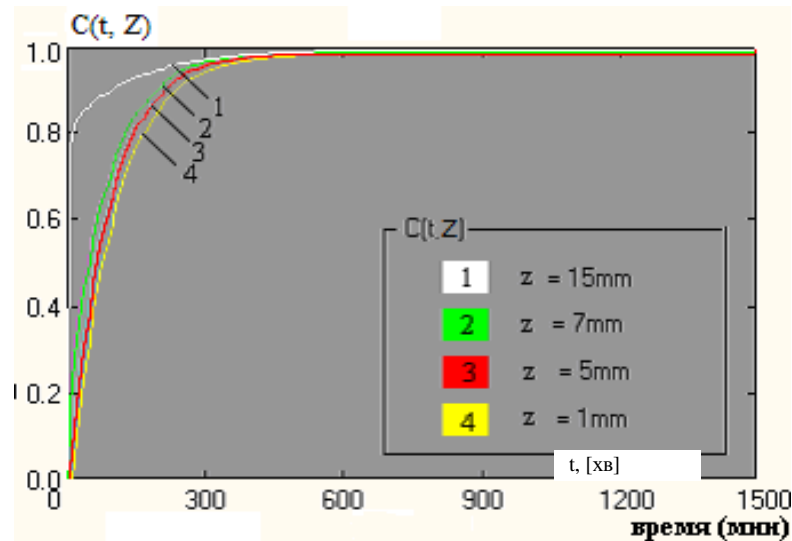


Рис. 2.5 - Профілі концентрації C_6H_6 в міжкристалітному просторі $C(t, z)$ від часу t для різних значень координати положення z від низу неоднорідного каталітичного ложа

На рис. 2.6 показані концентраційні профілі у внутрікристалітному просторі як функції безрозмірної відстані від центру кристаліту X в різні моменти часу t [min] для чотирьох положень в неоднорідному цеоліт-ложі z [мм]. Як видно з рис. 2.6 градієнти концентрацій в кристалітах є добре виражені для різних значень часу адсорбції, так і від положення кристалітів в каталітичному ложі, особливо тих кристалітів, що розташовані ближче до дна каталітичного ложа. Ці градієнти є вираженими більше біля поверхні кристаліта ($X=1$) і менше в центрі ($X=0$).

Для дистанцій $z=1,5$ і 7 mm максимум градієнта концентрацій складає 0.13 та 0.12 mm-1. Якщо чим ближче наближатись до вершини каталізатора (положення $z=15$ mm), то градієнт концентрацій адсорбованої маси є практично незалежним від часу адсорбції t .

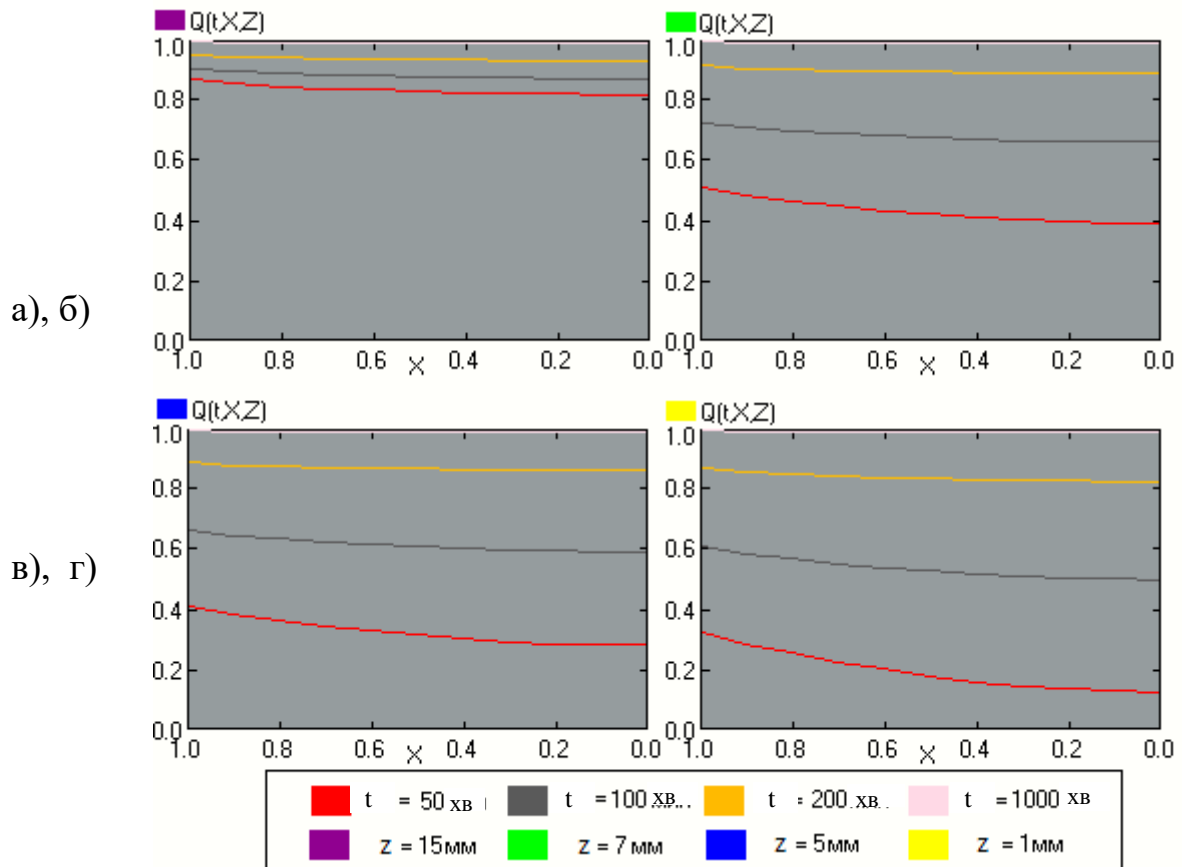


Рис. 2.6 - Профілі концентрації адсорбованої маси у внутрікристалітному просторі для різних положень кристалітів в каталітичному цеоліт-каталізаторі $z(\text{мм})$ і для різних моментів часу t :
а) $z=15\text{мм}$; б) $z=7\text{мм}$; в) $z=5\text{мм}$; д) $z=1\text{мм}$

Аналогічні результати отримані для інших експериментальних спостережень, виконаних у лабораторії фізики і механіки неоднорідних середовищ Університету П'єра і Марії Кюрі *Paris 6* та ESPCI, за участю авторів [35, 237, 238]. Вони проводилися для систем адсорбції бензолу і гексану в середовищі цеоліту ZSM-2. Результати експериментів подані у вигляді профілів зміни сумарної накопиченої маси дифундуваної компоненти вздовж досліджуваного експериментального зразка. Для отримання картини еволюції профілів в часі, експериментальні спостереження здійснювались для різних періодів часу (подані на рис. 2.7 в год).

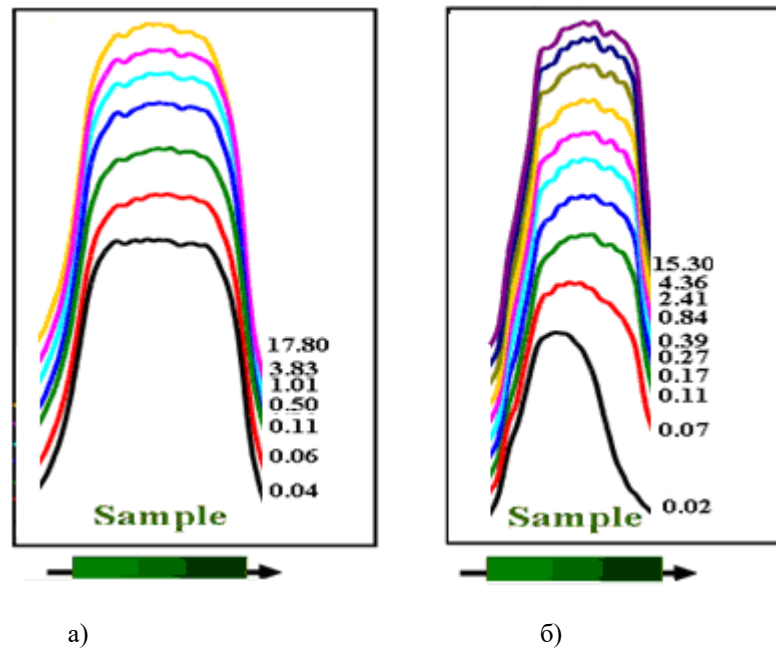


Рис. 2.7 - Експериментальні дані досліджень масопереносу в каталітичній середовищі: а) - гексан, б) - бензол

Виконувана процедура ідентифікації полягає у визначенні коефіцієнтів внутрішньої дифузії D_{intra_m} для системи монокомпонентної адсорбції в нанопористому каталітичному ложі з використанням описаної методології ідентифікації. При проведенні ідентифікації, матриця експериментальних даних $\left[M_{\text{exp}_{k_i}} \right]_{k=1, \overline{N}}^{i=1, \overline{M}}$ заповнювалася значеннями сумарної поглиненої маси вздовж координати z для різних часових відрізків протікання процесу адсорбції, для чого використовувалися криві адсорбції (бензолу і гексану) у пористих цеоліт-каталізаторах (рис. 2.7) [35].

Результати проведеної ідентифікації кінетики внутрішньої дифузії з використанням описаної вище методики ідентифікації, подані на рис. 2.8-2.12 для різних часових зрізів по координаті z товщини шару– нанопористого середовища, відповідних різної тривалості адсорбції (дифузії в мікро-і нанопор) згідно з програмою проведених фізичних експериментів. Прийняті величини інших параметрів: $l=0.1\text{ м}$, $R=0.001\text{ м}$, $\varepsilon_{\text{inter}}=0.8$.

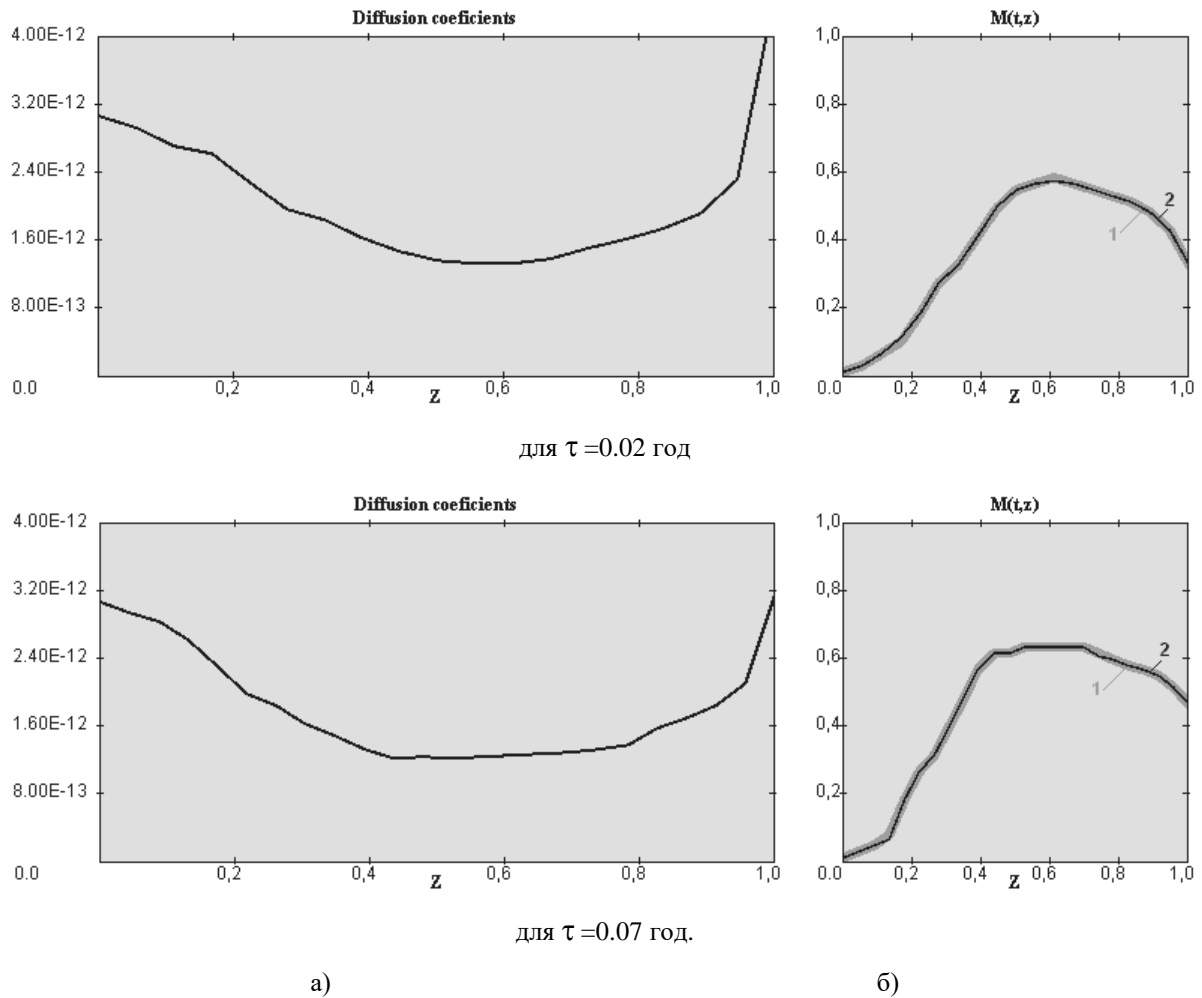


Рис. 2.8 –. Результати ідентифікації коефіцієнтів дифузії бензолу для часів $\tau = 0.02$ і $\tau = 0.07$
 а) розподіл коефіцієнтів дифузії, б) порівняння модельної (2) і експериментальної (1) кривих
 адсорбованої маси

На рис. 2.8 подані ідентифіковані розподілу коефіцієнта дифузії D_{intra} (а) і адсорбованої маси (б) вздовж координати z (основного напрямку перенесення) для системи адсорбції бензолу для двох часових зрізів кінетики $\tau = 0.02$ і $\tau = 0.07$, пов'язані з початкової стадії адсорбції [237, 31]. Як видно з рис. 2.8, б), профілі адсорбції маси (як експериментальні (1) так і модельні (2)), що демонструють стан заповнення масою мікропор, мають неоднорідний характер вздовж шару каталітичного ложа. Проаналізуємо стан кінетики адсорбції справа наліво по товщині зразка. Так для часового зрізу $\tau = 0.02$ год, заповнення підсистеми пор, розташованих у вхідній частині каталітичного ложа (положення безрозмірної координати товщини шару $z \in [0.8, 1]$), становить $0.35 \div 0.5$ одиниць, Тут маємо зону деякого експоненціального зростання адсорбованих маси по товщині шару.

Для зони, розташованої ближче до центру ложа (положення координати товщини $z = 0.8 \div 0.5$), заповнення складає $0.5 \div 0.58$ од. Максимум маси (найбільша кількість молекул бензолу) зосереджено в зоні ложа, локалізованого положеннями безрозмірною координати $z = 0.65 \div 0.6$ і становить 0.58 од. Далі (положення координати товщини $z = 0.4 \div 0.0$) спостерігаємо практично лінійний спад величини адсорбованої маси з 0.3 до 0.01 од. Останнє найменше значення величини адсорбованої маси відповідає положенню виходу робочої зони мікропористого каталітичного ложа.

Якщо тепер проаналізувати отриманий профіль відновлених коефіцієнтів дифузії D_{intra} (рис. 2.8, а)) для часового зрізу $\tau = 0.02 \text{ год}$, то також можна побачити три характерних ділянки, що мають залежності зворотного характеру по відношенню розподілу адсорбованої маси. Так на першій ділянці (аналізуємо криву справа наліво: $z = 1.0-0.8$) спостерігається досить різке спадання значення коефіцієнта дифузії D_{intra} від $4.0 \cdot 10^{-12}$ до $1.6 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ (деяка характерна зона експоненціального спаду). Далі на відрізку $z = 0.8 \div 0.7$ маємо незначне лінійне спадання значення коефіцієнта дифузії до значення $1.5 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$. Наступний відрізок шару ($z = 0.7 \div 0.5$) характеризується практично постійним значенням коефіцієнта дифузії з незначною випуклістю в центрі. Мінімальне значення коефіцієнта дифузії тут становить $1.35 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$, що відповідає максимальному значенню величини заповненої маси на графіку адсорбованої маси (рис. 2.8, б). Відрізки $z = 0.5 \div 0.4$ і $z = 0.4 \div 0.2$ характеризуються лінійним зростанням коефіцієнта дифузії до значень $1.6 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ і $2.8 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ відповідно. На останній ділянці шару при $z = 0.2 \div 0$ спостерігається незначне зростання коефіцієнта дифузії до $3.0 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$.

Порівнюючи результати для часових зрізів $\tau = 0.07 \text{ год}$ і $\tau = 0.02 \text{ год}$, можна помітити згодом незначну, але чітко виражену еволюцію профілів як значень поглиненої маси в бік їх збільшення, так і значень коефіцієнтів дифузії в бік зменшення, що пов'язано з накопиченням поглинених молекул бензолу в мікропорах адсорбенту.

Слід зауважити, як видно з графіків порівняння експериментальних (1) і модельних (2) кривих адсорбованої маси (рис. 2.8, б)), що ці графіки в достатній мірі узгоджуються між собою і практично, за незначними відхиленнями, практично «точка в точку» збігаються, що показує високу ефективність запропонованої методики ідентифікації та забезпечує адекватність моделі результатами експериментальних спостережень. Забігаючи наперед, слід відмітити, що аналогічна картина спостерігається і для всіх інших розглянутих нижче результатів.

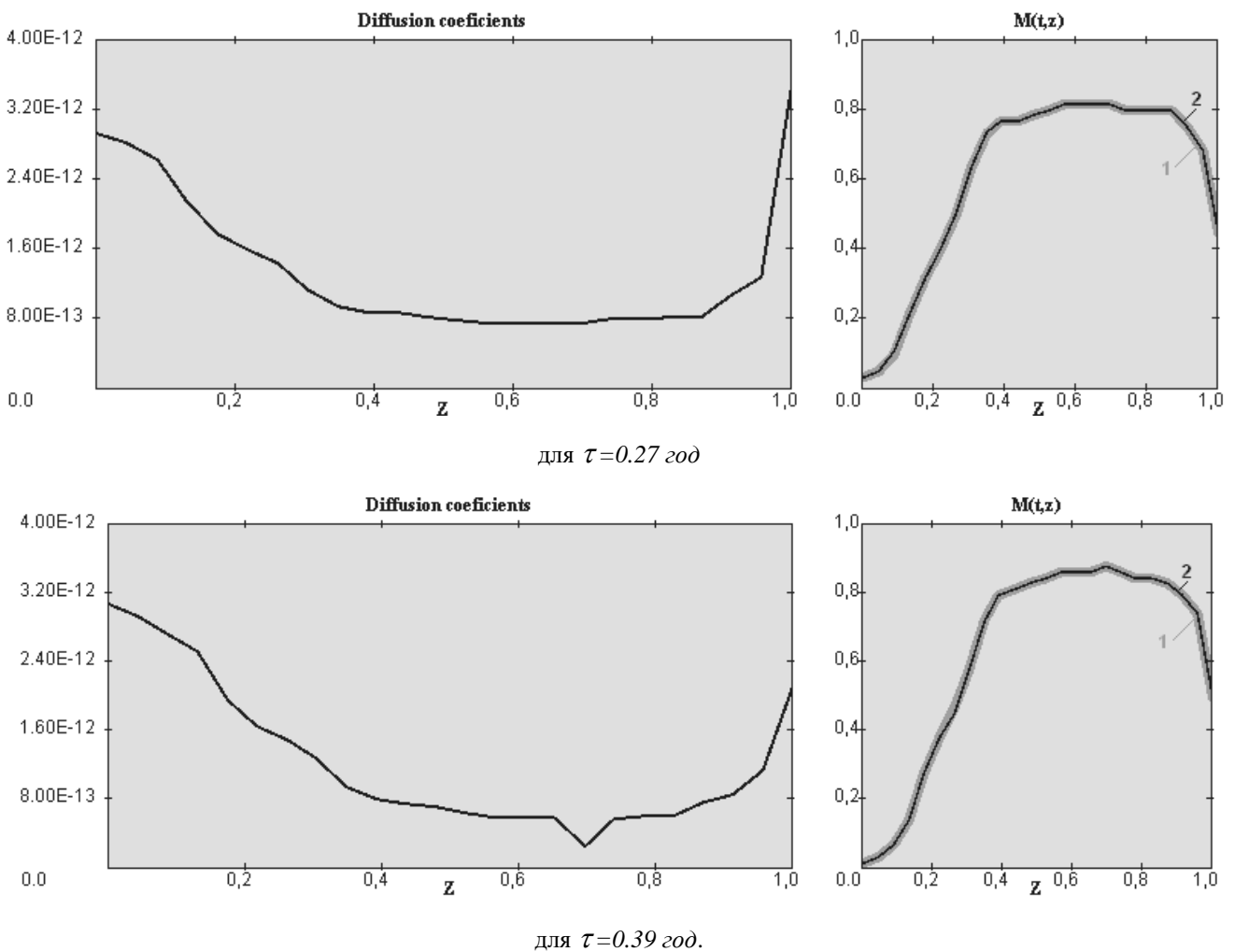


Рис. 2.9. Результати ідентифікації коефіцієнтів дифузії бензолу для часів $\tau = 0.27$ і $\tau = 0.39$
 а) розподіл коефіцієнтів дифузії , б) порівняння модельної (2) і експериментальної (1) кривих адсорбованої маси

Подальшу картину кінетики адсорбції можна простежити за результатами,

отриманими для наступних часових зрізів, поданих на рис. 2.9, $\tau = 0.27$ год і $\tau = 0.39$ год, що відображають середній період адсорбції. Так для часового зрізу $\tau = 0.27$ год для відрізка $z = 1.0 \div 0.8$, заповнення складає $0.45-0.75$ од., значення коефіцієнтів дифузії змінюється від $3.51 \cdot 10^{-12}$ до $1.068 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$, що на 25-30% менше від відповідних значень попереднього періоду. Відповідно для шару $z = 0.8 \div 0.4$ заповнення становить $0.76 \div 0.82$ од. Значення коефіцієнтів дифузії D_{intra} зменшується від $8.26 \cdot 10^{-13}$ до $7.45 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$.

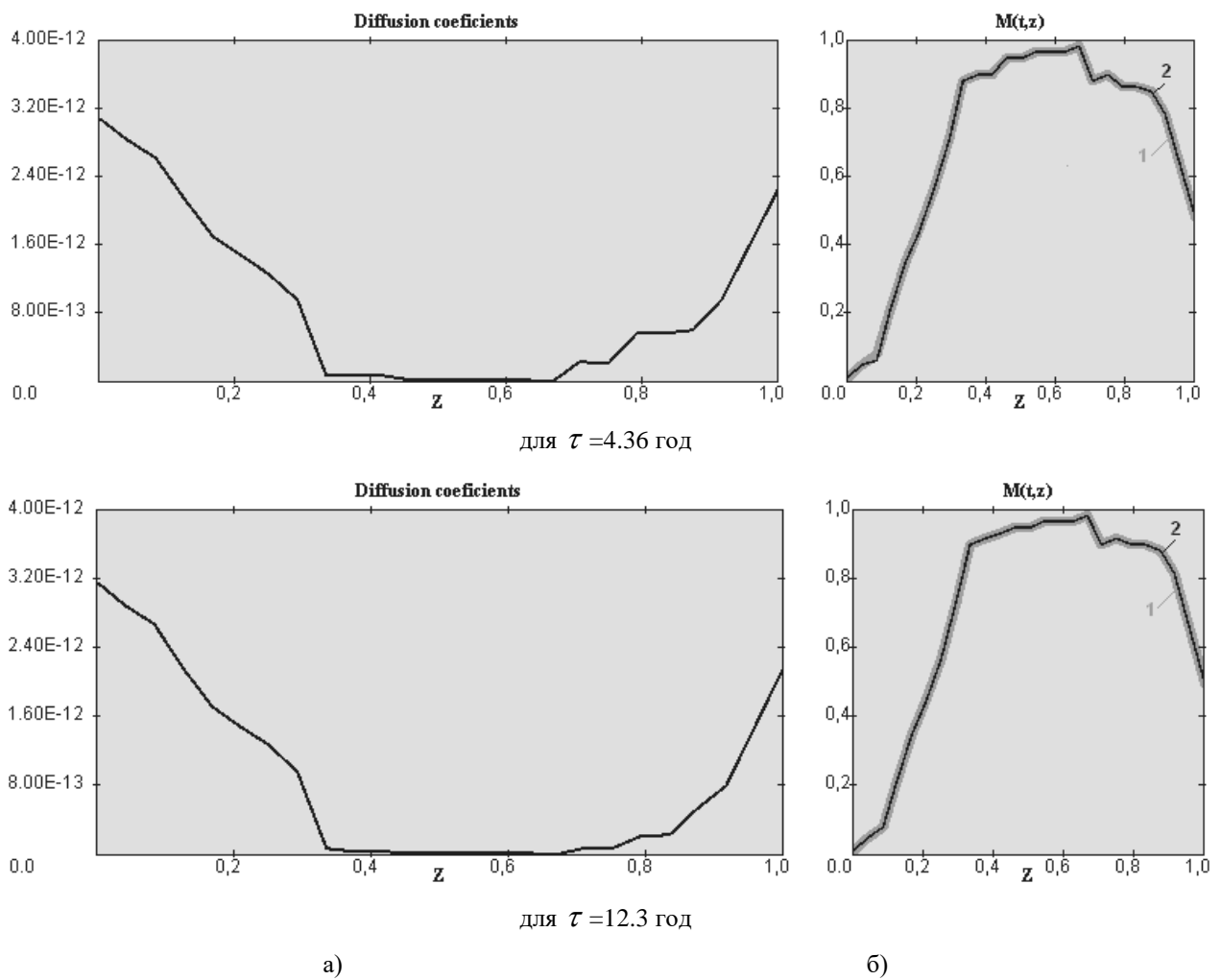


Рис. 2.10. Результати ідентифікації коефіцієнтів дифузії бензолу для часів $\tau = 4.36$ и $\tau = 12.3$ (умова рівноваги) а) профілі коефіцієнтів дифузії, б) порівняння модельної (2) і експериментальної (1) кривих адсорбованої маси

Для часового зрізу $\tau = 0.39$ год (шар $z = 1.0 \div 0.8$) заповнення складає $0.5 \div 0.79$ од., а значення коефіцієнтів дифузії змінюється від $2.138 \cdot 10^{-13}$ до

$8.62 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2 / \text{с}$, що на 40-45% менше від розглянутого попереднього часового зрізу. Для шару $z = 0.8 \div 0.4$ заповнення складає 0.81-0.88, а значення коефіцієнтів дифузії змінюється від $2.49 \cdot 10^{-13}$ до $7.549 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2 / \text{с}$.

Важливим елементом моделювання кінетики адсорбції є вивчення еволюції системи до її рівноваги (станом максимально можливого насичення мікропори адсорбтивом). Картину еволюції станів системи до її рівноваги можна простежити, послідовно проаналізувавши зміни форм кривих (1) і (2) адсорбованої маси (рис. 2.7-2.10, б)). Починаючи з часового зрізу $\tau = 4.36 \text{ год}$, форма кривої стабілізується і при подальшому продовженні адсорбції практично дуже мало змінюється.

Наступний $\tau = 12.3 \text{ год}$ (досліджуваний часовий зріз більше як у 3,5 рази збільшений з попереднім) показує практично той же профіль адсорбованої маси в мікропорах, що підтверджує досягнення умови рівноваги системи.

Іншим важливим встановленим нами фактом, що підтверджує досягнення рівноваги, є отримана картина еволюції коефіцієнтів дифузії (рис. 2.8-2.10, а)). Причому, ступінь еволюції форми профілів коефіцієнтів дифузії D_{intra} зменшується з часом і при великих тривалостях адсорбції (більше $\tau = 4.36 \text{ год}$) профілі коефіцієнтів дифузії практично уже не змінюються, що також з іншого боку підтверджує факт досягнення системою стану рівноваги. Для часових зрізів $\tau = 12.3 \text{ год}$ і $\tau = 4.36 \text{ год}$ спостерігається майже однакові картини кривих поглиненої маси та профілів коефіцієнтів дифузії D_{intra} . Зокрема, для робочої зони $z = 1.0 \div 0.8$ заповнення пор масою складає $0.5 \div 0.9$ од., значення коефіцієнтів дифузії змінюється від $2.19 \cdot 10^{-12}$ до $2.29 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2 / \text{с}$. Для зони $z = 0.8 \div 0.4$ заповнення пор масою становить $0.91 \div 0.985$ од., значення коефіцієнтів дифузії змінюється від $1.683 \cdot 10^{-14}$ до $8.74 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2 / \text{с}$.

Простежити в комплексі динаміку зміни профілів розподілів коефіцієнтів внутрічастинкової дифузії D_{intra} вздовж адсорбенту в часі також можна на рис. 2.11, де зведено всі ідентифіковані коефіцієнтні профілі.

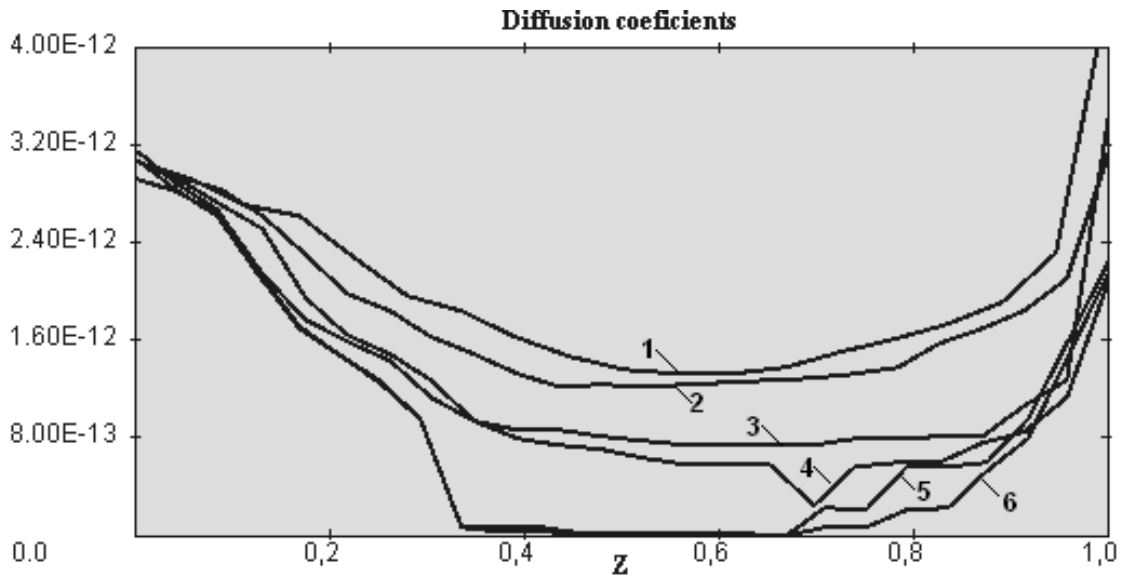


Рис. 2.11. Профілі розподілів коефіцієнтів дифузії D_{intra} вздовж зразка

1 - $\tau=0.02$ 2 - $\tau=0.07$ 3 - $\tau=0.27$ 4 - $\tau=0.39$ 5 - $\tau=4.36$ 6 - $\tau=12.3$ (год)

На рис. 2.12 показано 3D-динаміка зміни інтегральної маси адсорбованих молекул бензолу в нанопористого каталітичному цеоліт-ложі. Діаграма відображає динаміку заповнення бензолом мікропор каталітичного ложа в залежності від часу (c) і безрозмірної координати товщини шару аж до досягнення стану рівноваги системи [35].

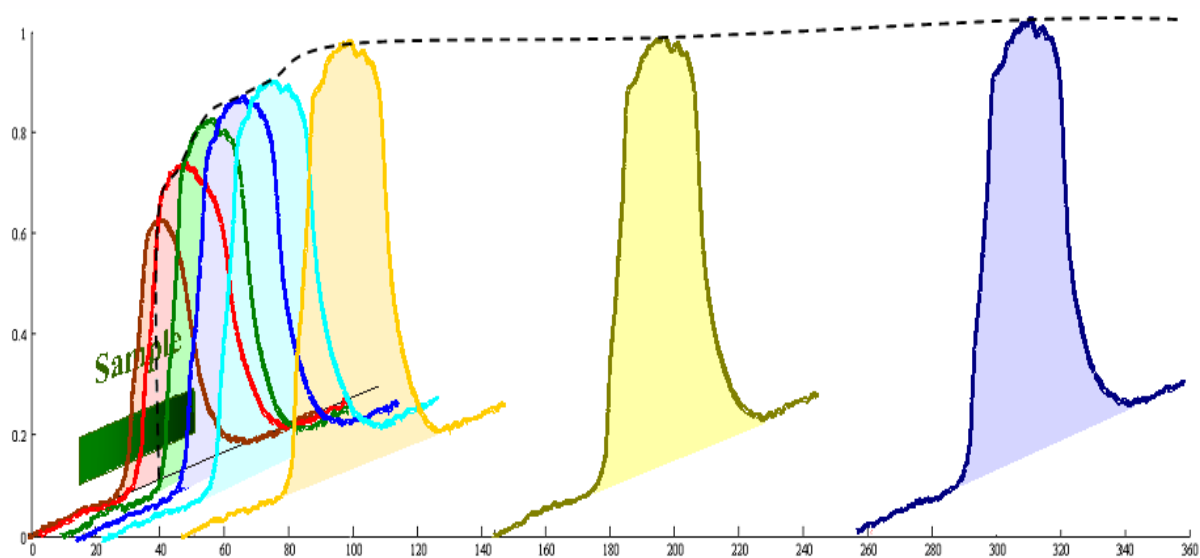


Рис. 2.12. 3D-динаміка зміни інтегральної маси адсорбованих молекул бензолу в нанопористого каталітичному цеоліт-ложі

2.2. Функціональна ідентифікація коефіцієнтів внутрічастинкової дифузії в неоднорідному багатокомпонентному середовищі нанопористих частинок

В попередніх підрозділах роботи виконано теоретичне обґрунтування та подані результати моделювання систем дворівневого адсорбційного масопереносу в неоднорідних каталітичних середовищах нанопористих частинок. В [35, 38] з використанням результатів теорії оптимального управління станом складних систем [29, 140, 252], нами виконані постановки прямих і спряжених крайових задач для отримання градієнтів функціоналів-нев'язок. В [35] нами реалізована градієнт-процедура ідентифікації параметрів внутрішньої кінетики переносу та виконано відновлення виділених на середніх проміжках часу розподілів значень коефіцієнтів дифузії для внутрічастинкового переносу з використанням результатів експериментальних досліджень [237, 238].

Разом з тим, важливим аспектом ідентифікації досліджуваних нанопористих систем переносу є розробка і застосування методів функціональної ідентифікації, що дозволяють визначити невідомі коефіцієнтні параметри та умови не у вигляді чисел, а як функціональні залежності, зокрема, від часової або однієї із геометричних координат. Такий підхід дає можливість отримати для дослідників більш наглядну візуалізацію, прослідкувати в динаміці комплексну еволюцію параметрів, що визначаються, для всього діапазону їх визначення, прослікувати можливі зміни профілів градієнта функціоналу-нев'язки, зміну самої величини нев'язки та ін.

Метою даного етапу дослідження, слідуючи [35, 38], є створення на основі результатів теорії оптимального управління станом складних багатокомпонентних розподілених систем [140, 252], розглянутих моделей масопереносу в нанопористих середовищах частинок, ефективної методики і процедури функціональної градієнтної ідентифікації параметрів внутрішньої кінетики досліджуваних систем переносу та одержання функціональних

розподілів значень коефіцієнтів дифузії для внутричастинкового масопереносу, що є основним лімітуючим чинником внутрішньої кінетики системи в цілому.

2.2.1. Побудова алгоритму функціональної ідентифікації коефіцієнтів внутричастинкової дифузії D_{intra_m}

Слідуючи [29, 140], для відновлення коефіцієнтів внутричастинкової дифузії D_{intra_m} мікрочастинок m -ої складової (шару) багатоскладового нанопористого середовища, отримуємо наступну пряму задачу ідентифікації

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_m(t, r, z)}{\partial t} &= D_{intra_m} \left(\frac{\partial^2 q_m}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_m}{\partial r} \right), \quad r \in (0, R), (t, z) \in \Omega_{mT}, \\ \frac{\partial q_m}{\partial r} \Big|_{r=0} &= 0, (t, z) \in \Omega_{mT}, \quad q_m \Big|_{r=R} = k_m c_m(t, z), (t, z) \in \Omega_{mT}, \\ q \Big|_{t=0} &= 0, \quad r \in (0, R), \quad z \in \Omega_m, \quad m = \overline{1, M}, \end{aligned} \quad (2.64)$$

де M – кількість шарів Ω_m багатоскладового середовища,

q_m, c_m – концентрації речовини, відповідно в адсорбованому стані та рідині (газі) в m -му шарі,

R – радіус сферичних частинок мікрочастинок, що складають матрицю нанопористого багатоскладового середовища,

k_m – константа адсорбції m -го шару середовища, $\Omega_{mT} = \Omega_m \times (0, T)$.

Вибір функціоналу-нев'язки. Вважаючи коефіцієнти дифузії D_{intra_m} невідомими, при умові, що на поверхнях спостереження $z = \gamma \in \Omega_m$ відомі сліди розв'язків (значення концентрацій)

$$\bar{q}_m(t, z) \Big|_{\gamma} = g_m(t) \Big|_{\gamma}, \quad t \in (0, T), \quad (2.65)$$

де $\bar{q}_m(t, z) = \frac{1}{R} \int_0^R q_m(t, r, z) dr$ – усереднене значення концентрації дифундованої компоненти в мікропорах частинок, яке будемо вважати рівними концентрації (розв'язку крайової задачі (2.64)) на лінії $r = R/2$ при $(t, z) \in \Omega_{mT}$.

Отримана задача (2.64), (2.65) полягає в знаходженні функціональної залежності кінетичних параметрів $D_{\text{intra}_m} \in D$, де $D = \{v(t, z): v|_{\Omega_m} \in C([0, T]), v > 0\}$, як функцій, залежних від часу, при яких розв'язок q_m початково-крайової задачі (2.64) задовольняє умові (2.65).

В даному випадку функціонал-нев'язка, що визначає величину відхилення шуканого розв'язку від його сліду на поверхнях спостереження $\gamma \in \Omega_m$, буде мати вигляд [29, 35, 140, 252]

$$J(D_{\text{intra}_m}(t)) = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{n+1} \int_0^T \left\| \bar{q}_m(t, z, D_{\text{intra}_m}(t)) - g_m(t) \right\|_{L_2(\gamma)}^2 dt = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{n+1} \int_0^T \left\| q_m(t, R/2, D_{\text{intra}_m}(t)) - g_m(t) \right\|_{L_2(\gamma)}^2 dt, \quad (2.66)$$

де $\|\phi\|_{L_2(\gamma)}^2$ – квадрат норми, тут $\|\phi\|_{L_2(\gamma)} = |\phi(t, z)|_{z \in \gamma}$, $n+1$ – кількість шарів багатоскладового середовища.

При відомих концентраціях $c_m(t, z)$ задача (2.64), (2.65) може бути розглянута для кожної точки z для кожного m -го сегменту. Функціонал-нев'язка відхилення шуканого розв'язку від його слідів на поверхнях спостереження $\gamma \in \Omega_m$ запишеться у вигляді

$$J(D_{\text{intra}_m}) = \frac{1}{2} \int_0^T \left\| q_m(\tau, R/2, D_{\text{intra}_m}(\tau)) - g_m \right\|_{L_2(\gamma)}^2 dt. \quad (2.67)$$

Постановка прямої задачі ідентифікації для функцій $N_m = q_m \frac{r}{R}$. З метою практичної реалізації та зручності аналітичних розрахунків, аналізу функціональних залежностей і взаємовпливів, використовуючи заміни змінних $q_m(t, X, z) = \frac{N_m}{X}$, $X = \frac{r}{R}$, одержуємо наступну постановку задачі ідентифікації для функцій $N_m(t, X, z)$ в безрозмірному вигляді

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_m(t, X)}{\partial t} &= \frac{D_{\text{intra}_m}}{R^2} \frac{\partial^2 N_m}{\partial X^2}, \quad X \in (0, 1), (t, z) \in \Omega_{mT}, \\ \lim_{X \rightarrow 0} \left[\frac{1}{X} \left(\frac{dN_m}{dX} - \frac{1}{X} N_m \right) \right] &= 0, \quad N_m|_{X=1} = k_m c_m, \quad (t, z) \in \Omega_{mT}, \\ N_m|_{t=0} &= 0, \quad X \in (0, 1). \end{aligned} \quad (2.68)$$

Відомі сліди розв'язків в точці $z = \gamma \in \Omega_m$ мають вигляд

$$2N_m \left(t, \frac{1}{2}, z \right) \Big|_{\gamma} = g_m(t) \Big|_{\gamma}, \quad t \in (0, T). \quad (2.69)$$

В результаті отримуємо задачу (2.68), (6.69), що полягає в знаходженні $D_{\text{intra}_m} \in D$, $D = \{v(t, z): v \in C(0, T), v > 0, z \in \Omega_m\}$, при яких розв'язок N_m задачі (2.68) задовольняє рівності (2.69).

Функціонал-нев'язка відхилення шуканого розв'язку N_m від його слідів на поверхнях $\gamma \in \Omega_m$ в цьому випадку має вигляд

$$J(D_{\text{intra}_m}(t)) = \frac{1}{2} \int_0^T \left\| 2N_m \left(t, \frac{1}{2}, D_{\text{intra}_m}(t) \right) - g_m(t) \right\|_{L_2(\gamma)}^2 dt. \quad (2.70)$$

Розв'язання прямої задачі. Використовуємо скінченне інтегральне перетворення Фур'є по просторовій змінній, визначене наступними інтегральними операторами [32, 72]

– прямої дії

$$F_s [N_m(t, X)] = \int_0^1 N_m(t, X, z) \cdot \mathcal{G}(X, \eta_m) dX = \int_0^1 N_m(t, X, z) \cdot \sin \eta_k X dX \equiv N_{mk}(t, z); \quad (2.71)$$

– зворотної дії

$$F_s^{-1} [N_{mk}(t, z)] = \sum_{k=1}^{\infty} N_{mk}(t, z) \frac{\mathcal{G}(X, \eta_m)}{\|\mathcal{G}(X, \eta_m)\|^2} = 2 \sum_{k=1}^{\infty} N_{mk}(t, z) \sin \eta_k X \equiv N_m(t, X, z); \quad (2.72)$$

– основної тотожності інтегрального перетворення диференціального оператора Лапласа

$$F_s \left[\frac{\partial N_m}{\partial X^2} \right] = \int_0^1 \frac{\partial^2 N_m}{\partial X^2} \mathcal{G}(X, \eta_k) dX = -\eta_k^2 N_{mk}(t, z) + \left[\frac{\partial N_m}{\partial X} \mathcal{G}(X, \eta_k) - \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial X} N_m(t, X, z) \right]_{X=0}^{X=1} = -\eta_k^2 N_{mk}(t, z) + (-1)^{k+1} \eta_k c_m(t, z), \quad (2.73)$$

де $\mathcal{G}(X, \eta_k) = \sin \eta_k X$, $\eta_k = k\pi$, $k = \overline{1, \infty}$, – спектральна функція і спектральні значення скінченного інтегрального перетворення Фур'є (*sin*-Фур'є). Використання даного аналітичного підходу дає можливість легко вписати точні аналітичні розв'язки

як прямої так і спряженої задач ідентифікації, що дозволяє суттєво скоротити час ідентифікації.

Застосовуючи до задачі (2.68) інтегральні оператори (2.71), (2.72), отримуємо задачу Коші

$$\frac{dN_{mk}(t, z)}{dt} = -\frac{D_{\text{int}ra_m} \eta_k^2}{R^2} N_{mk} + \eta_k (-1)^{k+1} k_m c_m(t, z), \quad (t, z) \in \Omega_{mT},$$

$$N_{mk}|_{t=0} = 0,$$
(2.74)

розв'язок якої із застосуванням методу функцій Коші має вигляд [145]

$$N_{mk}(t, z) = k_m (-1)^{k+1} \frac{D_{\text{int}ra_m} \eta_k}{R^2} \int_0^t e^{-\frac{D_{\text{int}ra_m} \eta_k^2}{R^2}(t-\tau)} c_m(\tau, z) d\tau.$$
(2.75)

Застосовуючи до виразу (2.75) інтегральний оператор зворотної дії (2.72), отримуємо єдиний розв'язок прямої задачі (2.68)

$$N_m(t, X, z) = 2 \sum_{k=1}^{\infty} \left((-1)^{k+1} \frac{D_{\text{int}ra_m} \eta_k}{R^2} \sin(\eta_k X) \int_0^t e^{-\frac{D_{\text{int}ra_m} \eta_k^2}{R^2}(t-\tau)} k_m c_m(\tau, z) d\tau \right).$$
(2.76)

2.2.2. Постановка і розв'язання спряженої крайової задачі ідентифікації

Слідуючи [29, 32, 140, 252], запишем спряжену задачу ідентифікації у вигляді

$$r^2 \frac{\partial \Psi_m}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{\text{int}ra}^n \frac{\partial \Psi_m}{\partial r} \right) =$$

$$= \left(q_m \left(D_{\text{int}ra_m}^n; t, R/2, z \right) - g_m(t) \right) \delta(r - R/2), \quad r \in (0, R), \quad (t, z) \in \Omega_{mT},$$
(2.77)

$$\frac{\partial \Psi_m}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad \Psi_m \Big|_{r=R} = 0, \quad (t, z) \in \Omega_{mT},$$

$$\Psi_m(t, r) \Big|_{t=T} = 0, \quad r \in (0, R).$$

Тут $q_m \left(D_{\text{int}ra_m}^n; t, R/2, z \right)$ – усереднене значення концентрації дифундової компоненти в мікропорах частинки, зосередженої в точці $r = R/2$ (згідно прийнятого припущення) на n -му кроці ідентифікації.

Формулювання спряженої задачі ідентифікації в функціях $\Psi_m(t, X, z)$.

Враховуючи заміну змінних $\psi_m(t, X, z) = \frac{\Psi_m}{X}$, $X = \frac{r}{R}$, отримуємо наступну постановку спряженої крайової задачі ідентифікації в термінах функцій $\Psi_m(t, X, z)$ в безрозмірному вигляді

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \Psi_m}{\partial t} + \frac{D_{\text{intram}}^n}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial X} \Psi_m = \\ & = \frac{2}{R^2} \left(2N_m(D_{\text{intram}}^n; t, 1/2, z) \Big|_{X=1/2} - g_m(t) \right) \delta(X - 1/2) \equiv F_m(D_{\text{intram}}^n; t, z), X \in (0, 1), (t, z) \in \Omega_{mT}, \quad (2.78) \\ & \lim_{X \rightarrow 0} \left[\frac{1}{X} \left(\frac{d\Psi_m}{dX} - \frac{1}{X} \Psi_m \right) \right] = 0, \Psi_m \Big|_{X=1} = 0, (t, z) \in \Omega_{mT}, \\ & \Psi_m(t, X) \Big|_{t=T} = 0, X \in (0, 1). \end{aligned}$$

Розв'язання спряженої задачі. Слідуючи підходу розв'язання прямої задачі (2.68), застосовуючи до задачі (2.78) інтегральні оператори, визначені формулами (2.71), (2.73) і основну тотожність інтегрального перетворення диференціального оператора Лапласа початково- крайової задачі

$$F_s \left[\frac{\partial^2 \Psi_m}{\partial X^2} \right] = \int_0^1 \frac{\partial^2 \Psi_m}{\partial X^2} \mathcal{G}(X, \eta_k) dX = -\eta_k^2 \Psi_{mk}(t, z), \quad (2.79)$$

отримуємо єдиний розв'язок спряженої задачі (2.77) у вигляді

$$\Psi_m(t, X, z) = 2 \sum_{k=0}^{\infty} \left(\sin(\eta_k X) \int_t^T e^{-\frac{D_{\text{intram}}^n \eta_k^2}{R^2} (t-\tau)} F_m(\tau, z) d\tau \right). \quad (2.80)$$

Тут

$$\begin{aligned} F_m(t, z) &= \frac{2}{R^2} \left(2N_m(D_{\text{intram}}^n; t, 1/2, z) - g_m(t) \right) = \\ &= \frac{2}{R^2} \left(4 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{D_{\text{intram}}^n \eta_k}{R^2} \int_0^t e^{-\frac{D_{\text{intram}}^n \eta_k^2}{R^2} (t-\tau)} k_m c_m(\tau, z) d\tau - g_m(t) \right). \quad (2.81) \end{aligned}$$

В задачі (2.64)-(2.65) припускається, що для кожної точки $z \in \Omega_m$ ввідновлюваний коефіцієнт внутрічастинкової дифузії змінюється в часі, тобто $D_{\text{intra}_m} = D_{\text{intra}_m}(t)$.

Формули для градієнтів функціоналу-нев'язки. Для використання регуляризаційних градієнтних методів ідентифікації змінних в часі коефіцієнтів дифузії, слідуючи [32, 140], маємо наступні формули для градієнтів функціоналу-нев'язки:

– в термінах функцій q_m, Ψ_m

$$\nabla J_{D_{\text{intra}_m}}^n(t) = \int_0^R \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q_m}{\partial r} \right) \Psi_m dr, t \in (0, T); \quad (2.82)$$

– в термінах функцій N_m, Ψ_m

$$\nabla J_{D_{\text{intra}_m}}^n(t) = \int_0^1 \frac{\partial^2 N_m(t, X)}{\partial X^2} \Psi_m(t, X) dX, t \in (0, T); \quad (2.83)$$

де

$$\frac{\partial^2}{\partial X^2} N_m(t, X, z) = -\frac{2}{R} \sum_{k=1}^{\infty} \left((-1)^{k+1} \left(\frac{D_{\text{intra}_m}^n \eta_k^2}{R^2} \right)^3 \frac{\sin(\eta_k X)}{\eta_k} \int_0^t e^{-\frac{D_{\text{intra}_m}^n \eta_k^2 (t-\tau)}{R^2}} k_m c_m(\tau, z) d\tau \right). \quad (2.84)$$

Регуляризаційний вираз для $n+1$ -го кроку ідентифікаційної функціональною залежністю. Слідуючи [29, 32, 140, 252], з використанням методу мінімальних похибок, для визначення ідентифікаційної функціональної залежності коефіцієнта внутрішньочастинкової дифузії $D_{\text{intra}_m}^{n+1}$ від часу і, власне, від координати z шару Ω_m , отримуємо наступний регуляризаційний вираз для наступного $n+1$ -го кроку ідентифікації

$$D_{\text{intra}_m}^{n+1}(t) = D_{\text{intra}_m}^n(t) - \nabla J_{D_{\text{intra}_m}^n}^n(t) \frac{\left\| 2N_m \left(D_{\text{intra}_m}^n; t, \frac{1}{2}, l_m \right) - g_m(t) \right\|^2}{\left\| \nabla J_{D_{\text{intra}_m}^n}^n(t) \right\|^2}, t \in (0, T). \quad (2.85)$$

Тут

$$2N_m(D_{\text{int } ra_m}^n; t, 1/2, z) = 2 \sum_{k=1}^{\infty} \left(\frac{D_{\text{int } ra_m}^n \eta_k}{R^2} \int_0^t e^{-\frac{D_{\text{int } ra_m}^n \eta_k^2}{R^2}(t-\tau)} k_m c_m(\tau, z) d\tau \right), \quad (2.86)$$

$$\|2N_m(D_{\text{int } ra_m}^n; t, 1/2) - g_m(t)\|^2 = \int_0^T [2N_m(D_{\text{int } ra_m}^n; t, 1/2) - g_m(t)]^2 dt, \quad (2.87)$$

$$\|\nabla J_{D_{\text{int } ra_m}^n}^n(t)\|^2 = \int_0^T [\nabla J_{D_{\text{int } ra_m}^n}^n(t)]^2 dt. \quad (2.88)$$

Окремі особливості практичної реалізації і тестування процедури ідентифікації. Програмна реалізація даної методики функціональної ідентифікації з метою її верифікації тестування реалізовувалась двома шляхами: чисельно, у тому числі за допомогою реалізованої нами в [35] модифікованої схеми Кранка-Николсона і шляхом аналітичного довизначення інтегральних виразів компонентів, що входять в регуляризаційну формулу (2.85). Як видно з останньої, навіть при такому аналітичному підході залишається для подальшого вирішення ціла низка питань, пов'язаних з визначенням складових компонент градієнта на кожному кроці регуляризації (визначених і невласних інтегралів, похідних, інтегрального норм та ін.) При наявності аналітичних виразів розв'язків прямої і зворотної задач істотно позначається на швидкості і ефективності ідентифікації. Тому пошук засобів і підходів для скорочення різних, так званих мікроітерацій, є однією з важливих задач підвищення методик ідентифікації і реалізованих їх програмних процедур, що і було досягнуто в цій роботі за рахунок вибору і максимального використання аналітичних методів моделювання в доступних межах їх застосування.

Перший аспект, який суттєво може допомогти для підвищення ефективності реалізації процедур ідентифікації, це систематизація даних слідів експериментальних спостережень, рішень та подальше встановлення їх наближених аналітичних залежностей з метою можливого застосування для них аналітичних операцій і операторів, які використовуються в компонентах формули (2.85), в тому числі аналітичне інтегрування. Зокрема, для верифікації і тестування даної методики ідентифікації використовувалися дані нанofізичних експериментів, викладених в [236, 237] і наведені на рис. 2.2. Як видно з рис. 2.2, криві

експериментальних розподілів концентрацій поглиненого речовини в мікропорах частинок мають деякий експоненціальний характер. Після попередньої їх обробки, було запропоновано використовувати для опису відповідних розподілів залежності типу $g_m(t) = B_m(1 - e^{-\beta_m t})$. Аналогічно, експериментальні дані розподілів концентрацій в газовій фазі мають вигляд залежностей типу $c_m(t) = e^{-\alpha_m t}$, Тут B_m, β_m, α_m - апроксимуючі константи, одержувані нами для кожного конкретного розподілу спостереження.

В результаті підстановки зазначених апроксимуючих виразів $g_m(t)$ і $c_m(t)$ в основні інтегрально-диференціальні компоненти формули (2.85) отримані компактні аналітичні вирази, що не містять інтегралів і похідних

$$N_m(t, X) = 2 \sum_{k=1}^{\infty} E_{m_k}(t) \frac{\sin(\eta_k X)}{\eta_k}; \quad N_m \left(D_{intra_m}^n; t, \frac{1}{2} \right) = 2 \sum_{k=1}^{\infty} E_{m_k}(t) \frac{1}{\eta_k};$$

$$\frac{\partial^2 N_m(t, X)}{\partial X^2} = -2 \sum_{k=1}^{\infty} E_{m_k}(t) \eta_k \sin(\eta_k X); \quad E_{m_k}(t) = \left(e^{-\frac{D_{intra_m} \eta_k^2 t}{R^2}} - e^{-\alpha_m t} \right) \frac{(-1)^k}{1 - \alpha_m \frac{R^2}{D_{intra_m} \eta_k^2}};$$

$$F_m(t) = \frac{2}{R^2} \left(2N_m \left(t, \frac{1}{2} \right) - g_m(t) \right) = \frac{2}{R^2} \left(4 \sum_{k=1}^{\infty} E_{m_k}(t) \frac{1}{\eta_k} - g_m(t) \right); \quad \Psi_m(t, X) = 2 \sum_{k_1=1}^{\infty} I_{m_{k_1}}(t) \sin(\eta_{k_1} X);$$

$$I_{m_{k_1}}(t) = \frac{8}{R^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{\eta_k \left(1 - \alpha_m \frac{R^2}{D_{intra_m} \eta_k^2} \right)} \times$$

$$\times \left[\frac{R^2}{D_{intra_m} (\eta_{k_1}^2 + \eta_k^2)} \left(e^{-\frac{D_{intra_m} \eta_{k_1}^2 (T-t)}{R^2}} e^{-\alpha_m T} - e^{-\frac{D_{intra_m} \eta_k^2 t}{R^2}} \right) + \frac{e^{-\alpha_m t}}{\frac{D_{intra_m} \eta_{k_1}^2}{R^2} + \alpha_m} \left(1 - e^{-\left(\frac{D_{intra_m} \eta_{k_1}^2}{R^2} + \alpha_m \right) (T-t)} \right) \right]$$

$$- \frac{4B_m}{R^2} \left[\frac{R^2}{D_{intra_m} \eta_{k_1}^2} \left(1 - e^{-\frac{D_{intra_m} \eta_{k_1}^2 (T-t)}{R^2}} \right) - \frac{e^{-\beta_m t}}{\frac{D_{intra_m} \eta_{k_1}^2}{R^2} + \beta_m} \left(1 - e^{-\left(\frac{D_{intra_m} \eta_{k_1}^2}{R^2} + \beta_m \right) (T-t)} \right) \right];$$

$$\nabla J_{D_{intra_m}}^n(t) = R \int_0^1 \frac{\partial^2 N_m(t, X)}{\partial X^2} \Psi_m(t, X) dX = -4R \int_0^1 \sum_{k=1}^{\infty} E_{m_k}(t) \sin(\eta_k X) \sum_{k_1=1}^{\infty} I_{m_{k_1}}(t) \sin(\eta_{k_1} X) dX =$$

$$= \begin{cases} 2R \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{k_1=1}^{\infty} E_{m_k}(t) I_{m_{k_1}}(t) (1 - 2(-1)^k) & , k = k_1, \\ 0 & , k \neq k_1; \end{cases}$$

$$\left\| 2N_m \left(t, \frac{1}{2} \right) - g_m(t) \right\|^2 = \int_0^T \left[4 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{e^{-\alpha_m t} - e^{-\frac{D_{int r a_m} \eta_k^2}{R^2} t}}{\eta_k \left(1 - \alpha_m \frac{R^2}{D_{int r a_m} \eta_k^2} \right)} - B_m (1 - e^{-\beta_m t}) \right]^2 dt.$$

В отриманих рядах Фур'є, які є абсолютно і рівномірно збіжними, для числових розрахунків достатньо взяти до 10 членів ряду, що перевірено нами для великої кількості обчислювальних експериментів.

Для зручності обчислень і узагальнення отриманих результатів для більш широкої області застосування є зміст оперувати приведеними концентраціями:

$$c_m(t, z) = \frac{\tilde{c}_m}{c_{m_\infty}}, \quad q_m(t, r, z) = \frac{\tilde{q}_m}{q_{m_\infty}}, \quad \text{де } \tilde{c}_m, \tilde{q}_m - \text{ поточні концентрації, а } c_{m_\infty}, q_{m_\infty} - \text{ рівноважні}$$

(при $t \rightarrow \infty$). В зв'язку з цим умова $\tilde{q}_m|_{r=R} = k_m \tilde{c}_m$, при відповідній заміні матиме

$$\text{вигляд } \tilde{q}_m|_{r=R} \equiv (q_m q_{m_\infty})|_{r=R} = k_m \tilde{c}_m \equiv k_m \cdot c_m c_{m_\infty}, \quad \text{або } q_m|_{r=R} = c_m, \quad \text{де } k = \frac{q_{m_\infty}|_{r=R}}{c_{m_\infty}} - \text{ константа}$$

адсорбції, згідно її фізичного змісту. Виражаючи у такий спосіб константу адсорбції на даному етапі через використання приведених концентрацій, можна на наступному етапі отримати додаткову інформацію для її обчислення через відновлені значення коефіцієнта дифузії і рівноважні концентрації.

2.3. Числове моделювання та ідентифікація кінетичних параметрів системи

Результати проведеної функціональної ідентифікації показані на рис. 2.13–2.22 [32] для різних положень частинок в нанопористому середовищі вздовж безрозмірної координати z товщини мультишару: $z=0.5$ – середина (рис. 2.14–2.17), $z=1.0$ – початок (рис. 2.17–2.98), $z=0$ – кінцеве положення (рис. 2.21–2.24).

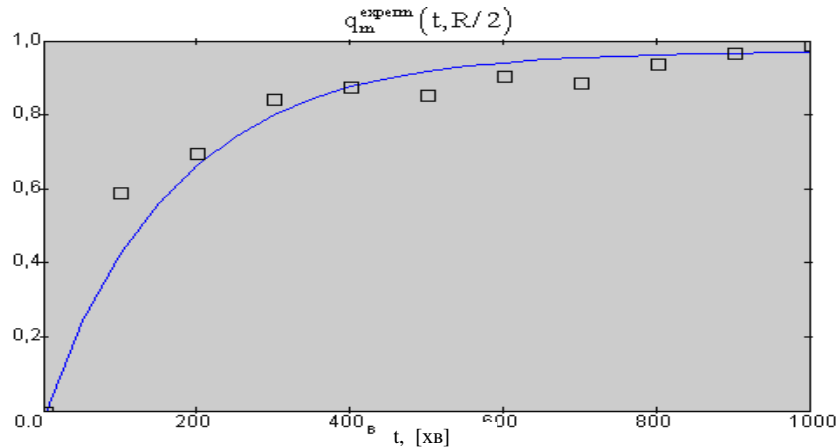


Рис.2.13. Експериментальні дані та їх апроксимуюча залежність для положення $z=0.5$ частинки безрозмірної координати товщини шару

На рис. 2.13 ($z=0.5$ положення частинки в середині шару) показаний процес еволюції функціональної залежності в часі коефіцієнта внутрічастинкової дифузії $D_{intra,m}^n$, відновлюваної згідно регуляризаційної процедури ідентифікації, визначеної формулою (2.85). Тут наведені групи ітерацій, найбільш істотним чином впливають на процес збіжності модельного розв'язку $q_m^{model_n}$ до його експериментального сліду $q_m^{exp}(t, R/2)$, візуалізація якого показана на наступній діаграмі (рис. 2.14). В якості початкового наближення для ідентифікації функціональної залежності коефіцієнтів внутрічастинкової дифузії взято $D_{intra,m}^0(t) = 1.0 \times 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$. Далі, у міру проходження ітерацій функціональна залежність $D_{intra,m}^n(t)$ змінюється по всьому тимчасовому діапазону. Для повноти картини тестування алгоритму виконано більше 1500 ітерацій, умовно розбитих на групи. Для останньої групи ітерацій вже досягається досить стійка картина профілю залежності $D_{intra,m}^n(t)$, що забезпечує максимальне наближення модельного профілю концентрацій – розв'язку $q_m^{model_n}$ до його експериментального сліду q_m^{exp} .

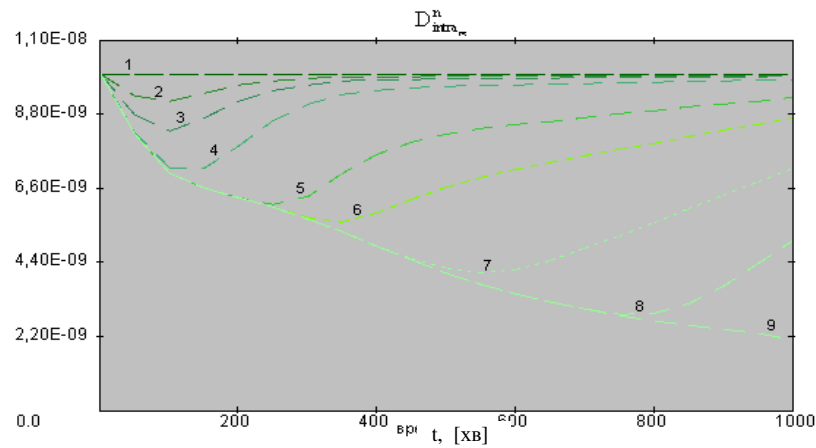


Рис. 2.14. Відновлення функціональних залежностей коефіцієнтів дифузії на кожній ітерації: 1 - початкове наближення, номера ітерацій:

2 – 15-та, 3 – 45-та, 4 – 70-та, 5 – 150-та, 6 – 300-та, 7 – 700-та, 8 – 1100-та, 9 – 1270-та

На рис. 2.14 ($z=0.5$) показано процес ітераційного наближення (збіжності) модельного профілю концентрацій $q_m^{model_n}$ до експериментального сліду q_m^{expem} в повній відповідності з еволюцією функціональної залежності в часі коефіцієнта внутрічастинкової дифузії $D_{intra,m}^n(t)$ (рис. 2.14), отриманого в процесі процедури ідентифікації. Тут також висвітлено групи ітерацій, найбільше впливають на збіжність процесу до експериментального сліду. Як видно на рис. 2.14 в 5 - 7 групах ітерацій маємо досить стійку картину збіжності, що приводить практично до максимально повного наближення модельного профілю концентрації $q_m^{model_n}$ до його експериментального сліду q_m^{expem} .

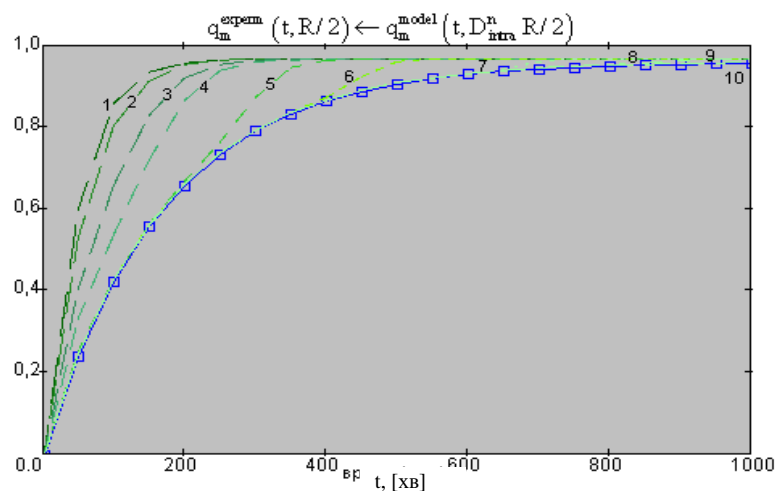


Рис. 2.12. Ітераційне наближення модельних концентраційних профілів до експериментального: 1- початкове наближення, номера ітерацій: 2 – 15-та, 3 – 45-та, 4 – 70-та, 5 – 150-та, 6 – 300-та, 7 – 700-та, 8 – 1100-та, 9 – 1270-та, 10- експеримент

Аналогічна картина спостерігається при зміні нев'язки $e_m^n(t)$ на всьому протязі часового інтервалу (рис. 2.16).

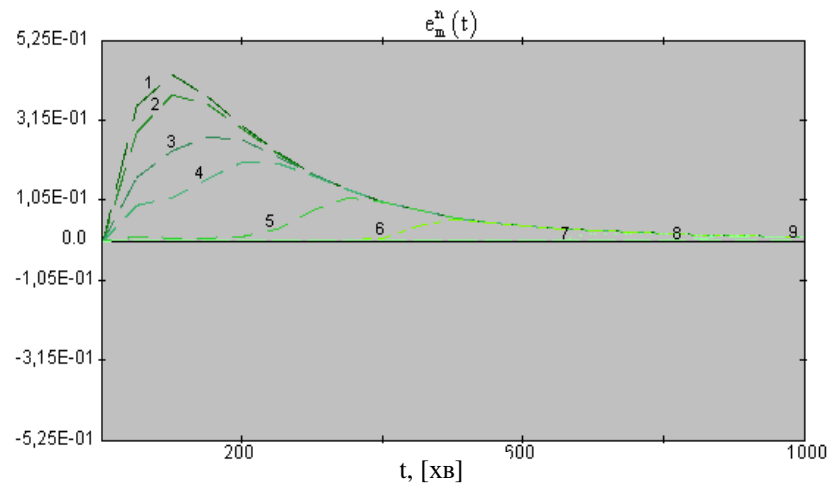


Рис. 2.16. Еволюція зменшення нев'язки на кожній ітерації

В 7–9 групах ітерацій спостерігаємо її практично повне зменшення до нуля, що відповідає отримання необхідного функціонального розподілу коефіцієнтів дифузії $D_{intra_m}^n(t)$, що приводить до наближення модельного рішення до його сліду.

Слід зазначити, що аналогічні результати по відновлення функціональних залежностей коефіцієнтів дифузії $D_{intra_m}^n$ можна отримати, вибравши інше початкове наближення, наприклад, $D_{intra_m}^0(t) = 1.01 \times 10^{-9} \text{ м/с}^2$, демонструючи таким чином як поводить регуляризаційний процес до шуканого розв'язку на кожній ітерації з протилежного боку. На рис. 2.17-2.19 показані картини еволюції відновлення функціональних залежностей коефіцієнтів дифузії $D_{intra_m}^n(t)$ (рис. 2.17), ітераційного наближення модельних концентраційних профілів до експериментального (рис. 2.18) і зменшення нев'язки на кожній ітерації для даного початкового наближення (рис. 2.19). Як видно з представлених графіків, результат регуляризації виходить один і той же, навіть істотно швидше за часом. Однак з точки зору фізичних уявлень про кінетиці адсорбції, перший варіант результатів відновлення функціональних залежностей коефіцієнтів дифузії $D_{intra_m}^n(t)$ більш кращий для експериментаторів.

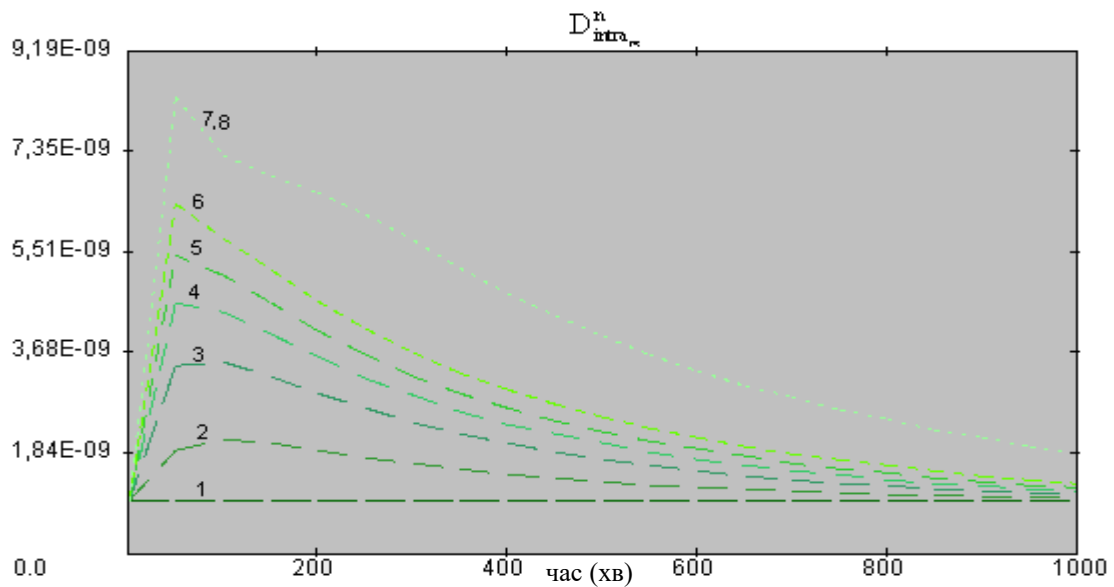


Рис. 2.17. Відновлення функціональних залежностей коефіцієнтів дифузії $D_{intra,n}^n$

на кожній ітерації: 1 - початкове наближення, номери ітерацій:

2 – 5-та, 3 – 15-та, 4 – 25-та, 5 – 35-та, 6 – 50-та, 7 – 100-та

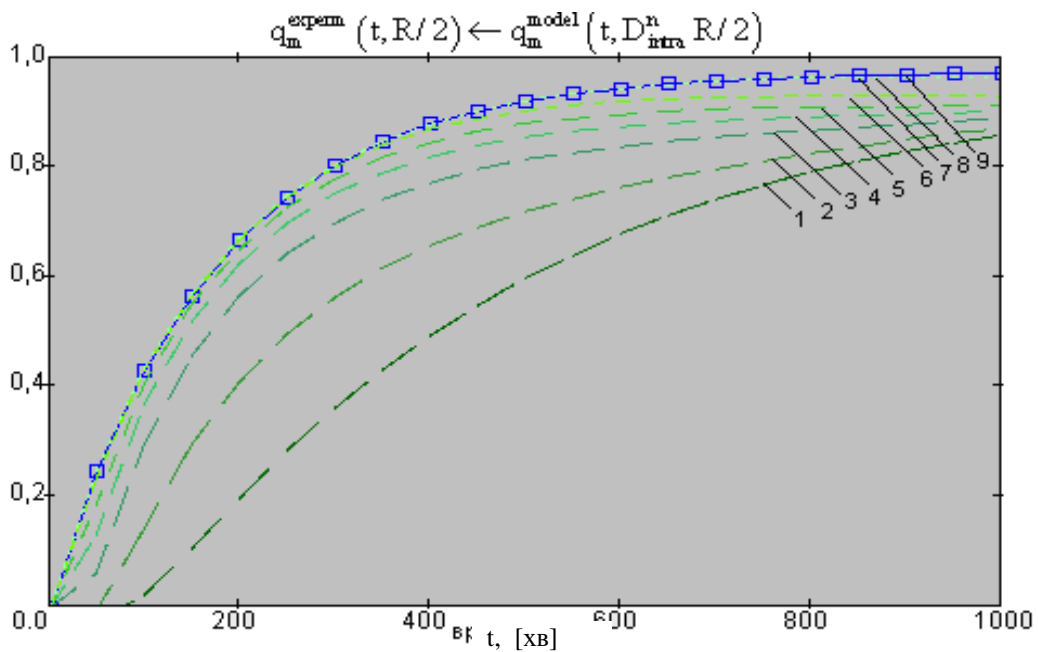


Рис. 2.18. Ітераційне наближення модельних концентраційних профілів до експериментального

на кожній ітерації: 1 - початкове наближення, номери ітерацій:

2 – 5-та, 3 – 15-та, 4 – 25-та, 5 – 35-та, 6 – 50-та, 7 – 100-та, 8 – 180-та; 9 – експеримент

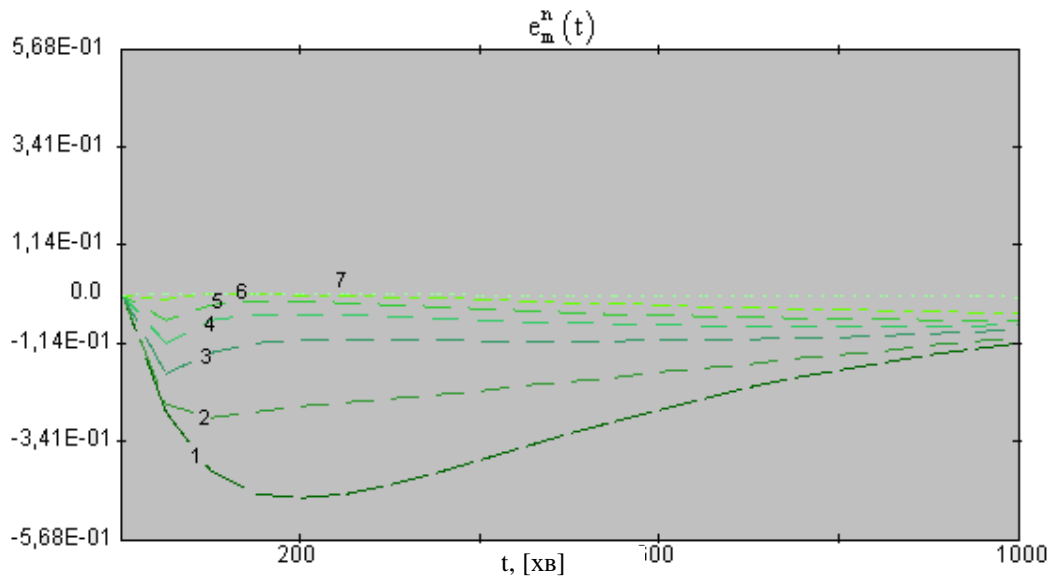


Рис. 2.19. Еволюція зменшення нев'язки на кожній ітерації.

Аналогічний аналіз з ідентифікації коефіцієнтів дифузії $D_{\text{intra}_m}^n(t)$ виконаний для спостережень, що відповідають положенням частинок у шарі ($z = 0$ і $z = 1.0$), що підтверджують ті ж стійкі картини збіжності (рис. 2.20, 2.21). В якості початкового наближення для ідентифікації функціональної залежності коефіцієнтів внутрічастинкової дифузії також прийнято $D_{\text{intra}_m}^0(t) = 1.0 \times 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$.

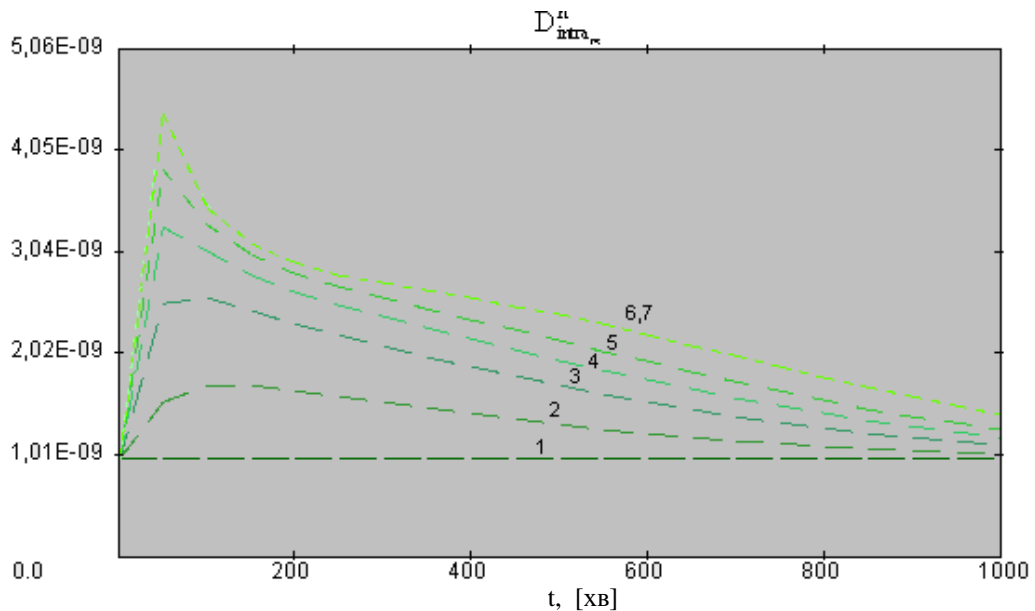


Рис. 2.20. Відновлення функціональних залежностей

коефіцієнтів дифузії $D_{\text{intra}_m}^n$ на кожній ітерації ($z = 0$): 1 - початкове наближення, номера ітерацій 2 – 30-та, 3 – 75-та, 4 – 200-та, 5 – 655-та, 6 – 1000-та, 7 – 1600-та, 8 – 2065-та, 9 – 2295-та

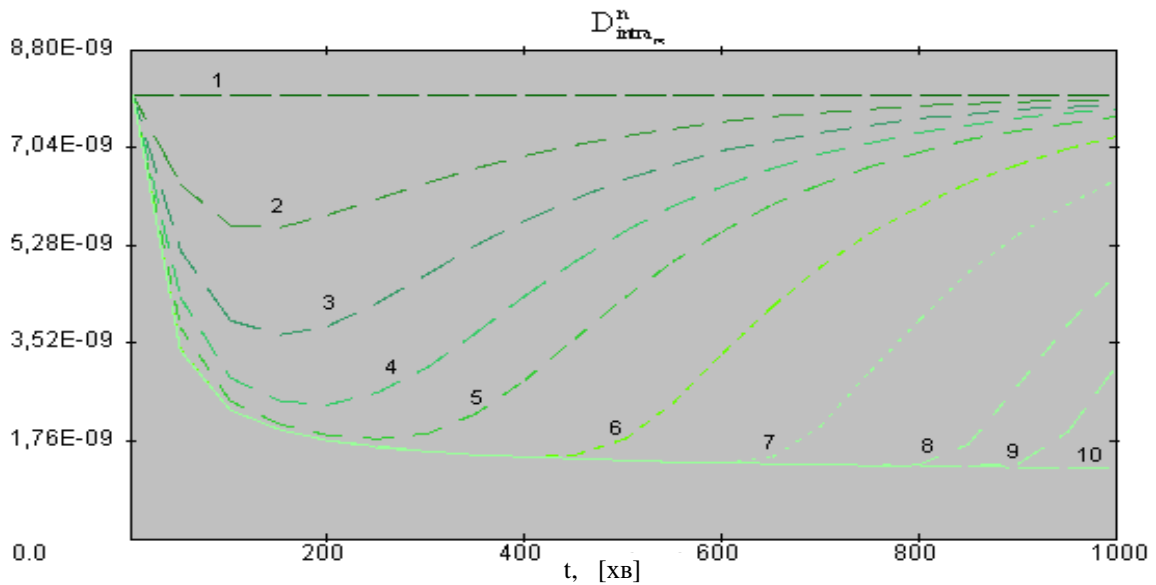


Рис. 2.21. Відновлення функціональних залежностей коефіцієнтів дифузії $D_{\text{intra}_m}^n$ на кожній ітерації ($z=1$): 1 - початкове наближення, номера ітерацій 2 – 15-та, 3 – 30-та, 4 – 45-та, 5 – 60-та, 6 – 90-та, 7 – 130-та, 8 – 180-та, 9 – 210-та, 10 – 260-та

Порівняльний аналіз результатів функціональної та параметричної ідентифікації коефіцієнтів внутрішньої дифузії. Розбивши часовий інтервал протікання дифузії $(0, T)$ на S інтервалів $\bigcup_{j=1}^{S+1} (\tau_{j-1}, \tau_j)$, $\tau_0 = 0, \tau_{S+1} = T$, слідуючи [32, 140], отримаємо формулу для градієнта функціонала нев'язки для j -го тимчасового інтервалу $j = \overline{1, S}$

$$\nabla J_{D_{\text{intra}_m}^n} = \int_{\tau_{j-1}}^{\tau_j} \int_0^1 \frac{\partial^2 N_m(t, X)}{\partial X^2} \Psi_m(t, X) dX dt, \quad t \in (\tau_{j-1}, \tau_j) \quad (2.89)$$

і формулу для визначення $n+1$ -го наближення $D_{\text{intra}_m}^{n+1}$ для j -го часового інтервалу $j = \overline{1, S}$

$$D_{\text{intra}_m}^{n+1} = D_{\text{intra}_m}^{n+1} - \nabla J_{D_{\text{intra}_m}^n} \frac{\left\| 2N_m \left(D_{\text{intra}_m}^n ; t, \frac{1}{2}, z \right) - g_m(t) \right\|^2}{\left\| \nabla J_{D_{\text{intra}_m}^n} \right\|^2}, \quad t \in (\tau_{j-1}, \tau_j). \quad (2.90)$$

Результати порівняльного аналізу відновлення коефіцієнта внутрішньої часткової дифузії D_{intra_m} з використанням функціональної моделі ідентифікації цієї (формула (2.85)) і параметричної моделі (формула (2.90)) наведені на рис. 2.26-

2.28 для різних положень мікропористих частинок в каталітичному шарі [32]. Для розрахунків часовий відрізок дифузії був розбитий на п'ять рівномірних інтервалів по 200 с кожен. Як видно з представлених графіків на рис. 2.26-2.28, розподілу, отримані з функціональної моделі ідентифікації і як середні значення на елементарних часових відрізках достатнім чином узгоджуються між собою. Є незначні відмінності між отриманими значеннями розподілів по обидва моделям для перших тимчасових інтервалів дифузії, що визначається, на наш погляд великий нестаціонарністю відновлюваних параметрів на початкових стадіях процесу. Серед них найбільше відхилення зафіксовано для часток «дна» - кінцевого шару (порядку 10-12%) і найменше відхилення (близько 3%) для частинок «верху» - вхідного шару каталітичної середовища. Для частинок середніх верств відхилення складає не більше 5-7%. У міру наближення системи до її рівноваги (подальші тимчасові інтервали) ми спостерігаємо практично повний збіг результатів, відновлення, отриманих за функціональною та параметричною моделями ідентифікації (22), (27).

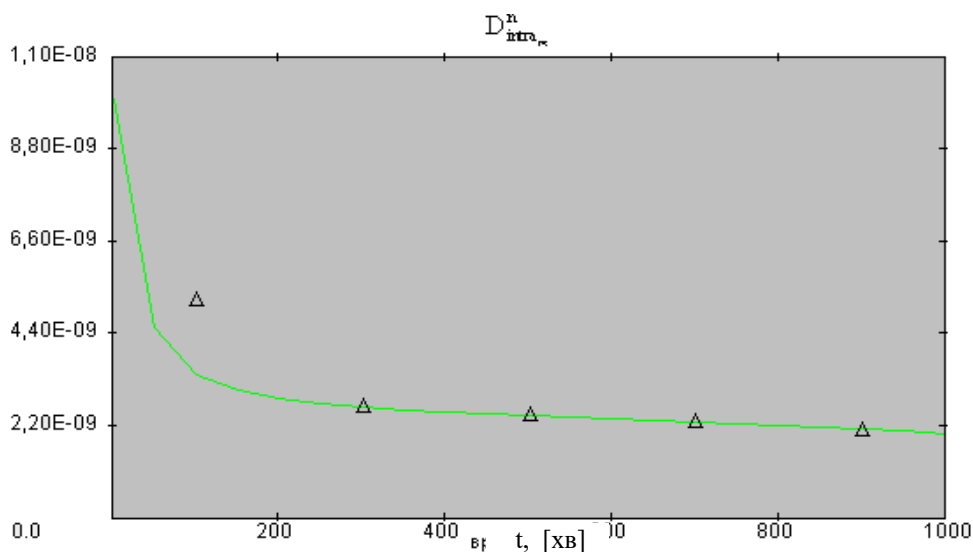


Рис. 2.22. Відновлені розподілу коефіцієнтів дифузії D_{intra}^n по функціонального (суцільна лінія) і параметричної (маркер Δ) моделям ідентифікації (положення товщини шару $z = 1/2$)

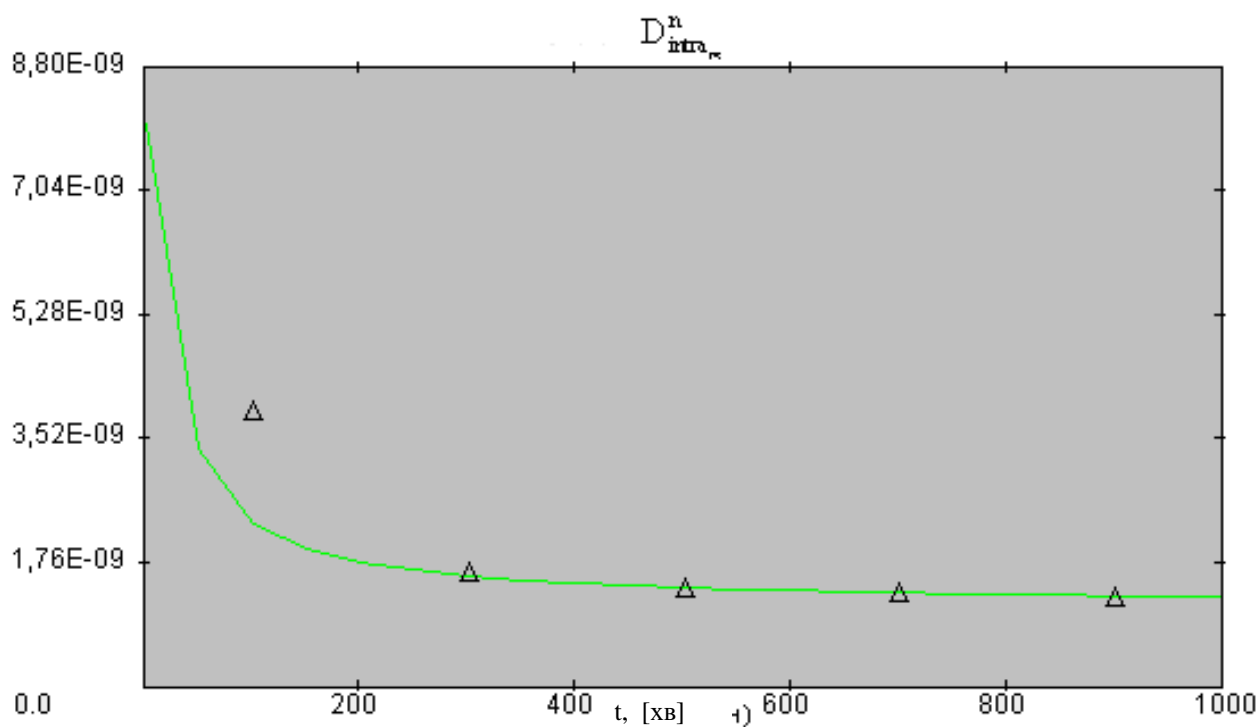


Рис. 2.23. Відновлені розподілу коефіцієнтів дифузії з функціональної (суцільна лінія) і параметричної (маркер Δ) моделям ідентифікації (положення товщини шару $z = 1$)

На рис. 2.24. також показані аналогічні результат порівняльного аналізу відновлення коефіцієнта з використанням функціональної і параметричної моделі при виборі початкового наближення $D_{intra_m}^0(t) = 1.01 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{с}$ (положення товщини шару $z = 1/2$), що практично в цілому підтверджує ідентичність обох підходів ідентифікації.

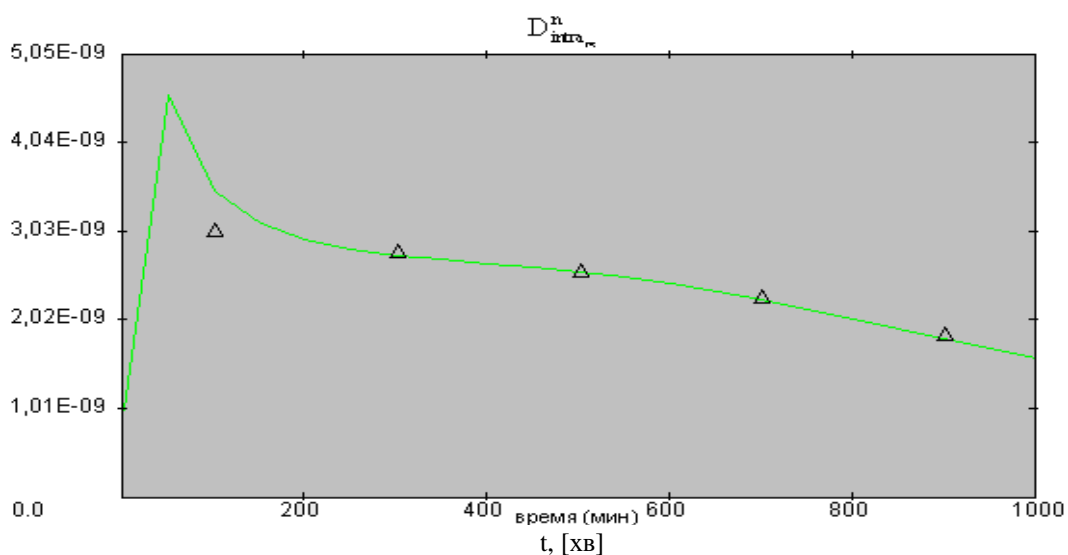


Рис. 2.24. Відновлені розподілу коефіцієнтів дифузії з функціональної (суцільна лінія) і параметричної (маркер Δ) моделям ідентифікації

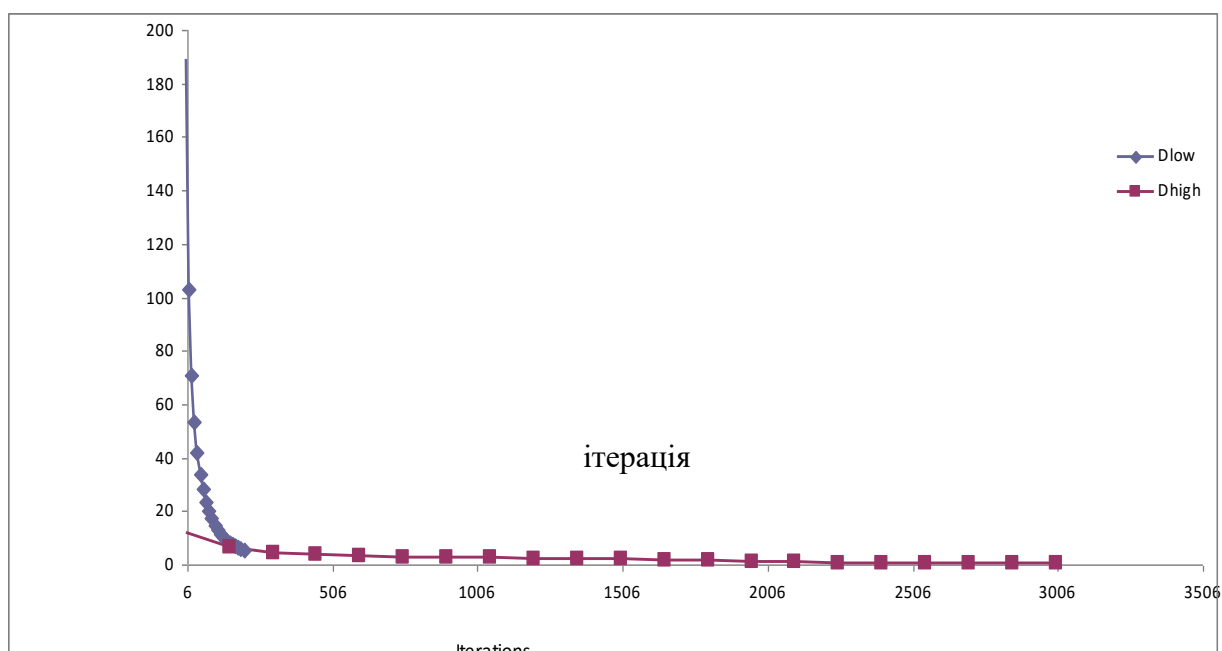


Рис. 2.22. Еволюція значень функціоналу нев'язки $J(D_{intra}, n)$ від числа ітерацій

а) D_{low} - нижнє і D_{high} -верхнє значення початкового наближення D_{intra0}

Рис. 2.25 демонструє динаміку зменшення значення функціоналу нев'язки $J(D_{intra}, n)$ як від числа ітерацій, так і від різних початкових наближень

коефіцієнта дифузії значень. Тут взято D_{low} - нижнє значення, що відповідає $D_{intra_m}^0(t) = 1.01 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ і верхнє D_{high} , $D_{intra_m}^0(t) = 1.0 \times 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$. Уже друге (верхнє) початкове наближення дає істотне зменшення значення функціоналу нев'язки (приблизно на порядок), що забезпечує високу ефективності регуляризаційного процесу ідентифікації [32]. Повністю результати, отримані авторами в даному розділі опубліковані в [32, 34, 35, 38, 72, 103, 217, 218, 237, 238].

РОЗДІЛ 3

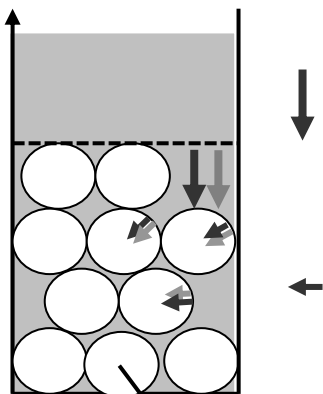
МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ КОМПЕТИТИВНОЇ ДИФУЗІЇ В СЕРЕДОВИЩАХ НАНОПОРИСТИХ ЧАСТИНОК

Даний розділ присвячений моделюванню та ідентифікації параметрів компетитивної дифузії в однорідних та неоднорідних середовищах нанопористих частинок.

3.1. Математична модель компетитивної дифузії в однорідному середовищі нанопористих частинок

Нові програми фізичних досліджень нанопористих структур і та нанодифузії, приводять до необхідності більш глибокого вивчення кінетики багатоградієнтних взаємодій в неоднорідних нанопористих системах вимагають нових системних постановок крайових задач для моделювання і параметричної ідентифікації складного компетитивного переносу (дифузії «змагання») для двох і більше компонент в середовищах нанопористих частинок [171, 192, 193, 203, 205-210, 230, 249].

Фізико-математична постановка задачі. Розглядається складний нелінійний компетитивний масоперенос двох компонентів, що дифундують між собою у середовищі сферичних частинок мікро- та нанопористої структури. При такому



загальному масопереносі розглядається дифузія як на макрорівні (в міжчастинковому просторі), так і дифузія на мікрорівні (в просторі мікро- та нанопорів сферичних частинок).

Рис. 3.1 - Схема двоконпонентного компетитивного масопереносу в напористому середовищі сферичних частинок

При побудові моделі нами використаний системний підхід, який ґрунтується на декомпозиції складної конкуритивної двокомпонентної дифузії на простіші і вивченіші моделі монодифузії з їх подальшою композицією для отримання загальної картини конкуритивної дифузії. Згідно запропонованої схеми (рис. 3.2) спочатку розглядується монодифузія однієї дифундованої компоненти, так би мовити у присутності самої себе (*benzene*) (рис. 3.2, а). В матриці коефіцієнтів дифузії в мікропорах частинок $[\tilde{D}_{intra_{ij}}]$, $i, j = \overline{1,2}$ це враховується складовою $D_{intra_{11}}$. Дифузія цієї ж компоненти в присутності другої (*hexane*) в елементі пористого середовища визначається складовою коефіцієнта дифузії $D_{intra_{12}}$.

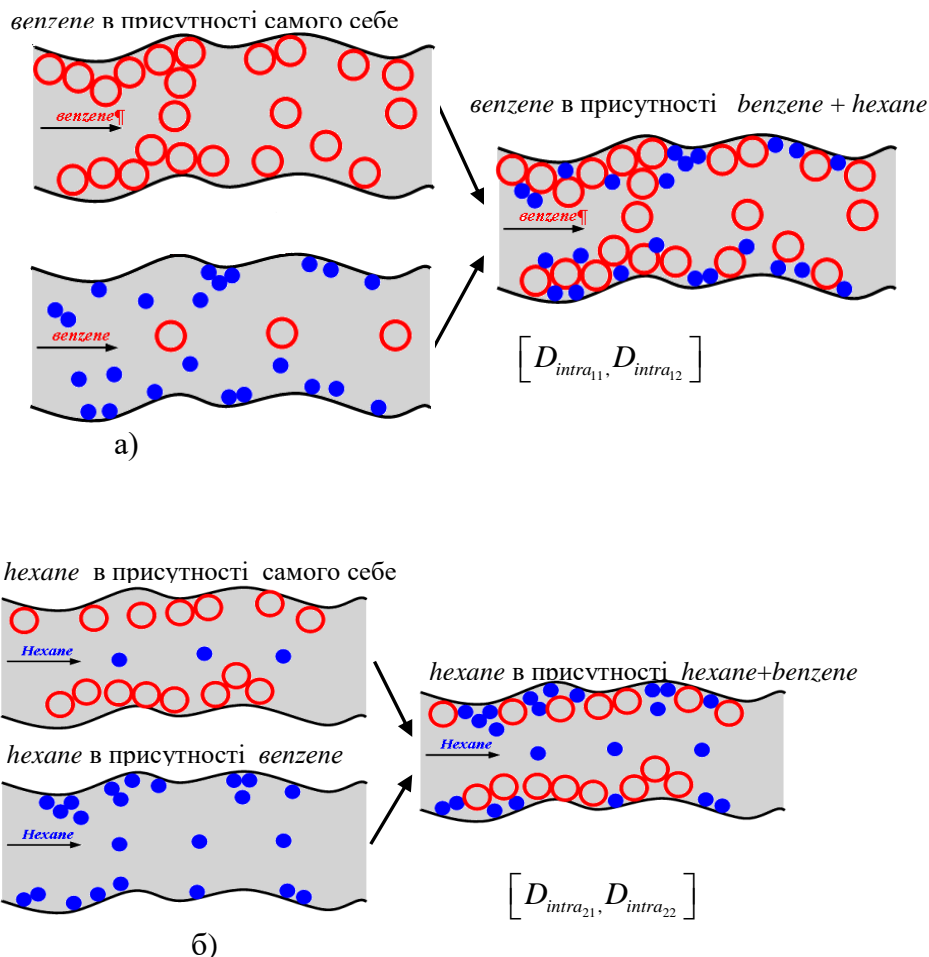


Рис. 3.2. Композиційна модель взаємовпливу дифундованих компонентів конкуритивної дифузії: схематизація визначення елементів коефіцієнта дифузії

Аналогічною буде ситуація щодо дифузії другої компоненти у присутності першої (рис. 3.2, б). Отже, для окремого елемента пористого середовища кінетика конкуритивної дифузії визначатиметься матрицею з чотирьох компонентів

коефіцієнта дифузії: $D_{intra} = \begin{bmatrix} D_{intra_{11}} & D_{intra_{12}} \\ D_{intra_{21}} & D_{intra_{22}} \end{bmatrix}$. Аналогічним чином визначатимуться

компоненти коефіцієнта дифузії і для макрорівня: $D_{inter} = \begin{bmatrix} D_{inter_{11}} & D_{inter_{12}} \\ D_{inter_{21}} & D_{inter_{22}} \end{bmatrix}$.

Математична модель такого переносу з урахуванням вказаних фізичних чинників може бути описана у вигляді наступної нелінійної змішаної крайової задачі [192, 207-210, 249] : побудувати обмежений в області $D = \{(t, r, z) : t > 0, 0 < r < R, 0 < z < l\}$ розв'язок системи рівнянь в частинних похідних, записаної у матричному вигляді

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} U_1(t, z) \\ U_2(t, z) \end{bmatrix} = \frac{\partial}{\partial z} \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{bmatrix} \frac{\partial}{\partial z} \begin{bmatrix} U_1 \\ U_2 \end{bmatrix} - \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_1(t, r, z) \\ q_2(t, r, z) \end{bmatrix} \Big|_{r=R}; \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} q_1(t, r, z) \\ q_2(t, r, z) \end{bmatrix} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\begin{bmatrix} D_{intra_{11}} & D_{intra_{12}} \\ D_{intra_{21}} & D_{intra_{22}} \end{bmatrix} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \end{bmatrix} \right); \quad (3.2)$$

з початковими нульовими умовами

$$\begin{bmatrix} U_1(t, z) \\ U_2(t, z) \end{bmatrix} \Big|_{t=0} = 0; \quad \begin{bmatrix} q_1(t, r, z) \\ q_2(t, r, z) \end{bmatrix} \Big|_{t=0} = 0; \quad (3.3)$$

крайовими умовами по просторовій змінній z

$$D_{inter} \frac{\partial}{\partial z} \begin{bmatrix} U_1(t, z) \\ U_2(t, z) \end{bmatrix} \Big|_{z=0} = 0; \quad \begin{bmatrix} U_1(t, z) \\ U_2(t, z) \end{bmatrix} \Big|_{z=l} = \begin{bmatrix} U_{l_1}(t) \\ U_{l_2}(t) \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

крайовими умовами по просторовій змінній r

$$D_{intra} \frac{\partial}{\partial r} \begin{bmatrix} q_1(t, r, z) \\ q_2(t, r, z) \end{bmatrix} \Big|_{r=0} = 0; \quad \begin{bmatrix} q_1(t, r, z) \\ q_2(t, r, z) \end{bmatrix} \Big|_{r=R} = \begin{bmatrix} k_1 \cdot U_1(t, z) \\ k_2 \cdot U_2(t, z) \end{bmatrix}. \quad (3.5)$$

Система (3.1) описує двокомпонентний масоперенос з поточними концентраціями U_1, U_2 в міжчастинковому просторі (*interpartical space*), що лімітований правими частинами рівнянь, заданими у вигляді системи впливу на зовнішніх поверхнях сферичних частинок радіуса R . Система (3.2) описує

внутрішньочастинковий (*intraparticle space*-) масоперенос компонентів з поточними концентраціями в мікро- й нанопорах q_1, q_2 . Зв'язок між концентраціями U_1, U_2 в *interpartical space* та концентраціями q_1, q_2 в *intraparticle space* визначається правими крайовими умовами (3.5), що описують умови адсорбційної рівноваги на поверхні сферичних частинок [192, 207]. Тут $D = [D_{ij}], D_{int\ ra} = [D_{int\ ra_{ij}}]$ - матриці коефіцієнтів дифузії в міжчастинковому просторі та мікропорах частинок, що в загальному випадку коефіцієнти дифузії є залежні від поточних концентрацій і відповідно можуть визначатися залежностями типу $D_{ij}(q_j) = \bar{D}_{ij}(1 + \varepsilon U_j(t, z) \bar{q}_j(t, z)), \bar{q}_j(t, z) = \frac{1}{R^2} \int_0^R q_j(t, r, z) r dr$, $D_{int\ ra_{ij}}(q_j) = \bar{D}_{int\ ra_{ij}}(1 + \varepsilon U_j(t, z) q_j(t, r, z)); i, j = \overline{1, 2}$; $\bar{D}, \bar{D}_{int\ ra}$ - матриці постійних складових коефіцієнтів дифузії в міжчастинковому просторі та мікропорах частинок; $a = [a_{ij} \quad d_{ij} = -\varepsilon^3 \varepsilon_n (D_{int\ ra_{ij}})_{i,j}^{-1}]$. Для лінеаризації моделі використовуються наведені раніше схеми лінеаризації шляхом розкладу за малим параметром.

3.2. Побудова аналітичного розв'язку системи компетитивного переносу

3.2.1. Внутрішньочастинковий масоперенос. Припустимо, що задані та шукані функції для обидвох типів розглядуваних лінеаризованих задач є оригіналами за Лапласом стосовно t . У зображенні за Лапласом [59] для функцій $q_{i_k}^*(p, r, z) \equiv L[q_{i_k}] = \int_0^\infty q_{i_k}(t, r, z) e^{-pt} dt, i = \overline{1, 2}$ одержуємо задачу про конструкцію обмеженого на сегменті $[0, R]$ розв'язку записаної в матричній формі системи звичайних диференціальних рівнянь

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \begin{bmatrix} D_{int\ ra11} & D_{int\ ra12} \\ D_{int\ ra21} & D_{int\ ra22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_1^*(p, r, z) \\ q_2^*(p, r, z) \end{bmatrix} - p \begin{bmatrix} q_1^* \\ q_2^* \end{bmatrix} = 0; \quad (3.6)$$

за крайовими умовами

$$D_{\text{int } ra} \frac{\partial}{\partial r} \begin{bmatrix} q_1^* \\ q_2^* \end{bmatrix}_{r=0} = 0 \quad \begin{bmatrix} q_1^*(p, r, z) \\ q_2^*(p, r, z) \end{bmatrix}_{r=R} = \begin{bmatrix} k_1 \cdot U_1^*(p, z) \\ k_2 \cdot U_2^*(p, z) \end{bmatrix}. \quad (3.7)$$

Перейдемо від функцій q_i^* до функцій Q_i^* за правилом $q_i^* = Rr^{-1}Q_i^*$. Для функції Q_i^* задача (3.6), (3.7) набуде вигляду

$$\begin{bmatrix} D_{\text{int } ra11} \frac{d^2}{dr^2} - p & D_{\text{int } ra12} \\ D_{\text{int } ra21} & D_{\text{int } ra22} \frac{d^2}{dr^2} - p \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Q_1^* \\ Q_2^* \end{bmatrix} = 0 \quad (3.8)$$

$$D_{\text{int } ra_{s1}} \left[\frac{1}{r^2} \left(r \frac{dQ_1^*}{dr} - Q_1^* \right) \right]_{r=0} - D_{\text{int } ra_{s2}} \left[\frac{1}{r^2} \left(r \frac{dQ_2^*}{dr} - Q_2^* \right) \right]_{r=0} = 0, \quad r \in (0, R),$$

$$\begin{bmatrix} Q_1^*(t, r, z) \\ Q_2^*(t, r, z) \end{bmatrix}_{r=R} = \begin{bmatrix} k_1 \cdot f_1^* \\ k_2 \cdot f_2^* \end{bmatrix}, \quad r \in (0, R), \quad z \in \Omega. \quad (3.9)$$

Лема 1. Система диференціальних рівнянь (3.2) є строго параболічна за Петровським [133] при виконанні умови на коефіцієнти:

$$D_{\text{int } ra11} D_{\text{int } ra22} - D_{\text{int } ra12} D_{\text{int } ra21} > 0. \quad (3.10)$$

Доведення: Для встановлення умови параболічності системи (3.8) розглянемо матрицю [133]

$$A_2 = \begin{bmatrix} z + D_{\text{int } ra11} \lambda^2 & D_{\text{int } ra12} \lambda^2 \\ D_{\text{int } ra21} \lambda^2 & z + D_{\text{int } ra22} \lambda^2 \end{bmatrix}.$$

Визначник матриці A_2 :

$$\Delta_2 = \det A_2 = (z + D_{\text{int } ra11} \lambda^2)(z + D_{\text{int } ra22} \lambda^2) - D_{\text{int } ra12} D_{\text{int } ra21} \lambda^4 \equiv \Delta_2(z, \lambda^2).$$

Рівняння $\Delta_2(z, \lambda^2) = 0$ має корені

$$z_{1,2} = -\frac{1}{2} \left[D_{\text{int } ra11} + D_{\text{int } ra22} \pm \sqrt{(D_{\text{int } ra11} + D_{\text{int } ra22})^2 - 4(D_{\text{int } ra11} D_{\text{int } ra22} - D_{\text{int } ra12} D_{\text{int } ra21})} \right] \lambda^2.$$

Числа $D_{\text{int } ra_{ij}}$; $i, j = \overline{1, 2}$ дійсні й невід'ємні. Корені $z_{1,2}$ будуть строго від'ємні, коли $D_{\text{int } ra_{11}}D_{\text{int } ra_{22}} - D_{\text{int } ra_{12}}D_{\text{int } ra_{21}} > 0$. Отже, система (3.8) строго параболічна за Петровським при виконанні умови (3.10).

Характеристичний многочлен матриці системи (3.8) має вигляд

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\beta^2) &= (D_{\text{int } ra_{11}}\beta^2 - p)(D_{\text{int } ra_{22}}\beta^2 - p) - D_{\text{int } ra_{12}}D_{\text{int } ra_{21}}\beta^4 = \\ &= (D_{\text{int } ra_{11}}D_{\text{int } ra_{22}} - D_{\text{int } ra_{12}}D_{\text{int } ra_{21}})a_1\beta^4 - (D_{\text{int } ra_{11}} + D_{\text{int } ra_{22}})p\beta^2 + p^2 \end{aligned}$$

Знайдемо матрицю: $B = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix}$, яка приводить матрицю

$$A = \begin{bmatrix} D_{\text{int } ra_{11}}\beta^2 - p & D_{\text{int } ra_{12}}\beta^2 \\ D_{\text{int } ra_{21}}\beta^2 & D_{\text{int } ra_{22}}\beta^2 - p \end{bmatrix} \text{ до діагональної форми. Для визначення}$$

коефіцієнтів b_{ij} маємо алгебраїчну систему:

$$\begin{bmatrix} D_{\text{int } ra_{11}}\beta^2 - p & D_{\text{int } ra_{12}}\beta^2 \\ D_{\text{int } ra_{21}}\beta^2 & D_{\text{int } ra_{22}}\beta^2 - p \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathcal{F}(\beta^2) & 0 \\ 0 & \mathcal{F}(\beta^2) \end{bmatrix}$$

Для чисел b_{ij} отримаємо алгебраїчні системи:

$$\left\{ \begin{array}{l} (D_{\text{int } ra_{11}}\beta^2 - p)b_{11} + D_{\text{int } ra_{12}}\beta^2 b_{21} = \mathcal{F}(\beta^2) \\ D_{\text{int } ra_{21}}\beta^2 b_{11} + (D_{\text{int } ra_{22}}\beta^2 - p)b_{21} = 0 \end{array} \right\}; \left\{ \begin{array}{l} (D_{\text{int } ra_{11}}\beta^2 - p)b_{12} + D_{\text{int } ra_{12}}\beta^2 b_{22} = 0 \\ D_{\text{int } ra_{21}}\beta^2 b_{12} + (D_{\text{int } ra_{22}}\beta^2 - p)b_{22} = \mathcal{F}(\beta^2) \end{array} \right.$$

Згідно правила Крамера знаходимо елементи матриці B :

$$b_{11} = D_{\text{int } ra_{22}}\beta^2 - p, \quad b_{21} = -D_{\text{int } ra_{21}}\beta^2, \quad b_{12} = -D_{\text{int } ra_{12}}\beta^2, \quad b_{22} = D_{\text{int } ra_{11}}\beta^2 - p.$$

$$\text{Визначник матриці } B = \begin{bmatrix} D_{\text{int } ra_{22}}\beta^2 - p & -D_{\text{int } ra_{12}}\beta^2 \\ -D_{\text{int } ra_{12}}\beta^2 & D_{\text{int } ra_{11}}\beta^2 - p \end{bmatrix} \text{ рівний: } \det B = \mathcal{F}(\beta^2).$$

$$\text{Покладемо } \begin{bmatrix} Q_1^*(p, r, z) \\ Q_2^*(p, r, z) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_{\text{int } ra_{22}} \frac{d^2}{dr^2} - p & -D_{\text{int } ra_{12}} \frac{d^2}{dr^2} \\ -D_{\text{int } ra_{21}} \frac{d^2}{dr^2} & D_{\text{int } ra_{11}} \frac{d^2}{dr^2} - p \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_1^*(p, r, z) \\ v_2^*(p, r, z) \end{bmatrix}. \quad (3.11)$$

Система (3.8) при такій заміні зводиться до діагонального вигляду:

$$\begin{bmatrix} \Delta_{inter} \frac{d^4}{dr^4} - (D_{11} + D_{22}) p \frac{d^2}{dr^2} + p^2 & 0 \\ 0 & \Delta_{inter} \frac{d^4}{dr^4} - (D_{11} + D_{22}) p \frac{d^2}{dr^2} + p^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_1^* \\ v_2^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}.$$

Для знаходження функцій $v^* = v_1^* \equiv v_2^*$ маємо диференціальне рівняння четвертого порядку

$$(D_{intera11} D_{intera22} - D_{intera12} D_{intera21}) \frac{d^4 v^*}{dr^4} - (D_{intera11} + D_{intera22}) p \frac{d^2 v^*}{dr^2} + p^2 v^* = 0, \quad (3.12)$$

характеристичне рівняння якого

$$(D_{intera11} D_{intera22} - D_{intera12} D_{intera21}) \beta^4 - (D_{intera11} + D_{intera22}) p \beta^2 + p^2 = 0 \quad (3.13)$$

має корені $\beta_{1,2} = \pm \sqrt{\frac{(D_{intera11} + D_{intera22}) \pm \left[(D_{intera11} - D_{intera22})^2 + 4 D_{intera12} D_{intera21} \right]^{1/2}}{2(D_{intera11} D_{intera22} - D_{intera12} D_{intera21})}} \sqrt{p} \equiv \omega_{1,2} \sqrt{p}$.

Фундаментальну систему розв'язків для рівняння (3.12) утворюють функції $\text{ch } \omega_1 \sqrt{pr}$, $\text{sh } \omega_1 \sqrt{pr}$, $\text{ch } \omega_2 \sqrt{pr}$, $\text{sh } \omega_2 \sqrt{pr}$ [145]. Загальний розв'язок рівняння (3.12) є функція

$$v^*(p, r, z) = C_1(p, z) \text{ch } \omega_1 \sqrt{pr} + C_2(p, z) \text{sh } \omega_1 \sqrt{pr} + C_3(p, z) \text{ch } \omega_2 \sqrt{pr} + C_4(p, z) \text{sh } \omega_2 \sqrt{pr}.$$

В результаті загальний розв'язок системи диференціальних рівнянь (3.8) матиме вигляд

$$Q_i^*(p, r) = (D_{intera2s} - D_{intera1s}) \frac{d^2 v^*}{dr^2} - p v^* = p \left(E_{i1}^{intera} \left[C_1 \text{ch } \omega_1 \sqrt{pr} + C_2 \text{sh } \omega_1 \sqrt{pr} \right] + E_{i2}^{intera} \left[C_3 \text{ch } \omega_2 \sqrt{pr} + C_4 \text{sh } \omega_2 \sqrt{pr} \right] \right), \quad (3.14)$$

Тут $E_{ij}^{intera} = (D_{intera2s} - D_{intera1s}) \omega_j^2 - 1$, $i = \begin{cases} 1, & s = 2, \\ 2, & s = 2, \end{cases}$ $j = \overline{1, 2}$.

Крайові умови на межі $r=0$ (3.9) дають алгебраїчну систему рівнянь

$$\begin{aligned} B_{11}^{intera} \cdot C_1 + B_{12}^{intera} \cdot C_3 &\equiv (D_{intera11} E_{11}^{intera} + D_{intera12} E_{21}^{intera}) C_1 + (D_{intera11} E_{12}^{intera} + D_{intera12} E_{22}^{intera}) C_2 = 0, \\ B_{21}^{intera} \cdot C_1 + B_{22}^{intera} \cdot C_3 &\equiv (D_{intera21} E_{11}^{intera} + D_{intera22} E_{21}^{intera}) C_1 + (D_{intera21} E_{12}^{intera} + D_{intera22} E_{22}^{intera}) C_2 = 0, \end{aligned} \quad (3.15)$$

де $B_{ij}^{intera} = D_{intera11} \cdot E_{1j}^{intera} + D_{intera12} \cdot E_{2j}^{intera}$.

Лемма 2. (про умови розв'язності системи (3.15) та визначенні коефіцієнтів C_1 , C_3 розв'язків крайової задачі (3.8), (3.9)). Система (3.15) має єдиний розв'язок, коли його складові $C_1 = C_3 = 0$.

Доведення. Умову розв'язності системи встановимо, визначивши її

визначник:

$$\begin{aligned} \Delta &= (D_{\text{int}ra_{11}} E_{11}^{\text{int}ra} + D_{\text{int}ra_{12}} E_{21}^{\text{int}ra}) (D_{\text{int}ra_{21}} E_{12}^{\text{int}ra} + D_{\text{int}ra_{22}} E_{22}^{\text{int}ra}) - (D_{\text{int}ra_{21}} E_{12}^{\text{int}ra} + D_{\text{int}ra_{22}} E_{21}^{\text{int}ra}) (D_{\text{int}ra_{11}} E_{12}^{\text{int}ra} + D_{\text{int}ra_{12}} E_{22}^{\text{int}ra}) = \\ &= [D_{\text{int}ra_{11}} D_{\text{int}ra_{21}} \cdot E_{11}^{\text{int}ra} E_{12}^{\text{int}ra} + D_{\text{int}ra_{11}} D_{\text{int}ra_{22}} \cdot E_{11}^{\text{int}ra} E_{22}^{\text{int}ra} + D_{\text{int}ra_{12}} D_{\text{int}ra_{21}} \cdot E_{12}^{\text{int}ra} E_{21}^{\text{int}ra} + D_{\text{int}ra_{12}} D_{\text{int}ra_{22}} \cdot E_{21}^{\text{int}ra} E_{22}^{\text{int}ra}] - \\ &- [D_{\text{int}ra_{11}} D_{\text{int}ra_{21}} \cdot E_{11}^{\text{int}ra} E_{12}^{\text{int}ra} + D_{\text{int}ra_{11}} D_{\text{int}ra_{22}} \cdot E_{11}^{\text{int}ra} E_{22}^{\text{int}ra} + D_{\text{int}ra_{12}} D_{\text{int}ra_{21}} \cdot E_{12}^{\text{int}ra} E_{21}^{\text{int}ra} + D_{\text{int}ra_{12}} D_{\text{int}ra_{22}} \cdot E_{21}^{\text{int}ra} E_{22}^{\text{int}ra}] = \\ &= (D_{\text{int}ra_{11}} D_{\text{int}ra_{22}} - D_{\text{int}ra_{12}} D_{\text{int}ra_{21}}) (E_{11}^{\text{int}ra} E_{22}^{\text{int}ra} - E_{12}^{\text{int}ra} E_{21}^{\text{int}ra}) \end{aligned}$$

Розкривши вирази $E_{ij}^{\text{int}ra}$, після перетворення отримаємо

$$\Delta = (D_{\text{int}ra_{11}} E_{11}^{\text{int}ra} - D_{\text{int}ra_{12}} E_{21}^{\text{int}ra}) \left[\left([D_{\text{int}ra_{22}} - D_{\text{int}ra_{12}}] \omega_1^2 - 1 \right) \left([D_{\text{int}ra_{11}} - D_{\text{int}ra_{21}}] \omega_2^2 - 1 \right) - \right. \\ \left. - \left([D_{\text{int}ra_{22}} - D_{\text{int}ra_{12}}] \omega_2^2 - 1 \right) \left([D_{\text{int}ra_{11}} - D_{\text{int}ra_{21}}] \omega_1^2 - 1 \right) \right]. \quad (3.16)$$

Підставивши у формулу (3.16) значення $\omega_{1,2}$ та відповідно значення коренів $\beta_{1,2}$ характеристичного рівняння (3.13), після низки перетворень остаточно отримаємо, що визначник системи є відмінний від нуля

$$\Delta = \left((D_{\text{int}ra_{11}} - D_{\text{int}ra_{22}}) + (D_{\text{int}ra_{12}} - D_{\text{int}ra_{21}}) \right) \left[(D_{\text{int}ra_{11}} - D_{\text{int}ra_{22}})^2 + 4D_{\text{int}ra_{12}} D_{\text{int}ra_{21}} \right]^{-1} \neq 0. \quad (3.17)$$

Отже, система (3.15) має тільки єдиний розв'язок, коли $C_1 = C_3 = 0$, що необхідно було встановити.

В результаті, структура розв'язків крайової задачі (3.8), (3.9) набуває вигляду

$$\begin{aligned} Q_1^*(p, r) &= (pE_{11}^{\text{int}ra} sh\omega_1 \sqrt{pr}) C_2 + (pE_{12}^{\text{int}ra} sh\omega_2 \sqrt{pr}) C_4, \\ Q_2^*(p, r) &= (pE_{21}^{\text{int}ra} sh\omega_1 \sqrt{pr}) C_2 + (pE_{22}^{\text{int}ra} sh\omega_2 \sqrt{pr}) C_4, \end{aligned} \quad i=1,2. \quad (3.18)$$

Умови на межі $r = R$ для визначення невідомих констант інтегрування C_2, C_4 дають алгебраїчну систему рівнянь

$$\left. \begin{aligned} (E_{11}^{\text{int}ra} sh\omega_1 \sqrt{pR}) C_2 + (E_{12}^{\text{int}ra} sh\omega_2 \sqrt{pR}) C_4 &= \frac{k_1}{p} U_1^*(p, z) \\ (E_{21}^{\text{int}ra} sh\omega_1 \sqrt{pR}) C_2 + (E_{22}^{\text{int}ra} sh\omega_2 \sqrt{pR}) C_4 &= \frac{k_2}{p} U_2^*(p, z) \end{aligned} \right\}. \quad (3.19)$$

У результаті однозначного розв'язування алгебраїчної системи (3.19) і підстановки C_2 та C_4 в рівності (3.18), після низки перетворень отримуємо єдиний розв'язок крайової задачі (3.8), (3.9)

$$Q_1^*(p, r, z) = \left[\frac{E_{11}^{intra} E_{22}^{intra}}{\Delta} \frac{\text{sh } \omega_1 \sqrt{pr}}{\text{sh } \omega_1 \sqrt{pR}} - \frac{E_{12}^{intra} E_{21}^{intra}}{\Delta} \frac{\text{sh } \omega_2 \sqrt{pr}}{\text{sh } \omega_2 \sqrt{pR}} \right] k_1 U_1^*(t, z) - \frac{E_{11}^{intra} E_{22}^{intra}}{\Delta} \left[\frac{\text{sh } \omega_1 \sqrt{pr}}{\text{sh } \omega_1 \sqrt{pR}} - \frac{\text{sh } \omega_2 \sqrt{pr}}{\text{sh } \omega_2 \sqrt{pR}} \right] k_2 U_2^*(t, z),$$

$$Q_2^*(p, r, z) = \frac{E_{21}^{intra} E_{22}^{intra}}{\Delta} \left[\frac{\text{sh } \omega_1 \sqrt{pr}}{\text{sh } \omega_1 \sqrt{pR}} - \frac{\text{sh } \omega_2 \sqrt{pr}}{\text{sh } \omega_2 \sqrt{pR}} \right] k_1 U_1^*(t, z) - \left[\frac{E_{12}^{intra} E_{21}^{intra}}{\Delta} \frac{\text{sh } \omega_1 \sqrt{pr}}{\text{sh } \omega_1 \sqrt{pR}} - \frac{E_{11}^{intra} E_{22}^{intra}}{\Delta} \frac{\text{sh } \omega_2 \sqrt{pr}}{\text{sh } \omega_2 \sqrt{pR}} \right] k_2 U_2^*(t, z). \quad (3.20)$$

Вислідом вказаних перетворень є наступна теорема.

Теорема (про існування та єдиність розв'язку крайової задачі (3.6),(3.7) внутрішньо частинкового компетитивного переносу). Якщо виконуються умови однозначної розв'язності однорідної алгебраїчної системи (3.15) та не всі коефіцієнти $D_{intra_{ij}}$, $i, j = \overline{1, 2}$ перетворюються в нуль, то розв'язок крайової задачі (3.6),(3.7) існує і єдиний [96, 97].

В припущенні, що розподіли $U_j(t, z)$ відомі, знайдемо функції

$$q_j = \frac{R}{r} Q_j, j = \overline{1, 2}. \text{ Розглянемо залежність } \Phi_j^*(p, r) = \frac{\text{sh } \omega_j \sqrt{pr}}{\text{sh } \omega_j \sqrt{pR}}, j = \overline{1, 2}. \text{ За}$$

означенням оригінал за Лапласом функції є [59]

$$\Phi_j(t, r) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma_0 - i\infty}^{\sigma_0 + i\infty} \frac{\text{sh } \omega_j \sqrt{pr}}{\text{sh } \omega_j \sqrt{pR}} e^{pt} dp = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma_0 - i\infty}^{\sigma_0 + i\infty} \frac{\sin i\sqrt{p} \omega_j r}{\sin i\sqrt{p} \omega_j R} e^{pt} dp.$$

Покладемо $i\sqrt{p} = \lambda$. Трансцендентне рівняння $\sin \lambda \omega_j R = 0$ має корені: $\lambda_n = \frac{\pi n}{\omega_j R}$, $n = \overline{1, \infty}$

Точки $p_n = -\lambda_n^2$ є простими полюсами для функції f_j^* . За узагальненою теоремою Ващенко-Захарченка (Гевісайда) про розвинення [96, 201, 222] маємо

$$\Phi_j(t, r) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-i) \sin \frac{\pi n}{R} r}{\left(\frac{d}{dp} \text{sh } \omega_j \sqrt{pR} \right)_{p=p_n}} e^{-p_n t} = \frac{2\pi}{\omega_j^2 R^2} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n n e^{-\lambda_n^2 t} \sin \frac{\pi n}{R} r =$$

$$= \frac{2\pi}{\omega_j^2 R^2} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n n e^{-\frac{\pi^2 n^2}{\omega_j^2 R^2} t} \sin \left(\pi n \frac{r}{R} \right).$$

Згідно формул (3.10) одержуємо:

$$\begin{aligned}
q_1(t, r, z) &= \left(\int_0^t \left[\frac{E_{11}^{int ra} E_{22}^{int ra}}{\Delta} \Phi_1(t-\tau, r) - \frac{E_{12}^{int ra} E_{21}^{int ra}}{\Delta} \Phi_2(t-\tau, r) \right] k_1 U_1(\tau, z) d\tau - \right. \\
&\quad \left. - \frac{E_{11}^{int ra} E_{12}^{int ra}}{\Delta} \int_0^t [\Phi_1(t-\tau, r) - \Phi_2(t-\tau, r)] k_2 U_2(\tau, z) d\tau \right) \frac{R}{r}, \\
q_2(t, r, z) &= \left(\frac{E_{21}^{int ra} E_{22}^{int ra}}{\Delta} \int_0^t [\Phi_1(t-\tau, r) - \Phi_2(t-\tau, r)] k_1 U_1(\tau, z) d\tau - \right. \\
&\quad \left. - \int_0^t \left[\frac{E_{12}^{int ra} E_{21}^{int ra}}{\Delta} \Phi_1(t-\tau, r) - \frac{E_{11}^{int ra} E_{22}^{int ra}}{\Delta} \Phi_2(t-\tau, r) \right] k_2 U_2(\tau, z) d\tau \right) \frac{R}{r}. \quad (3.21)
\end{aligned}$$

Отже, при відомих розподілах $U_j(t, z)$ функції $q_j(t, r, z)$ стають відомими.

3.2.2. Масоперенос в міжчастинковому просторі

Обчислимо вирази

$$\begin{aligned}
\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left[a_{i1} q_1^* + a_{i2} q_2^* \right] \Big|_{r=R} &= \left[a_{i1} \frac{1}{R^2} \left(R \frac{\partial}{\partial r} - 1 \right) Q_1^* + a_{i2} \frac{1}{R^2} \left(R \frac{\partial}{\partial r} - 1 \right) Q_2^* \right] \Big|_{r=R} = \\
&= h_{i1}^*(p) U_1^*(p, z) + h_{i2}^*(p) U_2^*(p, z), \quad i = \overline{1, 2}. \quad (3.85)
\end{aligned}$$

Тут

$$\frac{1}{R} \frac{\partial q_j^*}{\partial r} \Big|_{r=R} = \frac{1}{R^2} \left(R \frac{\partial Q_j^*}{\partial r} - Q_j^* \right) \Big|_{r=R}, \quad \frac{1}{R^2} \left(R \frac{\partial}{\partial r} - 1 \right) \frac{\text{sh } \omega_j \sqrt{pr}}{\text{sh } \omega_j \sqrt{pR}} \Big|_{r=R} = \frac{1}{R^2} [R \omega_1 \sqrt{p} \text{cth } \omega_1 \sqrt{pR} - 1] \equiv \varphi_j^*(p),$$

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{R}{r} Q_1^* \right) \Big|_{r=R} = \\
&= \left[\frac{E_{11}^{int ra} E_{22}^{int ra}}{\Delta} \varphi_1^*(p) - \frac{E_{12}^{int ra} E_{21}^{int ra}}{\Delta} \varphi_2^*(p) \right] \frac{k_1}{R^2} U_1^*(p, z) - \frac{E_{11}^{int ra} E_{22}^{int ra}}{\Delta} [\varphi_1^*(p) - \varphi_2^*(p)] \frac{k_2}{R^2} U_2^*(p, z),
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{R^2} \left(R \frac{\partial}{\partial r} - 1 \right) Q_2^* \Big|_{r=R} = \\
&= \frac{E_{21}^{int ra} E_{22}^{int ra}}{\Delta R} [\varphi_1^*(p) - \varphi_2^*(p)] \frac{k_1}{R^2} U_1^*(p, z) - \left[\frac{E_{12}^{int ra} E_{21}^{int ra}}{\Delta} \varphi_1^*(p) - \frac{E_{11}^{int ra} E_{22}^{int ra}}{\Delta} \varphi_2^*(p) \right] \frac{k_2}{R^2} U_2^*(p, z),
\end{aligned}$$

$$h_{mj}^*(p) = \left[\Gamma_{j1}^{int ra, m} \varphi_1^*(p) + \Gamma_{j2}^{int ra, m} \varphi_2^*(p) \right] \frac{k_j}{\Delta R^2},$$

$$\Gamma_{jm}^{int ra, i} = \varepsilon \left(D_{i1} E_{1m}^{int ra} + D_{i2} E_{2m}^{int ra} \right) E_{sv}^{int ra}; \quad m, j, i = \overline{1, 2}; \quad s = \begin{cases} 1, & j=2 \\ 2, & j=1 \end{cases}, \quad v = \begin{cases} 1, & m=2 \\ 2, & m=1 \end{cases}$$

У зображені за Лапласом [59] для функцій

$U_j^*(p, z) \equiv L[U_j] = \int_0^\infty U_j(t, z) e^{-pt} dt; j = \overline{1, 2}$ одержуємо задачу про конструкцію обмеженого в $I = \{z: z \in [0, l]\}$ розв'язку записаної в матричній формі системи диференціальних рівнянь

$$\begin{bmatrix} D_{11} \frac{d^2}{dz^2} - (p + h_{11}^*(p)) & D_{12} \frac{d^2}{dz^2} - h_{12}^*(p) \\ D_{21} \frac{d^2}{dz^2} - h_{21}^*(p) & D_{22} \frac{d^2}{dz^2} - (p + h_{22}^*(p)) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_1^*(p, z) \\ U_2^*(p, z) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.23)$$

з крайовими умовами:

$$\left[D_{s1} \frac{\partial}{\partial z} U_1^* + D_{s2} \frac{\partial}{\partial z} U_2^* \right]_{z=0} = 0; \quad U_s^* \Big|_{z=l} = U_{l_s}^*(p), \quad s = \overline{1, 2}. \quad (3.24)$$

Умова параболічності системи (3.23) за Петровським обґрунтовується за схемою викладеною вище для системи внутрішньо-частинкового переносу [96, 133]. В результаті отримуємо природне співвідношення між елементами матриці коефіцієнтів компетитивної дифузії в *interpartical space* більше від нуля: $D_{inter} \equiv (D_{11}D_{22} - D_{12}D_{21}) > 0$. Характеристичний многочлен матриці системи (3.23) є

$$\mathcal{F}(\lambda^2) = (D_{11}D_{22} - D_{12}D_{21})\lambda^4 - ((D_{11} + D_{22})p + h_1^*(p))\lambda^2 + h_2^*(p). \quad (3.25)$$

Тут

$$h_1^*(p) = D_{11}h_{22}^*(p) + D_{22}h_{11}^*(p) - D_{12}h_{21}^*(p) - D_{21}h_{12}^*(p),$$

$$h_2^*(p) = p^2 + (h_{11}^*(p) + h_{22}^*(p))p + h_{11}^*(p)h_{22}^*(p) - h_{12}^*(p)h_{21}^*(p).$$

Коренями характеристичного рівняння $\mathcal{F}(\lambda^2) = 0$ є функції

$$\begin{aligned} \lambda_1^*(p) &= \left[\frac{1}{2\Delta_{inter}} \left((D_{11} + D_{22})p + h_1^*(p) + \sqrt{((D_{11} + D_{22})p + h_1^*(p))^2 - 4\Delta_{inter}h_2^*(p)} \right) \right]^{\frac{1}{2}}; \\ \lambda_3^*(p) &= \left[\frac{1}{2\Delta_{inter}} \left((D_{11} + D_{22})p + h_1^*(p) - \sqrt{((D_{11} + D_{22})p + h_1^*(p))^2 - 4\Delta_{inter}h_2^*(p)} \right) \right]^{\frac{1}{2}}; \\ \lambda_2^*(p) &= -\lambda_1^*(p); \quad \lambda_4^*(p) = -\lambda_3^*(p). \end{aligned} \quad (3.26)$$

Диференціальна матриця $B = \begin{bmatrix} D_{22} \frac{d^2}{dz^2} - (p + h_{22}^*(p)) & -\left(D_{12} \frac{d^2}{dz^2} - h_{12}^*(p)\right) \\ -\left(D_{21} \frac{d^2}{dz^2} - h_{21}^*(p)\right) & D_{11} \frac{d^2}{dz^2} - (p + h_{11}^*(p)) \end{bmatrix}$

в добутку з матрицею $A = \begin{bmatrix} D_{11} \frac{d^2}{dz^2} - (p + h_{11}^*(p)) & D_{12} \frac{d^2}{dz^2} - h_{12}^*(p) \\ D_{21} \frac{d^2}{dz^2} - h_{21}^*(p) & D_{22} \frac{d^2}{dz^2} - (p + h_{22}^*(p)) \end{bmatrix}$ дає

матрицю $A \cdot B = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \left[D_{inter} \frac{d^4}{dz^4} - ((D_{11} + D_{22})p + h_1^*(p)) \frac{d^2}{dz^2} + h_2^*(p) \right]$. В

результаті, заміна матриць $\begin{pmatrix} U_1^*(p, z) \\ U_2^*(p, z) \end{pmatrix} = B \begin{pmatrix} V_1^*(p, z) \\ V_2^*(p, z) \end{pmatrix}$ приводить до одного

диференціального рівняння четвертого порядку

$$\left[\Delta_{inter} \frac{d^4}{dz^4} - ((D_{11} + D_{22})p + h_1^*(p)) \frac{d^2}{dz^2} + h_2^*(p) \right] V^*(p, z) = 0, V^* \equiv V_1^* = V_2^* \quad (3.27)$$

Характеристичне рівняння (3.25) має корені $\lambda^*(p)$, визначені формулами (3.26). Фундаментальну систему розв'язків для диференціального рівняння четвертого порядку (3.27) утворюють функції $\text{ch } \lambda_{1_k}^*(p)z$, $\text{sh } \lambda_{1_k}^*(p)z$, $\text{ch } \lambda_{3_k}^*(p)z$, $\text{sh } \lambda_{3_k}^*(p)z$ [145], а відповідно загальним розв'язком рівняння (3.19) є $V^*(p, z) = C_1 \text{ch } \lambda_1^* z + C_2 \text{sh } \lambda_1^* z + C_3 \text{ch } \lambda_3^* z + C_4 \text{sh } \lambda_3^* z$.

Загальний розв'язок системи рівнянь (3.86) згідно рівності $U^* = BV^*$ є

$$U_k^*(p, z) = \left[D_{ss} \frac{d^2}{dz^2} - (p + h_{ss}^*(p)) - \left(D_{ks} \frac{d^2}{dz^2} - h_{ks}^*(p) \right) \right] V^*(p, z), \quad k = \overline{1, 2}, \quad s = \begin{cases} 2, & k = 1 \\ 1, & k = 2 \end{cases}$$

Із крайової умови $\left(D_{s1} \frac{dU_j^*}{dz} + D_{s2} \frac{dU_2^*}{dz} \right) \Big|_{z=0} = 0, \quad s = \overline{1, 2}$ встановлюється, що

$C_2 = 0, C_4 = 0$, в результаті чого $U_j^*(p, z)$ набувають вигляду:

$$\begin{aligned}
U_1^*(p, z) &= \left(\left[(D_{22} - D_{12}) \lambda_1^{*2} - (p + h_{22}^* - h_{12}^*) \right] \operatorname{ch} \lambda_1^* z \right) C_1 + \\
&+ \left(\left[(D_{22} - D_{12}) \lambda_3^{*2} - (p + h_{22}^* - h_{12}^*) \right] \operatorname{ch} \lambda_3^* z \right) C_3, \\
U_2^*(p, z) &= \left(\left[(D_{11} - D_{21}) \lambda_1^{*2} - (p + h_{11}^*(p) - h_{21}^*(p)) \right] \operatorname{ch} \lambda_1^* z \right) C_1 + \\
&+ \left(\left[(D_{11} - D_{21}) \lambda_3^{*2} - (p + h_{11}^*(p) - h_{21}^*(p)) \right] \operatorname{ch} \lambda_3^* z \right) C_3.
\end{aligned} \tag{3.28}$$

Крайові умови на межі $z = l$ дають алгебраїчну систему рівнянь

$$\begin{aligned}
&\left(\left[(D_{22} - D_{12}) \lambda_1^{*2} - (p + h_{22}^*(p) - h_{12}^*(p)) \right] \operatorname{ch} \lambda_1^* l \right) C_1 + \left(\left[(D_{11} - D_{12}) \lambda_3^{*2} - (p + h_{22}^*(p) - h_{12}^*(p)) \right] \operatorname{ch} \lambda_3^* l \right) C_3 = U_{l_1}^*(p) \\
&\left(\left[(D_{11} - D_{21}) \lambda_1^{*2} - (p + h_{11}^* - h_{21}^*) \right] \operatorname{ch} \lambda_1^* l \right) C_1 + \left(\left[(D_{11} - D_{21}) \lambda_3^{*2} - (p + h_{11}^* - h_{21}^*) \right] \operatorname{ch} \lambda_3^* l \right) C_3 = U_{l_2}^*(p).
\end{aligned} \tag{3.92}$$

Припустимо, що визначник системи (3.92)

$$\Delta(p) \equiv \begin{vmatrix} \left[(D_{22} - D_{12}) \lambda_1^{*2} - (p + h_{22}^*(p) - h_{12}^*(p)) \right] \left[(D_{11} - D_{21}) \lambda_3^{*2} - (p + h_{11}^* - h_{21}^*) \right] - \\ - \left[(D_{11} - D_{21}) \lambda_1^{*2} - (p + h_{11}^* - h_{21}^*) \right] \left[(D_{22} - D_{12}) \lambda_3^{*2} - (p + h_{22}^*(p) - h_{12}^*(p)) \right] \end{vmatrix} \operatorname{ch} \lambda_1^* l \operatorname{ch} \lambda_3^* l \neq 0.$$

для $p = \sigma + is$ з $\operatorname{Re} p = \sigma > \sigma_0$, де σ_0 - абсциса збіжності інтеграла Лапласа, та $\operatorname{Im} p = S \in (-\infty, \infty)$.

У результаті однозначної розв'язності алгебраїчної системи (3.29) й підстановки визначених C_1 та C_3 у рівності (3.28) одержуємо зображення вектор-функцій $U_j^*(p, z)$, які описують процес масопереносу в міжчастинковому просторі

$$\begin{bmatrix} U_1^*(p, z) \\ U_2^*(p, z) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathcal{H}_{11}^*(p, z) & \mathcal{H}_{12}^*(p, z) \\ \mathcal{H}_{21}^*(p, z) & \mathcal{H}_{22}^*(p, z) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} U_{l_1}^*(p) \\ U_{l_2}^*(p) \end{bmatrix}. \tag{3.30}$$

Тут елементи матриці впливу $[\mathcal{H}_{ij}^*(p, r)]$, $i, j = \overline{1, 2}$ мають вигляд

$$\mathcal{H}_{11}^*(p, r) = \begin{cases} \left[(D_{22} - D_{12}) \lambda_1^{*2} - (p + h_{22}^* - h_{12}^*) \right] \left[(D_{11} - D_{21}) \lambda_3^{*2} - (p + h_{11}^* - h_{21}^*) \right] \frac{\operatorname{ch} \lambda_1^* z}{\operatorname{ch} \lambda_1^* l} - \\ - \left[(D_{11} - D_{21}) \lambda_1^{*2} - (p + h_{11}^* - h_{21}^*) \right] \left[(D_{22} - D_{12}) \lambda_3^{*2} - (p + h_{22}^* - h_{12}^*) \right] \frac{\operatorname{ch} \lambda_3^* z}{\operatorname{ch} \lambda_3^* l} \end{cases} \frac{1}{\Delta_1(p)},$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{12}^*(p, z) &= \left[(D_{22} - D_{12})\lambda_1^{*2} - (p + h_{22}^* - h_{12}^*) \right] \left[(D_{22} - D_{12})\lambda_3^* - (p + h_{22}^* - h_{12}^*) \right] \left(\frac{\operatorname{ch} \lambda_3^* z}{\operatorname{ch} \lambda_3^* l} - \frac{\operatorname{ch} \lambda_1^* z}{\operatorname{ch} \lambda_1^* l} \right) \frac{1}{\Delta_1(p)}, \\
\mathcal{H}_{21}^*(p, z) &= \left[(D_{11} - D_{21})\lambda_1^{*2} + (-p - h_{22}^* + h_{12}^*) \right] \left[(D_{11} - D_{21})\lambda_3^* + (p + h_{11}^* - h_{21}^*) \right] \left(\frac{\operatorname{ch} \lambda_1^* z}{\operatorname{ch} \lambda_1^* l} - \frac{\operatorname{ch} \lambda_3^* z}{\operatorname{ch} \lambda_3^* l} \right) \frac{1}{\Delta_1(p)}, \\
\mathcal{H}_{22}^*(p, z) &= \left\{ \begin{aligned} &\left[(D_{22} - D_{12})\lambda_1^{*2} + (-p - h_{22}^* + h_{12}^*) \right] \left[(D_{11} - D_{21})\lambda_3^* - (p + h_{11}^* - h_{21}^*) \right] \frac{\operatorname{ch} \lambda_3^* z}{\operatorname{ch} \lambda_3^* l} - \\ &\left[(D_{11} - D_{21})\lambda_1^{*2} + (-p - h_{11}^* + h_{21}^*) \right] \left[(D_{22} - D_{12})\lambda_3^* + (-p - h_{22}^* + h_{12}^*) \right] \frac{\operatorname{ch} \lambda_1^* z}{\operatorname{ch} \lambda_1^* l} \end{aligned} \right\} \frac{1}{\Delta_1(p)}.
\end{aligned} \tag{3.31}$$

Тут $\Delta_1 = \Delta(p) / (\operatorname{ch} \lambda_1^* l \operatorname{ch} \lambda_3^* l)$.

Виконавши низку перетворень, отримаємо:

$$h_{11}^*(p)h_{22}^*(p) - h_{12}^*(p)h_{21}^*(p) = \left[M_1\varphi_1^{*2} - M_2\varphi_1^*\varphi_2^* + M_3\varphi_2^{*2} \right] \frac{k_1 k_2}{R^4}$$

$$h_{ij}^*(p) = \left[\Gamma_{\operatorname{int}ra_{j1}}^i \varphi_1^*(p) - \Gamma_{\operatorname{int}ra_{j2}}^i \varphi_2^*(p) \right] \frac{k_j}{\Delta R^2},$$

$$h_{11}^* - h_{21}^* = \left[\left(\Gamma_{\operatorname{int}ra_{11}}^1 - \Gamma_{\operatorname{int}ra_{11}}^2 \right) \varphi_1^* - \left(\Gamma_{\operatorname{int}ra_{12}}^1 - \Gamma_{\operatorname{int}ra_{12}}^2 \right) \varphi_2^* \right] \frac{k_1}{\Delta R^2},$$

$$h_{22}^* - h_{12}^* = \left[\left(\Gamma_{\operatorname{int}ra_{21}}^2 - \Gamma_{\operatorname{int}ra_{21}}^1 \right) \varphi_1^* - \left(\Gamma_{\operatorname{int}ra_{22}}^2 - \Gamma_{\operatorname{int}ra_{22}}^1 \right) \varphi_2^* \right] \frac{k_2}{\Delta R^2},$$

$$h_1^*(p) = D_{11}h_{22}^*(p) - D_{21}h_{12}^*(p) + D_{22}h_{11}^*(p) - D_{12}h_{21}^*(p) = X_1\varphi_1^* - X_2\varphi_2^*,$$

$$h_2^*(p) = p^2 + p \left(N_1\varphi_1^*(p) + N_2\varphi_2^*(p) \right) + M_1\varphi_1^{*2}(p) + M_2\varphi_1^*(p)\varphi_2^{*2}(p) + M_3\varphi_2^{*2}(p);$$

$$h_{11}^* + h_{22}^* = \left(\Gamma_{\operatorname{int}ra_{11}}^1 \varphi_1^* - \Gamma_{\operatorname{int}ra_{12}}^1 \varphi_2^* \right) \frac{k_1}{\Delta R^2} + \left(\Gamma_{\operatorname{int}ra_{21}}^2 \varphi_1^* - \Gamma_{\operatorname{int}ra_{22}}^2 \varphi_2^* \right) \frac{k_2}{\Delta R^2} = N_1\varphi_1^* - N_2\varphi_2^*,$$

$$X_1 = \left(D_{11}\Gamma_{\operatorname{int}ra_{21}}^2 - D_{21}\Gamma_{\operatorname{int}ra_{21}}^1 \right) \frac{k_1}{\Delta R^2} + \left(D_{22}\Gamma_{\operatorname{int}ra_{11}}^1 - D_{12}\Gamma_{\operatorname{int}ra_{11}}^2 \right) \frac{k_2}{\Delta R^2},$$

$$X_2 = \left(D_{11}\Gamma_{\operatorname{int}ra_{22}}^2 - D_{21}\Gamma_{\operatorname{int}ra_{22}}^1 \right) \frac{k_1}{\Delta R^2} + \left(D_{22}\Gamma_{\operatorname{int}ra_{21}}^1 - D_{12}\Gamma_{\operatorname{int}ra_{21}}^2 \right) \frac{k_2}{\Delta R^2},$$

$$M_1 = \left(\Gamma_{\operatorname{int}ra_{11}}^1 \Gamma_{\operatorname{int}ra_{21}}^2 - \Gamma_{\operatorname{int}ra_{21}}^1 \Gamma_{\operatorname{int}ra_{11}}^2 \right) \frac{k_1 k_2}{\Delta R^4}, \quad M_3 = \left(\Gamma_{\operatorname{int}ra_{12}}^1 \Gamma_{\operatorname{int}ra_{22}}^2 - \Gamma_{\operatorname{int}ra_{22}}^1 \Gamma_{\operatorname{int}ra_{12}}^2 \right) \frac{k_1 k_2}{\Delta R^4},$$

$$M_2 = \left(\left(\Gamma_{\text{int } ra_{11}}^1 \Gamma_{\text{int } ra_{21}}^2 + \Gamma_{\text{int } ra_{12}}^1 \Gamma_{\text{int } ra_{21}}^2 \right) - \left(\Gamma_{\text{int } ra_{21}}^1 \Gamma_{\text{int } ra_{12}}^2 + \Gamma_{\text{int } ra_{22}}^1 \Gamma_{\text{int } ra_{11}}^2 \right) \right) \frac{k_1 k_2}{\Delta R^4},$$

$$N_1 = \Gamma_{\text{int } ra_{11}}^1 \frac{k_1}{\Delta R^2} + \Gamma_{\text{int } ra_{21}}^2 \frac{k_2}{\Delta R^2}; \quad N_2 = \Gamma_{\text{int } ra_{12}}^1 \frac{k_1}{\Delta R^2} + \Gamma_{\text{int } ra_{22}}^2 \frac{k_2}{\Delta R^2}.$$

Повертаючись в формулах (3.30) до оригіналу, одержуємо функції

$$\begin{bmatrix} U_1(t, z) \\ U_2(t, z) \end{bmatrix} = \int_0^t \begin{bmatrix} \mathcal{H}_{11}(t-\tau, z) & \mathcal{H}_{11}(t-\tau, z) \\ \mathcal{H}_{11}(t-\tau, z) & \mathcal{H}_{11}(t-\tau, z) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} U_{l_1}(\tau) \\ U_{l_2}(\tau) \end{bmatrix} d\tau, \quad (3.32)$$

що описують процес масопереносу в міжчастинковому просторі. Тут за означенням

$$\left[\mathcal{H}_{jk}(t, z) \right] = \frac{1}{2\pi} \int_{\sigma_0 - i\infty}^{\sigma_0 + i\infty} \left[\mathcal{H}_{jk}^*(p, z) \right] e^{pt} dp; \quad j, k = 1, 2 \quad (3.33)$$

В силу рівностей (3.32) формули (3.21) набувають вигляду

$$\begin{bmatrix} q_1(t, r, z) \\ q_2(t, r, z) \end{bmatrix} = \int_0^t \begin{bmatrix} \mathcal{K}_{11}(t-s, r, z) & \mathcal{K}_{12}(t-s, r, z) \\ \mathcal{K}_{21}(t-s, r, z) & \mathcal{K}_{22}(t-s, r, z) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} U_{l_1}(s) \\ U_{l_2}(s) \end{bmatrix} ds; \quad j=1, 2 \quad (3.34)$$

У рівностях (3.34) беруть участь функції впливу

$$\mathcal{K}_{11}(t, r, z) = \int_0^t \left\{ \begin{aligned} & \left[\frac{E_{11}^{\text{int } ra} E_{22}^{\text{int } ra}}{\Delta} \Phi_1(t-\tau, r) - \frac{E_{12}^{\text{int } ra} E_{23}^{\text{int } ra}}{\Delta} \Phi_2(t-\tau, r) \right] \frac{R}{r} k_1 \mathcal{H}_{11}(\tau, z) - \\ & - \frac{E_{11}^{\text{int } ra} E_{12}^{\text{int } ra}}{\Delta} [\Phi_1(t-\tau, r) - \Phi_2(t-\tau, r)] \frac{R}{r} k_2 \mathcal{H}_{21}(\tau, z) \end{aligned} \right\} d\tau,$$

$$\mathcal{K}_{12}(t, r, z) = \int_0^t \left\{ \begin{aligned} & \left[\frac{E_{11}^{\text{int } ra} E_{22}^{\text{int } ra}}{\Delta} \Phi_1(t-\tau, r) - \frac{E_{12}^{\text{int } ra} E_{21}^{\text{int } ra}}{\Delta} \Phi_2(t-\tau, r) \right] \frac{R}{r} k_1 \mathcal{H}_{12}(\tau, z) - \\ & - \frac{E_{11}^{\text{int } ra} E_{22}^{\text{int } ra}}{\Delta} [\Phi_1(t-\tau, r) - \Phi_2(t-\tau, r)] \frac{R}{r} k_2 \mathcal{H}_{22}(\tau, z) \end{aligned} \right\} d\tau,$$

$$\mathcal{K}_{21}(t, r, z) = \int_0^t \left\{ \begin{aligned} & \frac{E_{21}^{\text{int } ra} E_{22}^{\text{int } ra}}{\Delta} [\Phi_1(t-\tau, r) - \Phi_2(t-\tau, r)] \frac{R}{r} k_1 \mathcal{H}_{11}(\tau, z) - \\ & \left[\frac{E_{12}^{\text{int } ra} E_{22}^{\text{int } ra}}{\Delta} \Phi_1(t-\tau, r) - \frac{E_{11}^{\text{int } ra} E_{22}^{\text{int } ra}}{\Delta} \Phi_2(t-\tau, r) \right] \frac{R}{r} k_2 \mathcal{H}_{21}(\tau, z) \end{aligned} \right\} d\tau,$$

$$\mathcal{K}_{22}(t, r, z) = \int_0^t \left\{ \begin{aligned} & \frac{E_{21}^{int ra} E_{22}^{int ra}}{\Delta} [\Phi_1(t - \tau, r) - \Phi_2(t - \tau, r)] \frac{R_1}{r} k_1 \mathcal{H}_{21}(\tau, z) - \\ & \left[\frac{E_{12}^{int ra} E_{21}^{int ra}}{\Delta} \Phi_1(t - \tau, r) - \frac{E_{11}^{int ra} E_{22}^{int ra}}{\Delta} \Phi_2(t - \tau, r) \right] \frac{R}{r} k_2 \mathcal{H}_{22}(\tau, z) \end{aligned} \right\} d\tau.$$

Система функцій $\{q_1(t, r, z), q_2(t, r, z); U_1(t, z), U_2(t, z)\}$ описує компетитивний двокомпонентний масоперенос в обмежених середовищах нанопористих сферичних частинок [96, 97].

Знайдемо зручний для інженерних розрахунків вираз для функцій $\mathcal{H}_{jk}(\tau, z)$, визначених формулами (3.31). Особливими точками функцій $\mathcal{H}_{jk}(p, z)$ є точки галуження $p = 0$ та $p = \infty$. Покладемо $\sqrt{p} = i\beta$ ($p = -\beta^2$, $dp = -2\beta d\beta$).

Відповідно послідовно одержуємо:

$$\begin{aligned} \varphi_j(i\beta) &= R\omega_j \beta \operatorname{ctg}(\beta\omega_j R) - 1 \equiv \phi_j(\beta), \quad j = 1, 2; \quad h_1^*(-\beta^2) = X_1\phi_1(\beta) - X_2\phi_2(\beta) \equiv h_1(\beta), \\ h_2^*(-\beta^2) &= \beta^4 - \beta^2(N_1\phi_1(\beta) + N_2\phi_2(\beta)) + M_1\phi_1^2(\beta) + M_2\phi_1(\beta)\phi_2(\beta) + M_3\phi_2^2(\beta) \equiv h_2(\beta), \\ \left[\left((D_{11} + D_{22})p + h_1^* \right)^2 - 4\Delta_{inter} h_2^* \right] \Big|_{p=-\beta^2} &= (D_{11} + D_{22})^2 \beta^4 + 2(D_{11} + D_{22})p h_1^*(p) + h_1^{*2}(p) - \\ - 4(D_{11} + D_{22}) \left(\beta^4 + \beta^2(N_1\phi_1^*(p) - N_2\phi_2^*(p)) \right) &+ M_1\phi_1^{*2}(p) - M_2\phi_1^*(p)\phi_2^*(p) + M_3\phi_3^{*2}(p) \equiv h_3^*(p), \\ \Delta(-\beta^2) &= \Delta_1(-\beta^2) \operatorname{ch} \lambda_1^*(-\beta^2) l \operatorname{ch} \lambda_3^*(-\beta^2) l, \quad \operatorname{ch} \lambda_1^*(-\beta^2) l = \cos \lambda_1(\beta) l, \quad \operatorname{ch} \lambda_3^*(-\beta^2) l = \cos \lambda_3(\beta) l, \\ \lambda_1^*(-\beta^2) &= i \left[\frac{1}{2\Delta_{inter}} \left((D_{11} + D_{22})\beta^2 - h_1(\beta) - \sqrt{h_3(\beta)} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \equiv i\lambda_1(\beta); \\ \lambda_3^*(-\beta^2) &= i \left[\frac{1}{2\Delta_{inter}} \left((D_{11} + D_{22})\beta^2 - h_1(\beta) + \sqrt{h_3(\beta)} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \equiv i\lambda_3(\beta). \end{aligned}$$

Розкриваючи визначник $\Delta_1(p)$ та покладаючи $p = -\beta^2$, одержимо

$$\begin{aligned} \Delta_1(p) \Big|_{p=-\beta^2} &= \left(\lambda_1^{*2} - \lambda_3^{*2} \right) \left(\left((D_{22} + D_{21}) - (D_{11} + D_{12}) \right) p + \right. \\ & \left. + (D_{11} + D_{21}) (h_{22}^*(p) - h_{12}^*(p)) - (D_{22} + D_{12}) (h_{11}^*(p) - h_{21}^*(p)) \right) \Big|_{p=-\beta^2} = \\ &= \left(\lambda_3^2(\beta) - \lambda_1^2(\beta) \right) \left(\left((D_{22} + D_{21}) - (D_{11} + D_{12}) \right) \beta^2 + \right. \\ & \left. + (D_{11} + D_{21}) (h_{22}(\beta^2) - h_{12}(\beta^2)) - (D_{22} + D_{12}) (h_{11}(\beta^2) - h_{21}(\beta^2)) \right) \equiv \Delta_1(\beta). \end{aligned}$$

Корені β_n трансцендентного рівняння $\Delta_1(\beta) = 0$ утворюють дискретний спектр [222]: $\{\beta_n\}_{n=1}^{\infty}$. Тут точки $p = p_n \equiv -\beta_n^2$ для функцій $\mathcal{H}_{jk}^*(p, z)$ є простими полюсами. Оскільки

$$\left. \frac{d\varphi_j}{dp} \right|_{p=p_n} = \frac{1}{2} R \omega_j \left[\frac{\omega_j R}{\sin^2(\omega_j R \beta_n)} - \frac{1}{\beta_n} \operatorname{ctg}(\omega_j R \beta_n) \right] = \Omega_j(\beta_n), \text{ то маємо:}$$

$$\left. \frac{d}{dp} \Delta_1(p) \right|_{p=-\beta^2} = \frac{d}{d\beta} \left[\left(\lambda_3^2(\beta) + \lambda_1^2(\beta) \right) \begin{pmatrix} (\alpha_1 - \alpha_2) \beta^2 + \alpha_2 (h_{22}(\beta^2) - h_{12}(\beta^2)) \\ -\alpha_1 (h_{11}(\beta^2) - h_{21}(\beta^2)) \end{pmatrix} \right] \Big|_{\beta=\beta_n} \equiv \Pi(\beta_n).$$

Згідно узагальненої теореми розвинення Ващенко-Захарченка (Гевісайда) знаходимо [59, 222]

$$\mathcal{H}_{11}(t, z) = \sum_{n=1}^{\infty} \left[\Psi_{21}(\beta_n) \Psi_{12}(\beta_n) \frac{\cos \lambda_{1_n} z}{\cos \lambda_{1_n} l} - \Psi_{11}(\beta_n) \Psi_{22}(\beta_n) \frac{\cos \lambda_{3_n} z}{\cos \lambda_{3_n} l} \right] \frac{\exp(-\beta_n^2 t)}{\Pi(\beta_n)},$$

$$\mathcal{H}_{12}(t, z) = \sum_{n=1}^{\infty} \Psi_{21}(\beta_n) \Psi_{22}(\beta_n) \left(\frac{\cos \lambda_{3_n} z}{\cos \lambda_{3_n} l} - \frac{\cos \lambda_{1_n} z}{\cos \lambda_{1_n} l} \right) \frac{\exp(-\beta_n^2 t)}{\Pi(\beta_n)},$$

$$\mathcal{H}_{21}(t, z) = - \sum_{n=1}^{\infty} \Psi_{11}(\beta_n) \Psi_{12}(\beta_n) \left(\frac{\cos \lambda_{3_n} z}{\cos \lambda_{3_n} l} - \frac{\cos \lambda_{1_n} z}{\cos \lambda_{1_n} l} \right) \frac{\exp(-\beta_n^2 t)}{\Pi(\beta_n)},$$

$$\mathcal{H}_{22}(t, z) = \sum_{n=1}^{\infty} \left[\Psi_{12}(\beta_n) \Psi_{21}(\beta_n) \frac{\cos \lambda_{1_n} z}{\cos \lambda_{1_n} l} - \Psi_{11}(\beta_n) \Psi_{22}(\beta_n) \frac{\cos \lambda_{3_n} z}{\cos \lambda_{3_n} l} \right] \frac{\exp(-\beta_n^2 t)}{\Pi(\beta_n)}.$$

$$\text{Тут } \lambda_{1_n} = \lambda_1(\beta_n), \quad \lambda_{3_n} = \lambda_3(\beta_n);$$

$$\Psi_{ii}(\beta_n) = \left[\left(\Gamma_{\text{int } ra_{21}}^2 - \Gamma_{\text{int } ra_{21}}^1 \right) \phi_1(\beta_n) - \left(\Gamma_{\text{int } ra_{22}}^2 - \Gamma_{\text{int } ra_{22}}^1 \right) \phi_2(\beta_n) \right] \frac{k_i}{\Delta R^2} + (-1)^i (D_{ii} - D_{si}) \lambda_{jn}^2 + \beta_n^2,$$

$$\Psi_{is}(\beta_n) = \left[\left(\Gamma_{\text{int } ra_{11}}^1 - \Gamma_{\text{int } ra_{11}}^2 \right) \phi_1(\beta_n) - \left(\Gamma_{\text{int } ra_{12}}^1 - \Gamma_{\text{int } ra_{12}}^2 \right) \phi_2(\beta_n) \right] \frac{k_i}{\Delta R^2} + (-1)^i (D_{ii} - D_{si}) \lambda_{3n}^2 + \beta_n^2,$$

$$i = \overline{1, 2}; s = \begin{cases} 1, & i = 2 \\ 2, & i = 1 \end{cases}.$$

3.3. Математична модель системи конкуритивного переносу в неоднорідному середовищі

3.3.1. Фізико-математична постановка задачі

Розглядається складний конкуритивний масоперенос двох компонентів, що дифундують між собою неоднорідному середовищі сферичних частинок мікро- та нанопористої структури (рис. 3.3). Дифузія розглядається при цьому як на макрорівні (в міжчастинковому просторі), так і дифузія на мікрорівні (в просторі мікро- та нанопорів сферичних частинок).

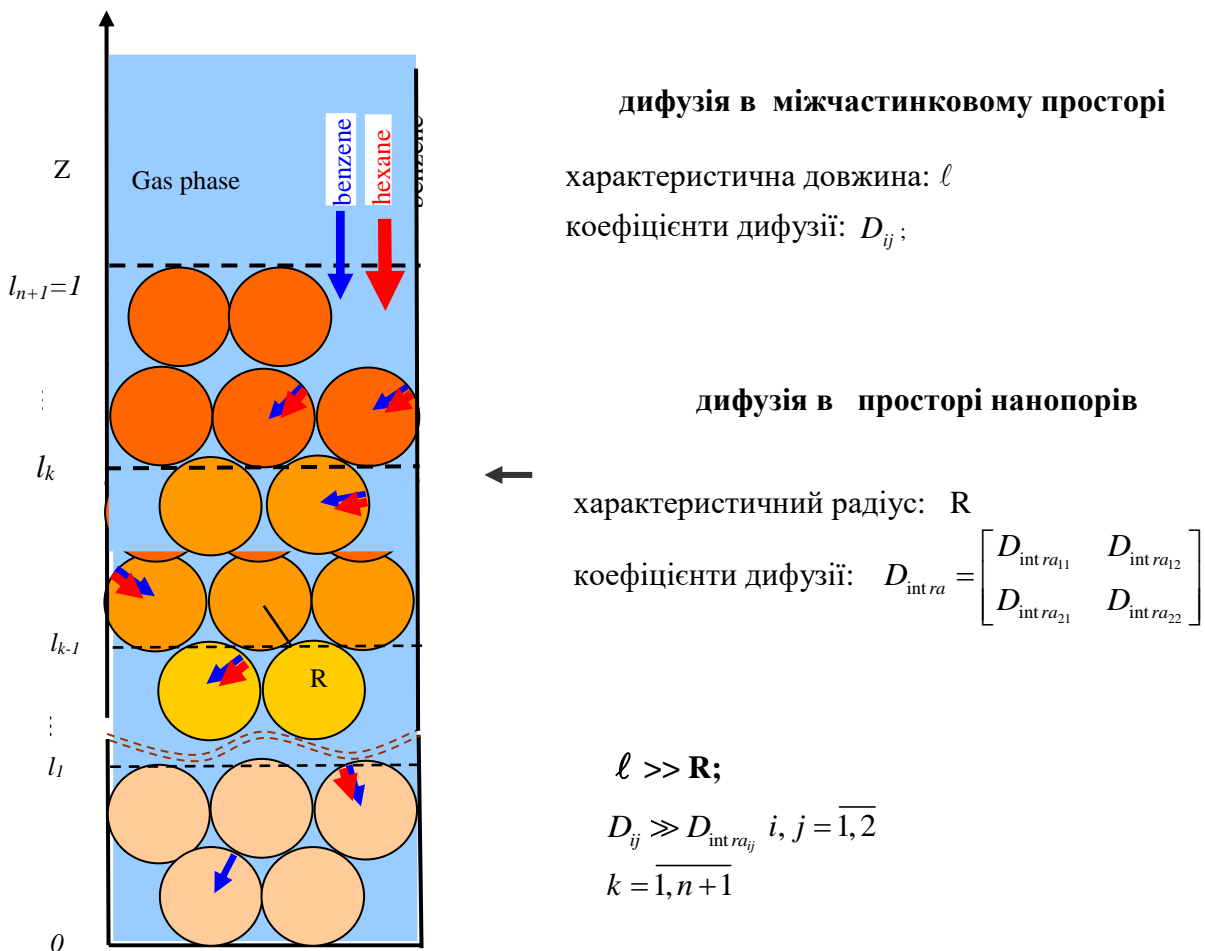


Рис. 3.3. Схема дворівневого конкуритивного масопереносу в неоднорідному багатоінтерфейсному напористому середовищі сферичних частинок

Математична модель такого переносу з урахуванням вказаних фізичних чинників може бути описана у вигляді наступної змішаної крайової задачі. На областях $\Omega_{kT} = (0, T) \times \Omega_k$, $(\Omega_k = (l_{k-1}, l_k), k = \overline{1, n+1}, l_0 = 0 < l_1 < \dots < l_{n+1} = l < \infty)$ концентрації

$U_{1_k}(t, z)$, $U_{2_k}(t, z)$, з урахуванням [96, 192, 193, 207, 209, 249] задовольняють системі рівнянь в частинних похідних

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} U_{1_k}(t, z) \\ U_{2_k}(t, z) \end{bmatrix} = \frac{\partial}{\partial z} \begin{bmatrix} D_{11_k} & D_{12_k} \\ D_{21_k} & D_{22_k} \end{bmatrix} \frac{\partial}{\partial z} \begin{bmatrix} U_{1_k} \\ U_{2_k} \end{bmatrix} - \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial r} \begin{bmatrix} a_{11_k} & a_{12_k} \\ a_{21_k} & a_{22_k} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_{1_k}(t, r, z) \\ q_{2_k}(t, r, z) \end{bmatrix} \Big|_{r=R}. \quad (3.35)$$

де $R \ll \min_k(l_k - l_{k-1})$, R – радіус сферичних мікропористих частинок відповідної області Ω_k .

Для кожної пористої мікрочастинки радіусу R з центром в точці $z \in \Omega_k$ при $t \in (0, T)$ концентрації $q_{1_r}(t, r, z)$, $q_{2_r}(t, r, z)$ дифундованої двокомпонентної суміші має місце система рівнянь дифузії

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} q_{1_k}(t, r, z) \\ q_{2_k}(t, r, z) \end{bmatrix} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\begin{bmatrix} D_{\text{int}ra11_k} & D_{\text{int}ra12_k} \\ D_{\text{int}ra21_k} & D_{\text{int}ra22_k} \end{bmatrix} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \begin{bmatrix} q_{1_k} \\ q_{2_k} \end{bmatrix} \right). \quad (3.36)$$

Початкові умови

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} U_{1_k}(t, z) \\ U_{2_k}(t, z) \end{bmatrix} \Big|_{t=0} &= 0, \quad z \in \Omega_k, \quad k = \overline{1, n+1}, \\ \begin{bmatrix} q_{1_k}(t, r, z) \\ q_{2_k}(t, r, z) \end{bmatrix} \Big|_{t=0} &= 0, \quad r \in (0, R), \quad z \in \Omega_k, \quad k = \overline{1, n+1}. \end{aligned} \quad (3.37)$$

Крайові умови по просторовій змінній r для $q = \begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \end{bmatrix}$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial r} \left(\begin{bmatrix} D_{\text{intra}11_k} & D_{\text{intra}12_k} \\ D_{\text{intra}21_k} & D_{\text{intra}22_k} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_{1_k}(t, r, z) \\ q_{2_k}(t, r, z) \end{bmatrix} \right) \Big|_{r=0} &= 0, \quad z \in \Omega_m, \quad m = \overline{1, n+1}, \quad t \in (0, T), \\ \begin{bmatrix} q_{1_m}(t, r, z) \\ q_{2_m}(t, r, z) \end{bmatrix} \Big|_{r=R} &= \begin{bmatrix} k_1 & 0 \\ 0 & k_2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} U_{1_m}(t, z) \\ U_{2_m}(t, z) \end{bmatrix}, \quad z \in \Omega_m, \quad m = \overline{1, n+1}, \quad t \in (0, T), \end{aligned} \quad (3.38)$$

де друга умова є умовою рівноваги.

Крайові та інтерфейсні умови між тонкими шарами мікропористих частинок с урахуванням [207, 249], по z для $U = \begin{bmatrix} U_1 \\ U_2 \end{bmatrix}$:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\begin{bmatrix} D_{\text{inter}11_m} & D_{\text{inter}12_m} \\ D_{\text{inter}21_m} & D_{\text{inter}22_m} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_{1_m}(t, z) \\ U_{2_m}(t, z) \end{bmatrix} \right) \Big|_{z=0} = 0, \quad \begin{bmatrix} U_{1_n}(t, z) \\ U_{2_n}(t, z) \end{bmatrix} \Big|_{z=l} = \begin{bmatrix} U_{1_l}(t) \\ U_{2_l}(t) \end{bmatrix}, \quad t \in (0, T), \quad (3.39)$$

$$\begin{aligned}
& \left[U_{s_m}(t, z) - U_{s_{m+1}}(t, z) \right]_{z=l_m} = 0, \quad s = 1, 2, \\
& \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{\text{inter } k} \begin{bmatrix} U_{1_k}(t, z) \\ U_{2_k}(t, z) \end{bmatrix} \right) \Big|_{z=l_k} - \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{\text{inter } k+1} \begin{bmatrix} U_{1_{k+1}}(t, z) \\ U_{2_{k+1}}(t, z) \end{bmatrix} \right) \Big|_{z=l_k} = 0, \quad k = \overline{1, n+1}, \quad t \in (0, T), \quad (3.40) \\
& \text{де } D_{\text{inter } k} = \begin{bmatrix} D_{\text{inter}_{1k}} & D_{\text{inter}_{2k}} \\ D_{\text{inter}_{21k}} & D_{\text{inter}_{22k}} \end{bmatrix} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \begin{bmatrix} U_{1_k}(t, z) \\ U_{2_k}(t, z) \end{bmatrix} \Big|_{z=0} = 0; \quad \begin{bmatrix} U_{1_{n+1}}(t, z) \\ U_{2_{n+1}}(t, z) \end{bmatrix} \Big|_{z=l} = \begin{bmatrix} U_{l_1}(t) \\ U_{l_2}(t) \end{bmatrix} \\
& \cdot \quad (3.41)
\end{aligned}$$

Система (3.36) описує зовнішній (відносно частинок) компетитивний масоперенос з поточними концентраціями для k -го шару U_{1_k}, U_{2_k} в *interpartical space*, лімітований системи впливу на поверхнях сферичних частинок радіуса R . Система (3.37) описує внутрішній масоперенос з поточними концентраціями в мікро- й нанопорах для k -го шару *intraparticle space* q_{1_k}, q_{2_k} . Зв'язок між концентраціями для k -го шару U_{1_k}, U_{2_k} та q_{1_k}, q_{2_k} визначається крайовими умовами адсорбційної рівноваги на поверхні сферичних частинок (3.38). Тут D_k та D_{intra_k} - матриці коефіцієнтів дифузії в просторах *interpartical space* та *intraparticle space*, що в загальному випадку є функціями від поточних концентрацій U_{j_k}, q_{j_k} ; $j = \overline{1, 2}$ та відповідно можуть визначатися залежностями подібними до описаних для однорідної моделі компетитивної дифузії та для лінеаризації використовуються описані раніше підходи.

Вважаємо, що коефіцієнти дифузії $D_{\text{inter}}, D_{\text{intra}}$ задачі (3.35)–(3.41) є невідомими. Однак на поверхнях областей $\gamma_m \subset \Omega_m$, $m = \overline{1, n+1}$, неоднорідного середовища відомі сліди розв'язків (концентрацій)

$$U_{s_m}(t, z) \Big|_{\gamma_m} = f_{s_m}(t, z) \Big|_{\gamma_m}, \quad \bar{q}_{s_m}(t, z) \Big|_{\gamma_m} = g_{s_m}(t, z) \Big|_{\gamma_m}, \quad s = 1, 2, \quad (3.42)$$

де $\bar{q}_{s_m}(t, R/2, z) = \frac{1}{R} \int_0^R q_{s_m}(t, r, z) r dr$ є усереднене значення концентрації s -ї дифундованої компоненти речовини в мікропорах частинки, зосередженої в точці $r = R/2$ для m -го шару мікропористих частинок, $m = \overline{1, n+1}$.

Тим самим, отримана задача (3.35)–(3.42), що полягає в знаходженні функцій $D_{\text{intra},s,m} \in D$, $D_{\text{inter},s,m} \in D$, де $D = \left\{ v(t, z) : v|_{\Omega_{mT}} \in C(\Omega_{mT}), v > 0, m = \overline{1, n+1}, s, p = 1, 2 \right\}$ [29, 31, 140, 252].

Функціонал-нев'язку, що визначає величину відхилення шуканого розв'язку від його слідів, отриманого емпіричним шляхом на поверхнях γ_m , запишем у вигляді

$$J(D_{\text{inter},s}, D_{\text{intra},s}) = \sum_{s=1}^2 J_s(D_{\text{inter},s}, D_{\text{intra},s}), \quad J_s(D_{\text{inter},s}, D_{\text{intra},s}) = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{n+1} \int_0^T \left(\|U_{s_m}(\tau, z, D_{\text{inter},s}, D_{\text{intra},s}) - f_{s_m}\|_{L_2(\gamma_m)}^2 + \|\bar{q}_{s_m}(\tau, R/2, D_{\text{inter},s}, D_{\text{intra},s}) - g_{sm}\|_{L_2(\gamma_m)}^2 \right) d\tau, \quad (3.43)$$

де $\|\varphi\|_{L_2(\gamma_m)}^2 = \int_{\gamma_m} \varphi^2 d\gamma_m$ – квадрат норми. В данному випадку $\|\varphi\|_{L_2(\gamma_m)} = |\varphi(t, z)|_{z=\gamma_m}$.

Вважаємо, що в точці $r = R/2$ для всіх на поверхнях γ_m , відомі концентрації $q_{s_m}(t, R/2) = q_{s_m}(t)$, $s = 1, 2$; $t \in (0, T)$.

Функціонал-нев'язку запишемо у вигляді

$$J(u) = \sum_{s=1}^2 \int_0^T \sum_{m=1}^{m+1} (q_{s_m}(u; t, R/2) - q_s(t)) dt, \quad (3.44)$$

де $u \in U = R_+^4$, $R_+ = (0, +\infty)$, $D_{\text{int}ra} = u \in U$.

3.3.2. Побудова розв'язку задачі масопереносу

Внутрішньочастинковий масоперенос. В припущенні, що задані та шукані функції є оригіналами за Лапласом стосовно t , зображені за Лапласом [59] для $q_{ik}^*(p, r, z) \equiv L[q_{ik}] = \int_0^\infty q_{ik}(t, r, z) e^{-pt} dt, i = \overline{1, 2}$, виконавши заміну $q_{ik}^* = R \cdot r^{-1} \cdot Q_{ik}^*$, отримаємо задачу про конструкцію обмеженого на сегменті $[0, R]$ розв'язку системи диференціальних рівнянь внутрішньочастинкового переносу [145]

$$\begin{bmatrix} D_{\text{int}ra11k} \frac{d^2}{dr^2} - p & D_{\text{int}ra12k} \\ D_{\text{int}ra21k} & D_{\text{int}ra22k} \frac{d^2}{dr^2} - p \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Q_{1k}^* \\ Q_{2k}^* \end{bmatrix} = 0 \quad (3.45)$$

з крайовими умовами

$$D_{\text{int}ras1k} \left[\frac{1}{r^2} \left(r \frac{d}{dr} Q_{1k}^* - Q_{1k}^* \right) \right]_{r=0} - D_{\text{int}ras2k} \left[\frac{1}{r^2} \left(r \frac{d}{dr} Q_{2k}^* - Q_{2k}^* \right) \right]_{r=0} = 0, \quad Q_{sk}^*(p, r, z)|_{z=1} = k_k \cdot U_{s_k}^*(p, z). \quad (3.46)$$

Система (3.45) є строго параболічною за Петровським [133] при умові $D_{\text{int } ra11_k} D_{\text{int } ra22_k} - D_{\text{int } ra12_k} D_{\text{int } ra21_k} > 0$ та при використанні підходу, описаного в п. 3.2 зводиться до диференціальне рівняння четвертого порядку

$$\left(D_{\text{int } ra11_k} D_{\text{int } ra22_k} - D_{\text{int } ra12_k} D_{\text{int } ra21_k} \right) \frac{d^4 v_k^*}{dr^4} - \left(D_{\text{int } ra11_k} + D_{\text{int } ra22_k} \right) p \frac{d^2 v_k^*}{dr^2} + p^2 v_k^* = 0, \quad (3.47)$$

фундаментальну систему розв'язків якого утворюють функції $\text{ch } \omega_k \sqrt{pr}$, $\text{sh } \omega_k \sqrt{pr}$, $\text{ch } \omega_{2k} \sqrt{pr}$, $\text{sh } \omega_{2k} \sqrt{pr}$. Єдиний розв'язок системи (3.45) з урахуванням крайових умов (3.46) має вигляд

$$Q_k^*(p, r, z) = \left[\frac{E_{11_k}^{\text{int } ra} E_{22}^{\text{int } ra}}{\Delta_k^{\text{int } ra}} \frac{\text{sh } \omega_k \sqrt{pr}}{\text{sh } \omega_k \sqrt{pR}} - \frac{E_{12_k}^{\text{int } ra} E_{21}^{\text{int } ra}}{\Delta_k^{\text{int } ra}} \frac{\text{sh } \omega_{2k} \sqrt{pr}}{\text{sh } \omega_{2k} \sqrt{pR}} \right] k_{1_k} U_{1_k}^* - \frac{E_{11_k}^{\text{int } ra} E_{22}^{\text{int } ra}}{\Delta_k^{\text{int } ra}} \left[\frac{\text{sh } \omega_k \sqrt{pr}}{\text{sh } \omega_k \sqrt{pR}} - \frac{\text{sh } \omega_{2k} \sqrt{pr}}{\text{sh } \omega_{2k} \sqrt{pR}} \right] k_{2_k} U_{2_k}^*,$$

$$Q_{2_k}^*(p, r, z) = \frac{E_{11_k}^{\text{int } ra} E_{22}^{\text{int } ra}}{\Delta_k^{\text{int } ra}} \left[\frac{\text{sh } \omega_k \sqrt{pr}}{\text{sh } \omega_k \sqrt{pR}} - \frac{\text{sh } \omega_{2k} \sqrt{pr}}{\text{sh } \omega_{2k} \sqrt{pR}} \right] k_{1_k} U_{1_k}^* - \left[\frac{E_{12_k}^{\text{int } ra} E_{21}^{\text{int } ra}}{\Delta_k^{\text{int } ra}} \frac{\text{sh } \omega_k \sqrt{pr}}{\text{sh } \omega_k \sqrt{pR}} - \frac{E_{11_k}^{\text{int } ra} E_{22}^{\text{int } ra}}{\Delta_k^{\text{int } ra}} \frac{\text{sh } \omega_{2k} \sqrt{pr}}{\text{sh } \omega_{2k} \sqrt{pR}} \right] k_{2_k} U_{2_k}^*. \quad (3.48)$$

Тут: $E_{ij_k}^{\text{int } ra} = (D_{\text{int } ra2s_k} - D_{\text{int } ra1s_k}) \omega_{j_k}^2 - 1$, $i = \begin{cases} 1, & s=2 \\ 2, & s=1 \end{cases}$, $j = \overline{1, 2}$

$$\Delta_k^{\text{int } ra} = \frac{(D_{\text{int } ra11_k} - D_{\text{int } ra22_k}) + (D_{\text{int } ra12_k} - D_{\text{int } ra21_k})}{D_{\text{int } ra11_k} D_{\text{int } ra22_k} - D_{\text{int } ra12_k} D_{\text{int } ra21_k}} \sqrt{(D_{\text{int } ra11_k} - D_{\text{int } ra22_k})^2 + 4D_{\text{int } ra12_k} D_{\text{int } ra21_k}} \neq 0,$$

$$\beta_{1,2_k} = \sqrt{\frac{(D_{\text{int } ra11_k} + D_{\text{int } ra22_k}) \pm \sqrt{(D_{\text{int } ra11_k} - D_{\text{int } ra22_k})^2 + 4D_{\text{int } ra12_k} D_{\text{int } ra21_k}}}{2(D_{\text{int } ra11_k} D_{\text{int } ra22_k} - D_{\text{int } ra12_k} D_{\text{int } ra21_k})}} \sqrt{p} \equiv \omega_{1,2_k} \sqrt{p} \quad - \quad \text{корені}$$

характеристичного многочлена матриці системи

$$\left(D_{\text{int } ra11_k} D_{\text{int } ra22_k} - D_{\text{int } ra12_k} D_{\text{int } ra21_k} \right) \beta^4 - \left(D_{\text{int } ra11_k} + D_{\text{int } ra22_k} \right) p \beta^2 + p^2 = 0.$$

В припущенні, що функції $U_{j_k}(t, z)$ відомі, за узагальненою теоремою про розвинення Гевісайда знаходимо оригінали розподілів $q_{j_k} = \frac{R}{r} Q_{j_k}$, $j = \overline{1, 2}$ [59, 201]

$$\begin{aligned}
q_{1k}(t, r, z) &= \int_0^t \left[\frac{E_{11k}^{int\ ra} E_{22}^{int\ ra}}{\Delta_k^{int\ ra}} \Phi_{1k}(t-\tau, r) - \frac{E_{12k}^{int\ ra} E_{21}^{int\ ra}}{\Delta_k^{int\ ra}} \Phi_{2k}(t-\tau, r) \right] k_{1k} U_{1k}(\tau, z) - \\
&\quad \left[-\frac{E_{11k}^{int\ ra} E_{22}^{int\ ra}}{\Delta_k^{int\ ra}} [\Phi_{1k}(t-\tau, r) - \Phi_{2k}(t-\tau, r)] k_{2k} U_{2k}(\tau, z) \right] d\tau \frac{R}{r}, \\
q_{2k}(t, r, z) &= \int_0^t \left[\frac{E_{12k}^{int\ ra} E_{22}^{int\ ra}}{\Delta_k^{int\ ra}} [\Phi_{1k}(t-\tau, r) - \Phi_{2k}(t-\tau, r)] k_{1k} U_{1k}(\tau, z) - \right. \\
&\quad \left. - \left[\frac{E_{12k}^{int\ ra} E_{21}^{int\ ra}}{\Delta_k^{int\ ra}} \Phi_{1k}(t-\tau, r) - \frac{E_{11k}^{int\ ra} E_{22}^{int\ ra}}{\Delta_k^{int\ ra}} \Phi_{2k}(t-\tau, r) \right] k_{2k} U_{2k}(\tau, z) \right] d\tau \frac{R}{r}. \tag{3.49}
\end{aligned}$$

$$\text{Тут } \Phi_{jk}(t, z) \equiv L^{-1} \left[\frac{\text{sh } \omega_{jk} \sqrt{pr}}{\text{sh } \omega_{jk} \sqrt{pR}} \right] = \frac{2\pi}{\omega_{jk}^2 R^2} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot n \cdot e^{-\frac{\pi^2 n^2 t}{\omega_{jk}^2 R^2}} \sin\left(\pi n \frac{r}{R}\right), \quad i = \overline{1, 2}.$$

При відомих залежностях $U_{jk}(t, z)$ розподіли концентрацій в *intraparticle space* $q_{jk}(t, r, z)$ стають відомими [31].

Масоперенос в міжчастинковому просторі. У зображені за Лапласом для функцій $U_{jk}^*(p, z) \equiv L[U_{jk}] = \int_0^{\infty} U_{jk}(t, z) e^{-pt} dt; j = \overline{1, 2}$ одержуємо задачу про побудову обмеженого в області $\Omega_{k\tau}$ розв'язку системи рівнянь [59]

$$\begin{bmatrix} D_{11k} \frac{d^2}{dz^2} - (p + h_{11k}^*(p)) & D_{12k} \frac{d^2}{dz^2} - h_{12k}^*(p) \\ D_{21k} \frac{d^2}{dz^2} - h_{21k}^*(p) & D_{22k} \frac{d^2}{dz^2} - (p + h_{22k}^*(p)) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_{1k}^*(p, z) \\ U_{2k}^*(p, z) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \tag{3.50}$$

з крайовими умовами:

$$\frac{\partial}{\partial z} [D_{s1k} U_{1k}^*(p, z) + D_{s2k} U_{2k}^*(p, z)] \Big|_{z=0} = 0; \quad U_{s_{n+1}}^*(p, z) \Big|_{z=l} = U_{l_s}^*(p); \tag{3.51}$$

та системою n - інтерфейсних умов

$$[U_{s_k}^*(p, z) - U_{s_{k+1}}^*(p, z)] \Big|_{z=l_k} = 0, \quad \frac{\partial}{\partial z} \left(D_k \begin{bmatrix} U_{1k}^* \\ U_{2k}^* \end{bmatrix} - D_{k+1} \begin{bmatrix} U_{1_{k+1}}^* \\ U_{2_{k+1}}^* \end{bmatrix} \right) \Big|_{z=l_k} = 0, \quad k = \overline{1, n}; \quad s = \overline{1, 2}. \tag{3.52}$$

Загальним розв'язком рівняння (3.50) є [145]

$$\begin{aligned}
U_{s_1}^*(p, z) &= A_{s_1}(p) (C_{1_1} \text{ch } \lambda_{1_1}^* z + C_{3_1} \text{ch } \lambda_{3_1}^* z), \\
U_{s_k}^*(p, z) &= A_{s_k}(p) (C_{1_k} \text{ch } \lambda_{1_k}^* z + C_{2_k} \text{sh } \lambda_{1_k}^* z + C_{3_k} \text{ch } \lambda_{3_k}^* z + C_{4_k} \text{sh } \lambda_{4_k}^* z), \quad k = \overline{2, n+1} \tag{3.53}
\end{aligned}$$

$$\text{Тут } A_{1_k}(p) = (D_{22k} - D_{12k}) \lambda_{1_k}^{*2} - (p + h_{22k}^* - h_{12k}^*); \quad A_{2_k}(p) = (D_{11k} - D_{21k}) \lambda_{1_k}^{*2} - (p + h_{11k}^*(p) - h_{21k}^*(p)).$$

$\lambda_{1_k}, \lambda_{2_k}, \lambda_{3_k}, \lambda_{4_k}$ - корені характеристичного рівняння

$$(D_{11_k} D_{22_k} - D_{12_k} D_{21_k}) \lambda^4 - ((D_{11_k} + D_{22_k}) p + h_{1_k}^*(p)) \lambda^2 + h_{2_k}^*(p) = 0,$$

$$\lambda_{1,3_k}^*(p) = \left[\frac{(D_{11_k} + D_{22_k}) p + h_{1_k}^*(p) \pm \sqrt{((D_{11_k} + D_{22_k}) p + h_{1_k}^*(p))^2 - 4(D_{11_k} D_{22_k} - D_{12_k} D_{21_k}) h_{2_k}^*(p)}}{2(D_{11_k} D_{22_k} - D_{12_k} D_{21_k})} \right]^{\frac{1}{2}}; \lambda_{2_k}^*(p) = -\lambda_{1_k}^*(p),$$

$$\lambda_{4_k}^*(p) = -\lambda_{3_k}^*(p), h_{1_k}^*(p) = D_{11_k} h_{22_k}^*(p) + D_{22_k} h_{11_k}^*(p) - D_{12_k} h_{21_k}^*(p) - D_{21_k} h_{12_k}^*(p);$$

$$h_{2_k}^*(p) = p^2 + (h_{11_k}^*(p) + h_{22_k}^*(p)) p + h_{11_k}^*(p) h_{22_k}^*(p) - h_{12_k}^*(p) h_{21_k}^*(p), D_{11_k} D_{22_k} - D_{12_k} D_{21_k} > 0.$$

Крайові та інтерфейсні умови (3.51), (3.52) дають систему рівнянь $(4n+2)$ -го порядку для визначення невідомих констант $C_1, C_3, C_k, C_2, C_3, C_4, k = \overline{1, n+1}$ в (3.53),

$$\left. \begin{aligned} v_{s_{1m}}^{1,1}(\lambda_1 l_1) C_1 + v_{s_{1m}}^{1,3}(\lambda_3 l_1) C_3 - \sum_{i=1}^4 v_{s_{12m}}^{1,i}(p, \lambda_{j_2} l_1) C_{i_2} &= 0 \\ v_{s_{2m}}^{1,1}(\lambda_1 l_1) C_{i_1} + v_{s_{2m}}^{1,3}(\lambda_3 l_1) C_{3_i} - \sum_{i=1}^4 v_{s_{2m}}^{1,i}(p, \lambda_{j_2} l_1) C_{i_2} &= 0 \\ &\dots \\ \sum_{i=1}^4 v_{s_{1m}}^{k,i}(\lambda_{j_k} l_k) C_{i_k} - \sum_{i=1}^4 v_{s_{1m}}^{k,i}(\lambda_{j_{k+1}} l_k) C_{i_{k+1}} &= 0 \\ \sum_{i=1}^4 v_{s_{2m}}^{k,i}(\lambda_{j_k} l_k) C_{i_k} - \sum_{i=1}^4 v_{s_{2m}}^{k,i}(p, \lambda_{j_{k+1}} l_k) C_{i_{k+1}} &= 0, \\ &\dots \\ \sum_{i=1}^4 v_{s_{22}}^{n+1,i}(\lambda_{j_{n+1}} l_{n+1}) C_{i_{n+1}} = U_{l_s}^*(p), \quad s = \overline{1, 2}, \quad j = \begin{cases} 1 & ; i = 1, 2 \\ 3 & ; i = 2, 4 \end{cases} \end{aligned} \right\} \quad (3.54)$$

В припущенні однозначної розв'язності алгебраїчної системи (3.54), а саме, враховуючи природньою умову відмінності визначника системи від нуля [133],

$$\Delta_{4n+2}^*(p) \neq 0, \quad (3.55)$$

шляхом розв'язання системи (3.54) компоненти розв'язку неоднорідної крайової задачі (3.50)-(3.52) набудуть вигляду

Тут компоненти матриць впливу $[\mathcal{H}_{ij_k}^*(p, z)]$, що включають структури типу $\Phi_{s_{jm}}^{k,i} v_{s_{jm}}^{k,i}$, $s, m, j = \overline{1, 2}, i = \overline{1, 4}$ і одержуються рекурентним способом шляхом обчислення визначників, що містяться у виразах (3.56). Також, згідно методики описаної в [72, 222], виконуємо перехід до оригіналів за Лапласом, заміною інтегралу по контуру Бромвіча інтегралом по уявній вісі

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{ij_k}^*(t, z) &= L^{-1}[\mathcal{H}_{ij_k}^*(p, z)] = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \mathcal{H}_{ij_k}^*(p, z) e^{pt} dp = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} \mathcal{H}_{ij_k}^*(p, z) e^{pt} dp = \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{H}_{ij_k}^*(is, z) e^{ist} ds = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \operatorname{Re}[\mathcal{H}_{ij_k}^*(is, z) e^{ist}] ds, \quad i, j = \overline{1, 2}; k = \overline{1, n+1} \end{aligned} \quad (3.61)$$

Теорема 1 (про існування і обчислення оригіналів елементів матриці впливу). При обмеженнях на коефіцієнти матриці $D = [D_{ij}]$, $D_{\text{int}ra} = [D_{\text{int}ra, ij}]$ $i, j = \overline{1, 2}$ (є постійними величинами, що не перетворюються в нуль), то елементи матриці впливу при $p \rightarrow \infty$ прямують до нуля і існують оригінали за Лапласом елементів матриці впливу (3.58).

У результаті з врахуванням одержаних головних розв'язків задачі (3.35)–(3.41) та формул (3.61), отримуємо єдиний розв'язок що описує масоперенос у міжчастинковому просторі:

$$\begin{bmatrix} U_{1_k}(t, z) \\ U_{2_k}(t, z) \end{bmatrix} = \int_0^t \begin{bmatrix} \mathcal{H}_{11_k}(t-\tau, z) & \mathcal{H}_{12_k}(t-\tau, z) \\ \mathcal{H}_{21_k}(t-\tau, z) & \mathcal{H}_{22_k}(t-\tau, z) \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} U_{1_k}(\tau) \\ U_{2_k}(\tau) \end{bmatrix} d\tau \quad (3.62)$$

Викладене вище дає підстави сформулювати наступну теорему.

Теорема 2 (про розв'язність прямої крайової задачі). Якщо виконується умова однозначної розв'язності неоднорідної змішаної крайової задачі, задані і шукані функції є оригіналами за Лапласом, то розв'язок змішаної крайової задачі (3.35)–(3.41) існує і єдиний та визначається формулами (3.49) і (3.62).

Якщо буде виконуватись умова

$$\begin{bmatrix} q_{1_m}(t, r, z) \\ q_{2_m}(t, r, z) \end{bmatrix}_{r=R} = \begin{bmatrix} k_1 & 0 \\ 0 & k_2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} f_{1_m}(t, z) \\ f_{2_m}(t, z) \end{bmatrix}, \quad z \in \Omega_m, \quad m = \overline{1, n+1}, \quad t \in (0, T), \quad (3.63)$$

де f_{1_m} - відомі функції, що визначають розподіли експериментальних спостережень, то

$$\begin{bmatrix} q_{1k}(t, r, z) \\ q_{2k}(t, r, z) \end{bmatrix} = \int_0^t \begin{bmatrix} \left[\frac{E_{11k}^{intra} E_{22k}^{intra}}{\Delta_k^{intra}} \Phi_{1k}(t-\tau, r) - \frac{E_{12k}^{intra} E_{21k}^{intra}}{\Delta_k^{intra}} \Phi_{2k}(t-\tau, r) \right] & - \frac{E_{12k}^{intra} E_{21k}^{intra}}{\Delta_k^{intra}} [\Phi_{1k}(t-\tau, r) - \Phi_{2k}(t-\tau, r)] \\ \frac{E_{12k}^{intra} E_{22k}^{intra}}{\Delta_k^{intra}} [\Phi_{1k}(t-\tau, r) - \Phi_{2k}(t-\tau, r)] & - \left[\frac{E_{12k}^{intra} E_{21k}^{intra}}{\Delta_k^{intra}} \Phi_{1k}(t-\tau, r) - \frac{E_{11k}^{intra} E_{22k}^{intra}}{\Delta_k^{intra}} \Phi_{2k}(t-\tau, r) \right] \end{bmatrix} \begin{bmatrix} k_{1k} f_{1k} \\ k_{2k} f_{2k} \end{bmatrix} \frac{R}{r} d\tau.$$

3.4. Параметрична ідентифікація, числове моделювання і аналіз дворівневого конкуритивного переносу в неоднорідному середовищі сферичних кристалітів нанопористої структури

Процедура ідентифікації та моделювання концентраційних полів. В процесі моделювання з використанням спеціально розроблених нами моделюючих програмних засобів в системі **Sun Java 2** здійснена послідовна ідентифікація компонентів коефіцієнтів конкуритивної дифузії для кожного окремого тонкого шару середовища, використанням яких побудовані концентраційні просторово розподілені профілі концентрацій для кожної з дифундованих компонентів в *interparticle space* і *intraparticle space* (пряма задача. Ґрунтуючись на експериментальних даних та отриманих аналітичних залежностях для концентрацій дифундованих компонент (*бензол* і *гексан*) в макропорах U і нанопорах q каталітичного цеоліт-середовища з використанням розробленого нами **Sun Java 2** - програмного забезпечення шляхом розв'язання зворотної задачі обчислюємо профілі компонентів матриць коефіцієнтів дифузії D_{inter} і D_{intra} для *interparticle space* і *intraparticle space*, що в подальшому використовуються моделюванні концентраційних полів.

На рис. 3.4 подані обчислені використовувані для моделювання концентрацій залежності компонентів коефіцієнтів дифузії для кожної із дифундованих компонент в *intraparticle spaces* та *interparticle spaces* від часу для чотирьох різних положень частинок в каталітичному ложі нанопористого середовища $z = 14\text{мм}$; $z = 10\text{мм}$; $z = 7\text{мм}$; $z = 3\text{мм}$. Як можна побачити з графіків, для першої дифундової компоненти (*бензолу*) елементи коефіцієнтів дифузії

$D_{inter11}$, $D_{inter12}$ та $D_{intra11}$, $D_{intra12}$ практично експоненціально зменшуються з часом, що є природнім, враховуючи загромождження молекулами дифундованих компонентів макро- і мікрор. Так, наприклад, значення елемента матриці коефіцієнту дифузії $D_{inter11}$ зменшується від $1.4 \text{ м}^2/\text{с}$ на початку дифузії до $0.001 \text{ м}^2/\text{с}$ біля положення рівноваги. Відповідно для елемента $D_{intra11}$ спостерігаємо зменшення від 10^{-12} до $5 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$. Подібна картина з розподілами коефіцієнтів дифузії для другої дифундованої компоненти.

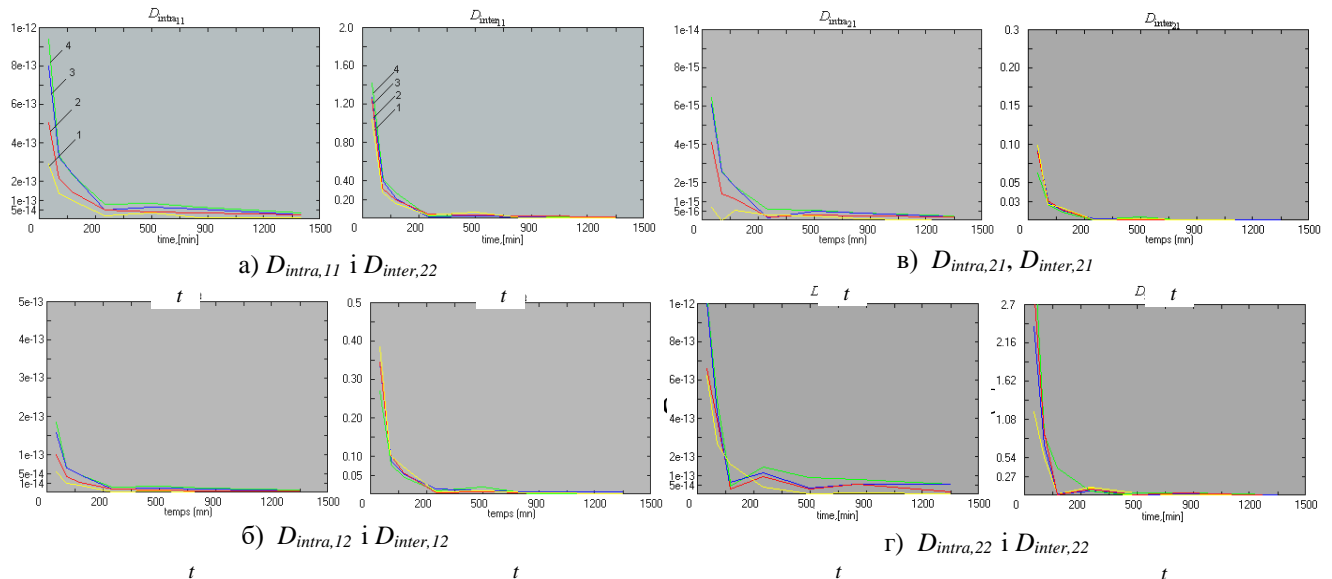


Рис. 3.4 . Профілі коефіцієнтів дифузії $D_{intra,ij}$.
 $D_{inter,ij}$ 1) $z = 14 \text{ мм}$, 2) $z = 10 \text{ мм}$, 3) $z = 7 \text{ мм}$, 4) $z = 3 \text{ мм}$ від часу t , [хв]

3.4.1. Моделювання концентраційних профілів конкурентивної дифузії в *intercrystallite spaces* та *intracrystallite spaces*. Використовуючи розрахункові профілі елементів матриць коефіцієнтів дифузії D_{inter} і D_{intra} (рис. 3. 4), моделювались розподіли концентрацій дифундованих компонентів (бензол і гексан) $U_1(t, z)$, $U_2(t, z)$ в міжкристалітному просторі U (3.62) та внутрікристалітному просторі $q_1(t, r, z)$, $q_2(t, r, z)$ (3.49) і повне значення адсорбованої маси $M_i(t, z)$ для довільного моменту часу t і положення в каталітичному ложі z , що забезпечує процес моделювання конкурентивної дифузії в часі в залежності від різних характеристик середовища, у тому числі і значень коефіцієнтів дифузії для дифундованих компонентів, що визначають динаміку процесу. На рис. 3.5-3.11 подані концентраційні розподіли двох дифундованих

компонент (бензол і гексан), побудованих з використанням одержаних профілів матриць коефіцієнтів $D_{intra,ij}$, $D_{inter,ij}$. [95]

На рис. 3.5 подані відповідні концентраційні розподіли U_1 , U_2 в *interparticle spaces* в залежності від часу і для п'яти різних положень координати z товщини середовища, що відображають зміну динаміки конкурентивної дифузії в міжчастинковому просторі. На рис. 3.6 подані концентраційні розподіли q_1 , q_2 в мікро- і нанопорах *intraparticle spaces* в залежності від часу, радіус частинки та трьох її положень вздовж товщини середовища. Як видно з графіків, умови рівноваги для кожної з дифундованих компонент є неоднаковими і залежать від тривалості переносу, глибини радіального проникнення всередину частинки та її положення в неоднорідному каталізаторі. Рис. 3.5 також ілюструє випадок, коли компоненти коефіцієнтів дифузії дифундованих речовин практично є величинами.

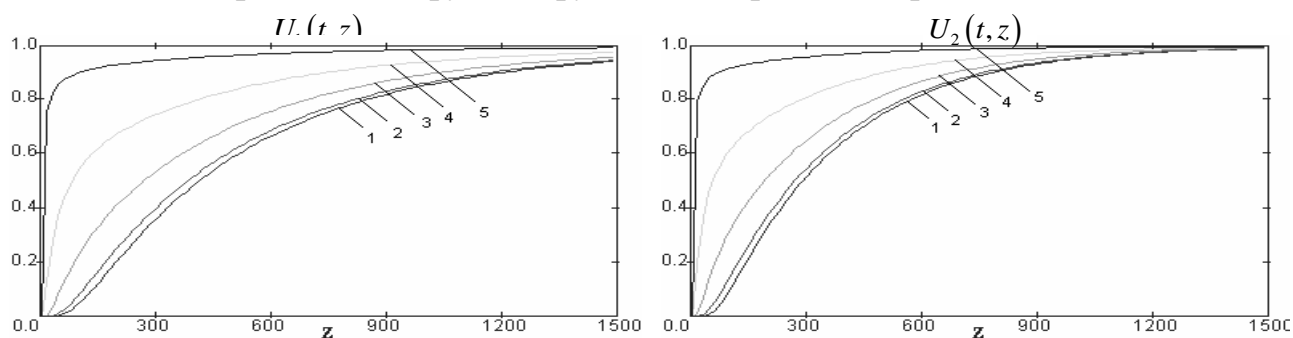
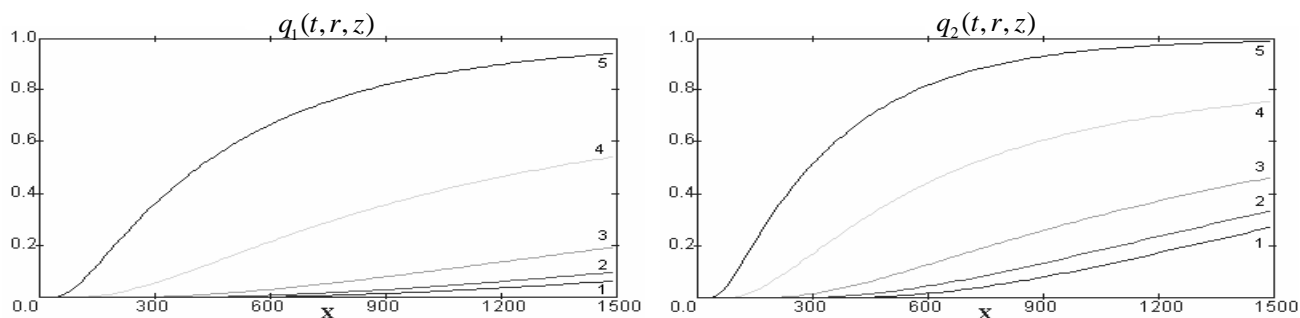


Рис. 3.5. Профілі концентрацій дифундованих компонент U_1 , U_2 в міжчастинковому просторі від часу для різних значень безрозмірної координати положення частинки Z ($1-Z=0.005$; $2-Z=0.25$; $Z=0.5$; $Z=0.75$; $Z=0.95$)

Як видно з рис. 3.5, для $Z=0.95$ (положення частинки у верхній частині середовища) концентрації U_1 , U_2 зростають стрімкіше і впродовж невеликого інтервалу часу (300 с) досягає стану насичення. Із зменшенням Z профілі стають пологішими, але з часом прямують до положення рівноваги.



а) $Z = 0.1$

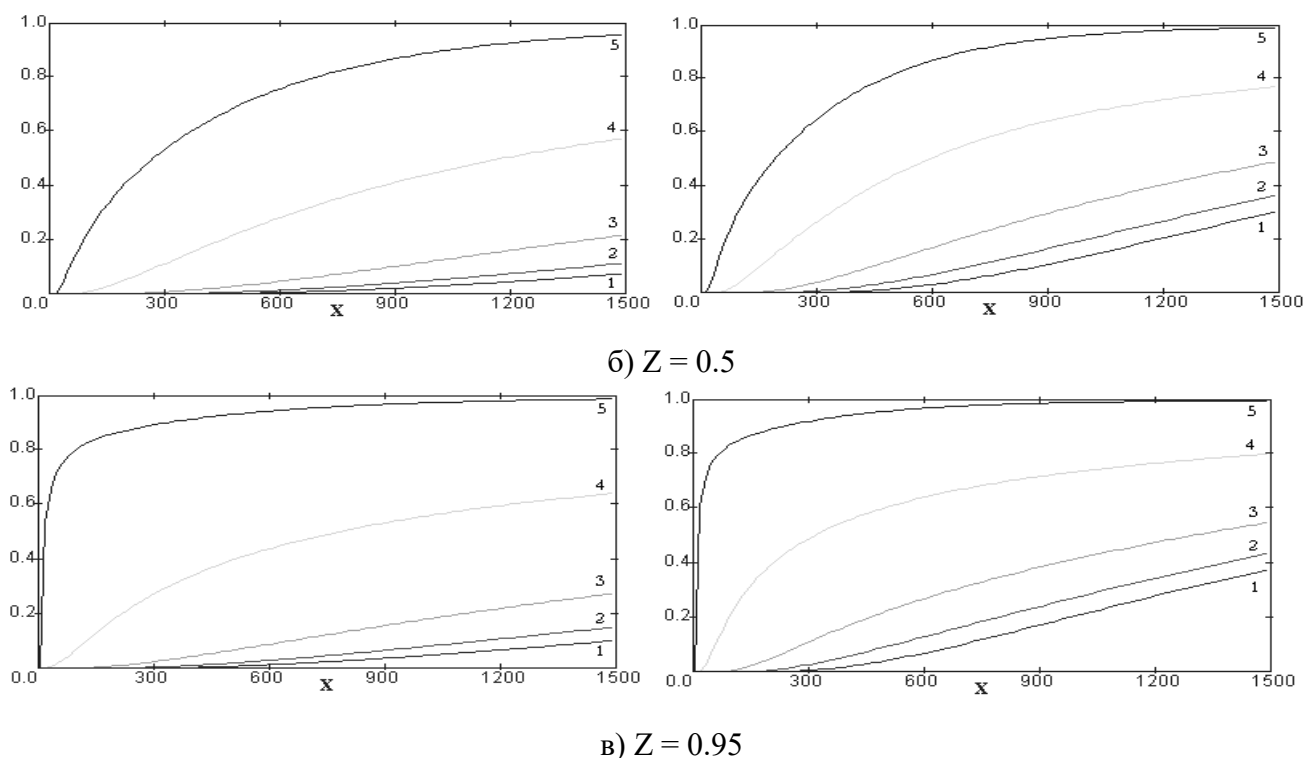


Рис. 3.6 - Профілі концентрацій дифундованих компонентів у внутрічастинковому просторі q_1, q_2 від часу для різних значень безрозмірного радіусу частинки X і положення частинки в середовищі Z (1- $X=0.1$; 2- $X=0.3$; 3- $X=0.5$; 4- $X=0.7$; 5- $X=1$)

На рис. 3.6 подані концентраційні профілі дифундованих компонентів в мікро- і нанопорах частинок каталітичного середовища, що дозволяє прослідкувати їх зміну в часі в залежності від значень координати безрозмірного радіусу частинки та її положення в середовищі. Як видно з графіків, найменше значення концентрації в центрі частинки, а при русі від центру до зовнішньої поверхні, значення концентрації збільшується не пропорціонально зміні радіусу. Для значення безрозмірного радіусу $X=1$ (поверхня частинки) значення концентрацій q_1, q_2 дифундованих компонент є максимальними і співпадають з відповідними значеннями концентрацій в міжчастинковому просторі U_1, U_2 для одного і того ж значення Z (що відповідає крайовій умові (3.41)). Крутіша динаміка росту значень концентрацій в частинці для другої дифундованої компоненти (гексан) при протіканні компетитивної дифузії визначається відносно більшим значенням коефіцієнта дифузії для частинки.

Рис. 3.7 ілюструє випадок, коли значення компонентів матриці коефіцієнтів компетитивної дифузії для першої дифундової компоненти є значно меншими у порівнянні з другою (менша присутність першої речовини в порах середовища, 10-15%). Як можна побачити з рис.3.8, концентрація другої компоненти, з великими значеннями компонентів матриці коефіцієнтів дифузії $D_{inter21}$, D_{inra22} , стрімко збільшується і досягає положення рівноваги (стану насичення) для усієї області каталітичного середовища практично одночасно.

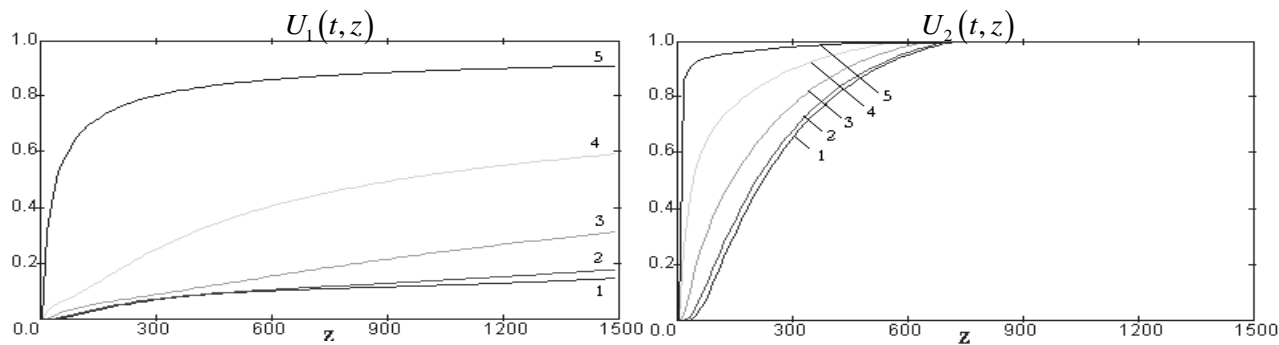
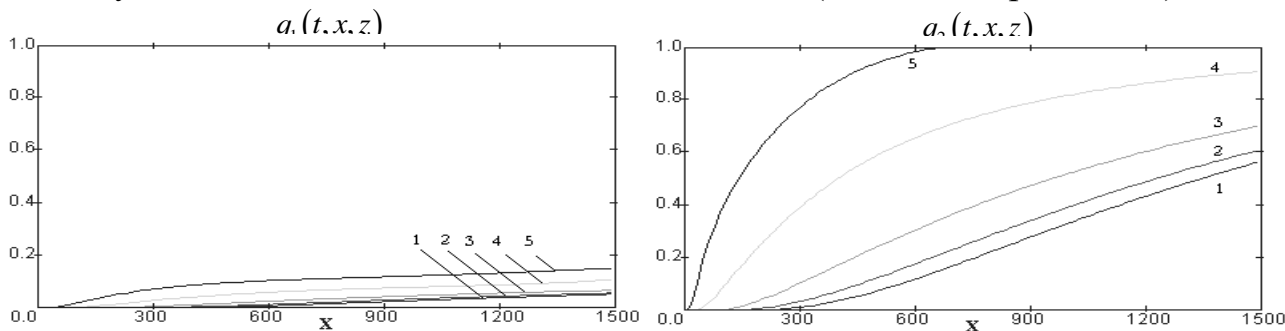
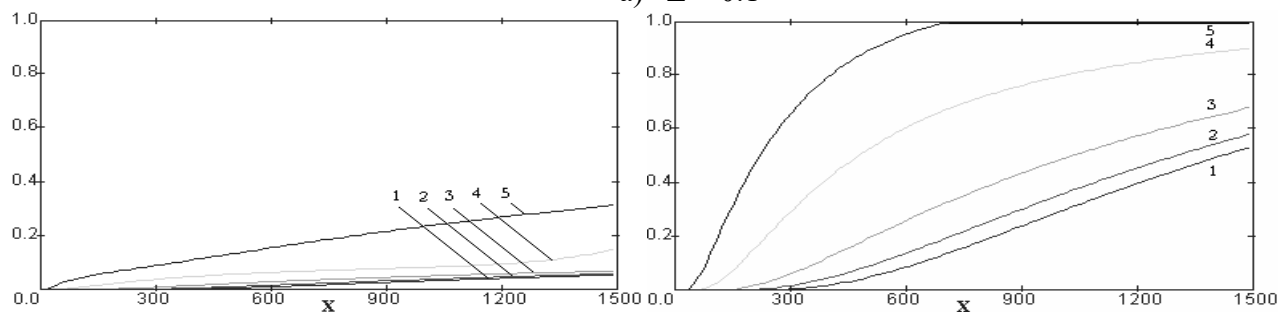


Рис. 3.8 – Профілі концентрацій дифундованих компонент U_1 , U_2 в міжчастинковому просторі від часу для різних значень безрозмірної координати положення

У той же час, концентрація першої дифундової компоненти, за виключенням верхнього шару (безпосередньо біля вхідного джерела), плавно збільшується та досягає максимального значення (положення рівноваги).



а) $Z = 0.1$



б) $Z = 0.5$

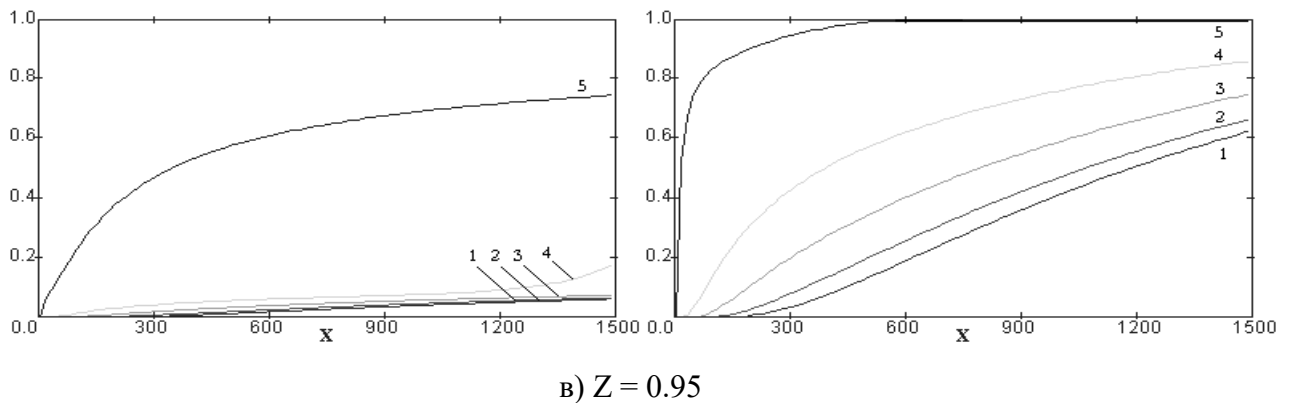


Рис. 3.9 - Профілі концентрацій дифундованих компонентів у внутрічастинковому просторі q_1 , q_2 від часу для різних значень безрозмірного радіусу частинки X і положення частинки в середовищі Z (1- $X=0.1$; 2- $X=0.3$; 3- $X=0.5$; 4- $X=0.7$; 5- $X=1$)

Для цього ж випадку, зміни концентрацій у частинці від часу показані на рис. 3.9. Як і для простору між частинками, динаміка зростання концентрації для другої компоненти набагато крутіше і у всій частинці, значення приведеної концентрації за вказаний час ставати більше 0.5. У той же час, зростання концентрації в частинках для першої компоненти практично набуває лінійної закон і дуже незначний. За той же період часу, значення приведеної концентрації у частинці не перевищує 0.2 (за виключення поверхні частинки). Коли ж значення коефіцієнтів дифузії для першої компоненти процесу на багато більше, ніж для другої, модельні профілі концентрації в просторі між частинками і концентрації в частинках мають таку форму (рис. 3.10-3.11).

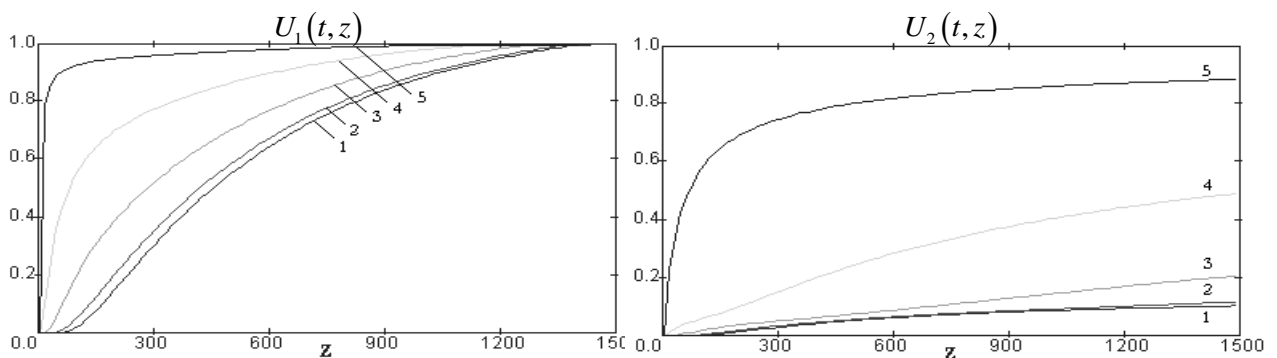


Рис. 3.10 – Профілі концентрацій дифундованих компонент U_1 , U_2 в міжчастинковому просторі від часу для різних значень безрозмірної координати положення частинки Z (1- $Z=0.005$; 2- $Z=0.25$; 3- $Z=0.5$; 4- $Z=0.75$; 5- $Z=0.95$)

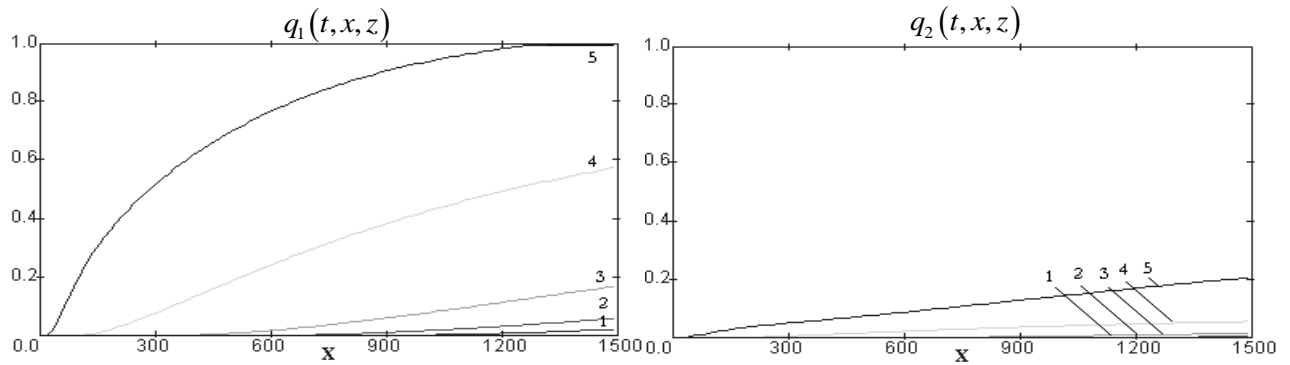


Рис. 3.11 - Профілі концентрацій дифундованих компонентів у внутрічастинковому просторі q_1 , q_2 від часу для різних значень безрозмірного радіусу частинки X і положення частинки в середовищі Z (1- $X=0.1$; 2- $X=0.3$; 3- $X=0.5$; 4- $X=0.7$; 5- $X=1$)

В цьому випадку, в просторі між частинками ріст концентрації для першої компоненти (рис. 3.10) більш стрімкий та досягає стану насичення, в той же час концентрація другої компоненти росте плавно. Подібна картина спостерігається і для простору в частинках (рис. 3.11), концентрація для першої компоненти росте значно швидше ніж для другої.

3.4.2. Числове моделювання та ідентифікація коефіцієнтів внутрішньо-частинкової компетитивної дифузії в неоднорідному каталітичному середовищі

Виконуваний нами процес ідентифікації полягає у визначенні складових коефіцієнтів дифузії в intrapartical space $D_{\text{intra}_{1,2},m}$ з використанням значень раніше ідентифікованих компонентів матриці коефіцієнтів дифузії $D_{\text{inter}_{1,1},m}$, $D_{\text{inter}_{2,2},m}$ і $D_{\text{intra}_{1,1},m}$, $D_{\text{intra}_{2,2},m}$, отриманих для процесу монодифузії (бензол і гексан окремо) [11]. Використовуючи в якості експериментальних даних криві адсорбції двокомпонентної суміші (бензолу і гексану) у неоднорідних пористих цеолітичних каталізаторах (рис. 3.12) [223] та описаний вище градієнтний метод ідентифікації, нами зrealізовано процедуру ідентифікації та відновлення коефіцієнта дифузії (як розв'язку задачі (3.35)-(3.41), що визначає вплив взаємодифузії (компонент 1 (бензол) в присутності компоненти 2 (гексан)) в мікропорах частинок.

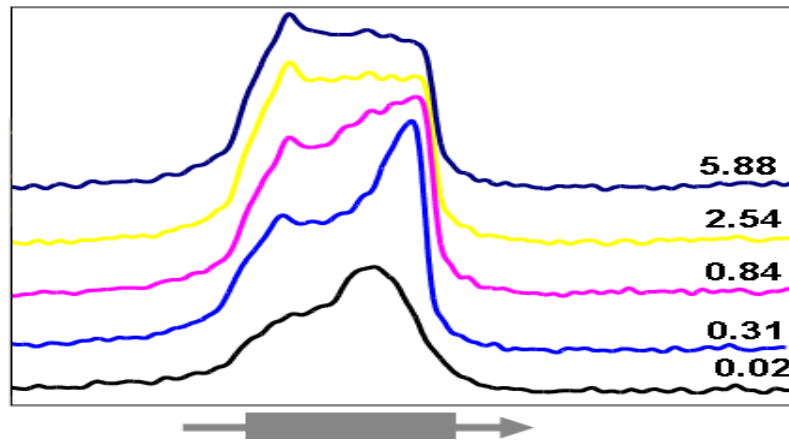


Рис. 3.12. Експериментальні криві сумарної поглинутої маси двокомпонентної компетитивної дифузії, що використовувались для ідентифікації кінетичних параметрів

Отримані нами результати ідентифікації кінетики внутрішньо-частинкової компетитивної дифузії з використанням описаної вище методики ідентифікації, представлені на рис. 3.13-3.15 для різних часових зрізів по координаті товщини шару нанопористого середовища z , відповідають різним тривалостям дифузії: $\tau=0.02$ год (72 с), $\tau=0.31$ год (116 с), $\tau=0.84$ год (3024 с), $\tau=2.54$ год (9144 с), $\tau=5.88$ год (21170 с) згідно програми проведених фізичних експериментів. Прийняті величини інших параметрів: $l=0.1m$, $R=0.001m$, $\varepsilon=0.8$, $k=0.8$. Для всіх розглянутих часових зрізів на графіках (рис. 3.13-3.15, а)) представлені чисельні результати розв'язку оберненої задачі - ідентифіковані розподіли компетитивних складових матриць коефіцієнтів дифузії $D_{intra_{12}}$ для *intraparticle space*. Як згадувалося вище, компетитивні складові $D_{intra_{12}}$ визначають вплив дифузії першої компоненти в присутності другої на сумарний перенос. Значення розподілів складових монодифузії $D_{intra_{11}}$ матриць коефіцієнтів дифузії (дифузія першої компоненти в присутності її самої) визначалися за результатами моделювання монодифузії для неоднорідних нанопористих середовищ, отриманих в [236].

Аналізуючи ідентифіковані профілі компетитивних складових матриць коефіцієнтів дифузії $D_{intra_{12}}$ вздовж координати товщини нанопористого середовища, для всіх отриманих графіків можна побачити характерні загальні

закономірності – деякі псевдо експоненціальні спадання їхніх значень у діапазоні $2 \cdot 10^{-12} \div 4 \cdot 10^{-14} \text{ м/сек}^2$ (з урахуванням похибок обчислення).

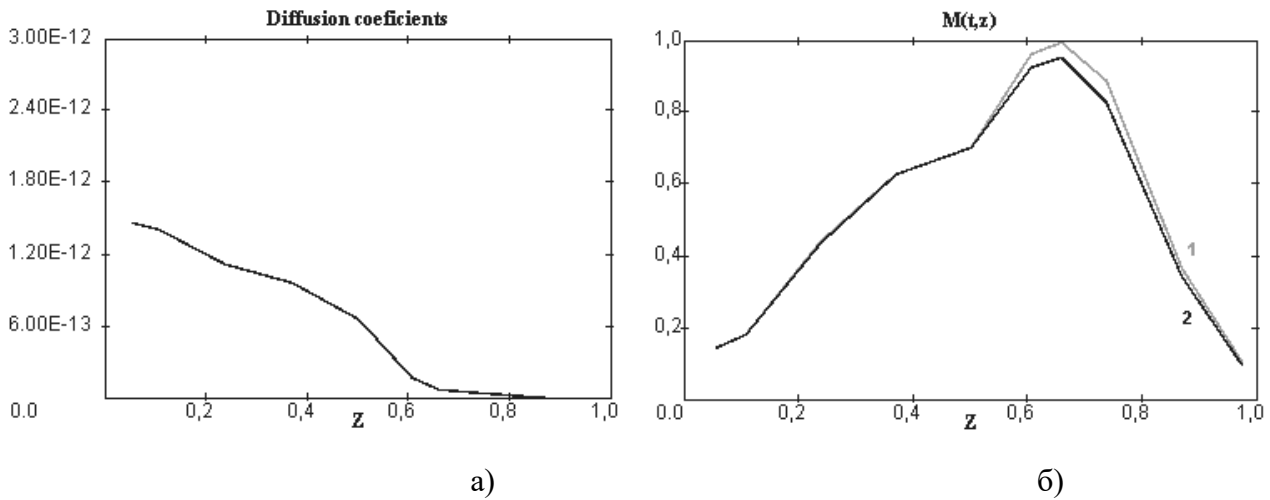


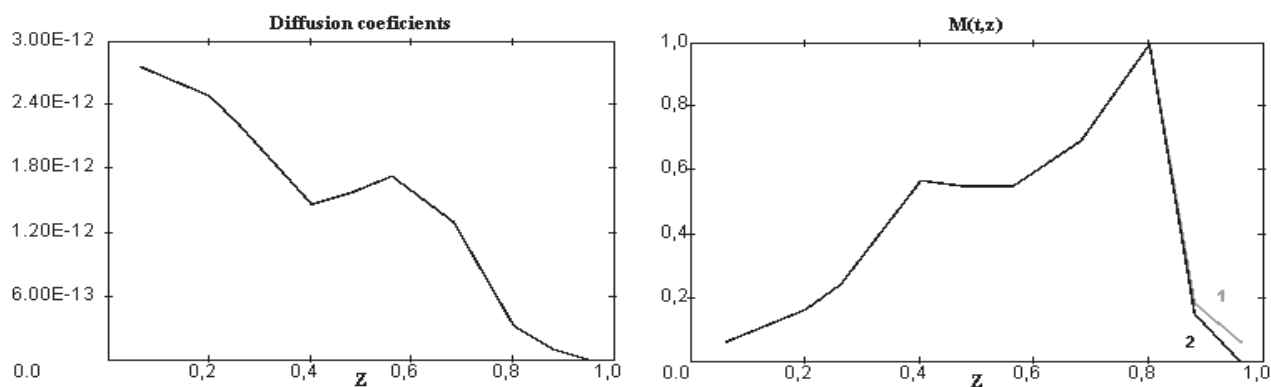
Рис. 3.13. Результати ідентифікації коефіцієнтів дифузії для часу $\tau=0.02 \text{ год}$

а) розподіл коефіцієнтів дифузії в *intraparticle space*

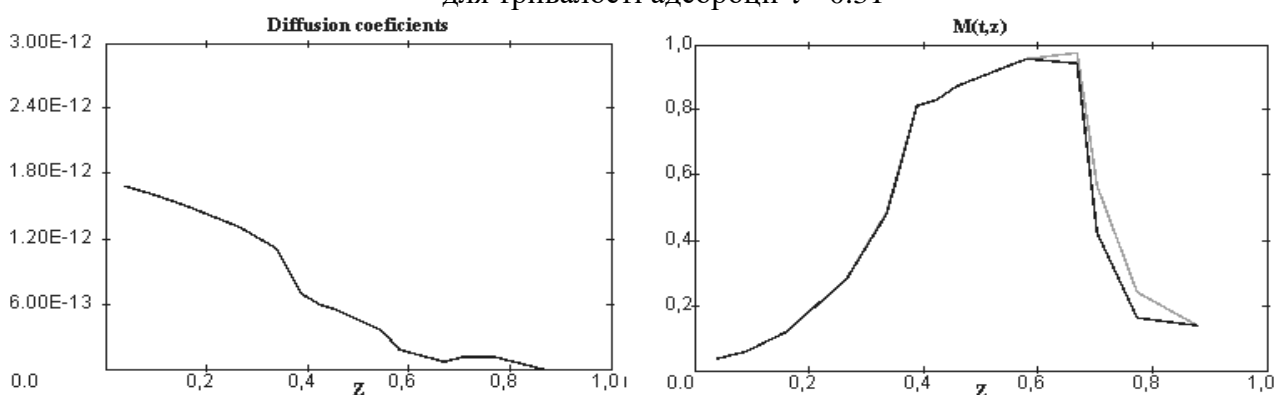
б) порівняння модельної (2) і експериментальної (1) кривих

У той же час, отримані в [237] розподіли для аналогічних складових коефіцієнтів монодифузії мають в деякій мірі зворотний характер і зростають вздовж координати товщини. Така картина розподілів різних кінетичних параметрів (зростання $D_{\text{intra}11}$ і зниження $D_{\text{intra}12}$) визначає природні вигини концентраційних кривих загального масопереносу (рис. 3.13), де максимальні або пікові значення показників загальної поглиненої маси відповідають точкам перетину відповідних графіків складових коефіцієнтів дифузії $D_{\text{intra}11}$ і $D_{\text{intra}12}$ та їх спільного максимального впливу. Не виникає сумнівів, що для отримання більш повнішої картини кінетики подібного перенесення потрібні з одного боку повніші результати натурних експериментів, що враховують різні пропорції компонентів, що взаємодіють та інших факторів, а також з іншого боку розширення множини ідентифікованих параметрів, що ускладнює процедуру і задачі ідентифікації. Однак отримані на цьому етапі результати вже формують нове бачення внутрішньої кінетики протікання процесу, дозволяють по новому, на більш

системному рівні сформулювати завдання експериментальних нанofізичних досліджень.



для тривалості адсорбції $\tau=0.31$



для $\tau=0.84$

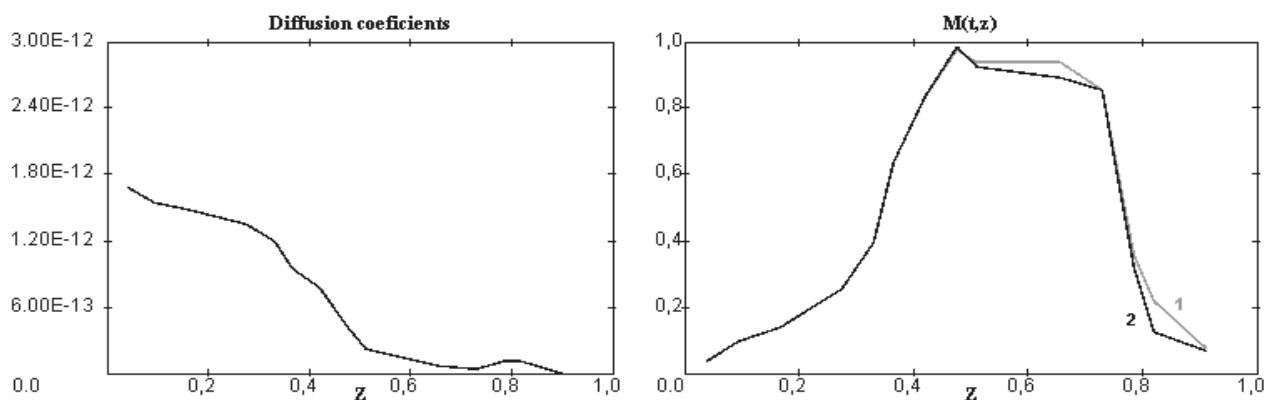
а)

б)

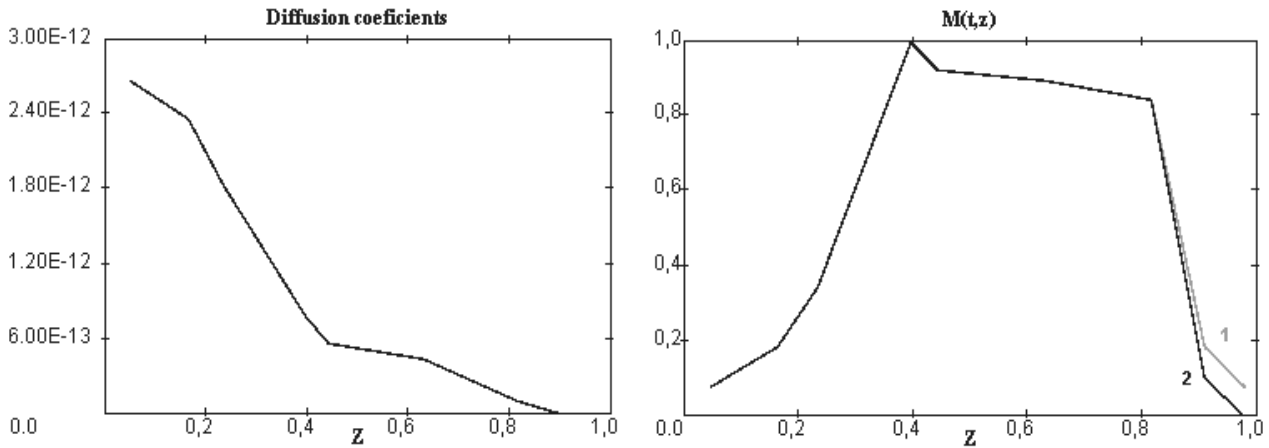
Рис. 3.14. Результати ідентифікації коефіцієнтів дифузії для тривалостей $\tau=0.31$ і $\tau=0.84$ год

а) розподіл коефіцієнтів дифузії $D_{intra12,m}$ в intraparticle space

б) порівняння модельної (2) та експериментальної (1) кривих



для $\tau=2.54$



для $\tau = 5.88$

а)

б)

Рис. 3.15 Результати процедури ідентифікації для тривалостей $\tau = 2.54$ і $\tau = 5.88$ год

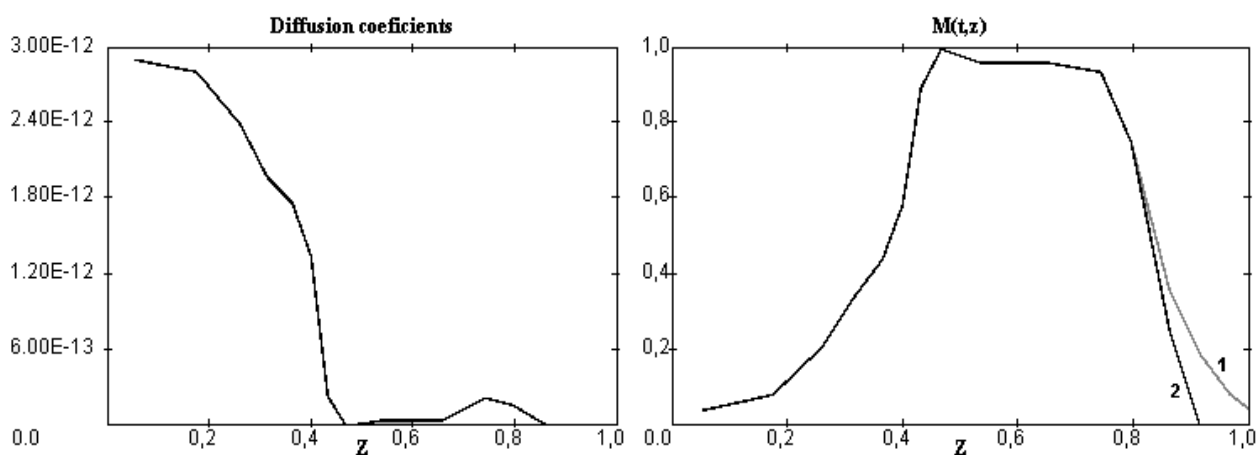
а) розподіл коефіцієнтів дифузії $D_{\text{intra}_{12,m}}$ в *intraparticle space*, б) порівняння модельної (2) і експериментальної (1) кривих

Також отримані картини ідентифікованих розподілів коефіцієнтів дифузії в *intraparticle space* вздовж координати z (вздовж основного напрямку) неоднорідної системи, дозволяють з достатнім ступенем точності моделювати концентраційні поля та інтегральні розподіли маси в неоднорідному каталітичному нанопористого шарі. Подані на рис. 3.13 – 3.15, б) концентраційні профілі (результати розв'язання прямої задачі (3.35) – (3.41) при $m = 1$) демонструють картину порівняльного аналізу модельних кривих (2), побудованих на базі запропонованих методик моделювання з використанням результатів ідентифікованих коефіцієнтів компетитивної дифузії всередині мікропористих частинок каталітичного середовища та експериментальних кривих розподілів поглиненої маси (1).

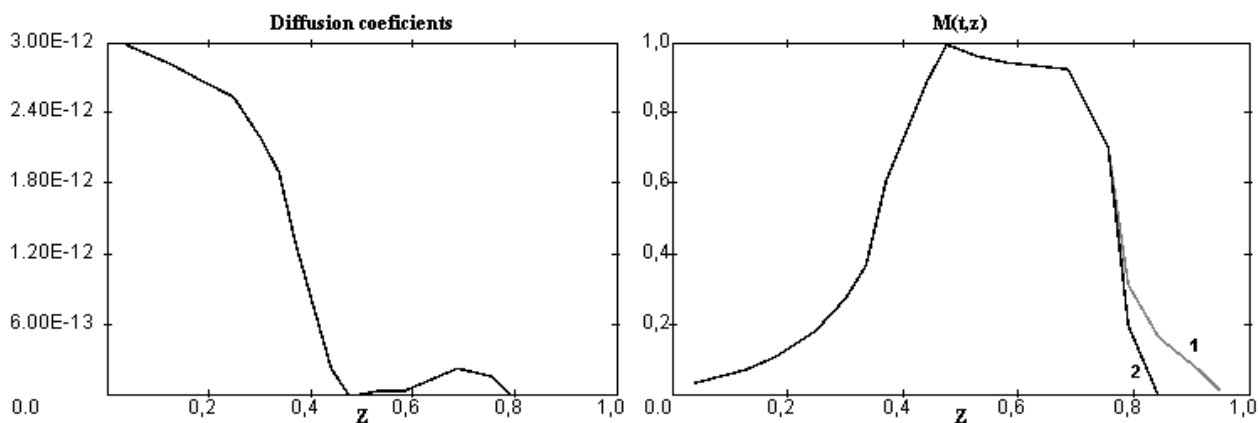
Як видно з представлених концентраційних розподілів (рис. 3.13 - 3.15, б)), значення модельних та експериментальних профілів для всіх отриманих графіків інтегральної маси $M(t,z)$ в достатній мірі узгоджуються між собою завдяки одержаним якісним розв'язкам оберненої задачі, тобто розподілам коефіцієнтів дифузії $D_{\text{intra}_{12,m}}$. Деякі ділянки модельних кривих забезпечують практично повний

збіг з експериментальними. Максимальна величина відносної похибки для всіх показаних розподілів не перевищує 5%. Такий похід забезпечує досить високу ступінь адекватності математичних моделей і методик ідентифікації параметрів досліджуваних неоднорідних розподілених систем багатокомпонентного переносу.

Аналогічні результати отримані з ідентифікації коефіцієнта внутрішньої конкурентивної дифузії для іншої сумісно дифундованої компоненти - гексану $D_{intra_{21,m}}$ (рис. 3.16).



для $\tau = 15.3 \text{ год}$



для $\tau = 15.3 \text{ год}$

а)

б)

Рис. 3. 13. Результати процедури ідентифікації для тривалостей $\tau = 4.363$ і $\tau = 15.3 \text{ год}$

а) розподіл коефіцієнтів дифузії в intraparticle space

б) порівняння модельної (2) і експериментальної (1) кривих

Повністю результати, отримані автором в даному розділі опубліковані в [31,

34, 72, 94, 95, 97, 103, 216, 217, 236], що сприяло в успішному проходженні міжнародного конкурсного відбору спільних українсько-французьких науково-технічних проектів в рамках Програми спільних дій між Україною і Францією в галузі науково-технічного співробітництва «Дніпро» спільного проекту «Компетитивна дифузія газів в твердих пористих тілах»/ «Diffusion Compétitive de Gaze un Solide Poreux: imagerie RNM et Modélisation» (2013-2014 р.р.) (спів керівники та основні виконавці (М. Петрик, ТНТУ ім. І. Пулюя; В. Дейнека, Інститут кібернетики ім. В. Глушкова НАНУ; Д. Кане, Університет Анрі Пуанкаре Нансі 1; Ж. Фрессард, Вища школа фізики і хімії Парижу ESPCI Paris Tech).

ЗАКЛЮЧЕННЯ

В монографії вирішена важлива науково-технічна проблема розроблення ефективного методологічного та математичного апарату моделювання полів масопереносу в неоднорідних і нанопористих середовищах та ідентифікації їх параметрів, що полягає у вдосконаленні моделей шляхом врахування комплексу визначальних фізичних чинників перебігу переносу на мікро- і макро рівнях та запровадження маловитратних методів побудови розв'язків, що забезпечують суттєве скорочення тривалості обчислень для всіх ітераційних регуляризаційних циклів ідентифікації параметрів.

Розроблений новий підхід до моделювання та ідентифікації масопереносу в неоднорідних нанопористих середовищах, описаних моделями зі складними неklasичними структурами операторів крайових та багатоінтерфейсних умов з врахуванням швидкостей зміни градієнтів основних параметрів переносу на масообмінних поверхнях шляхом розвинення і узагальнення методів інтегральних перетворень, операційного числення Хевісайда та методів теорії оптимального керування станом складних багатокомпонентних систем.

Розроблена методологія моделювання та ідентифікації параметрів початково-крайових задач двофазного рівноважного масопереносу з фазовими перетвореннями в багатокомпонентних неоднорідних середовищах пористої структури різної конфігурації на основі запропонованих узагальнених класів інтегральних перетворень. Обґрунтовано існування та єдність отриманих аналітичних розв'язків задач, що забезпечують реалізацію ефективних процедур побудови просторово розподілених профілів дифундованих компонентів.

Здійснені постановки крайових задач, побудовані та досліджені розв'язки прямих та спряжених задач двофазного багаторівноважного дифузійного переносу з урахуванням системи взаємодій „мікро- і макроперенос” в неоднорідних каталітичних середовищах сферичних нанопористих частинок, що

забезпечують маловитратні і швидкісні процедури побудови концентраційних полів та ідентифікації кінетичних параметрів.

Здійснені постановки, математично обґрунтовані, побудовані та досліджені розв'язки задач компетитивної дифузії (*дифузії "змагання" двох і більше газів*) в однорідних і неоднорідних багатошарових середовищах сферичних частинок нанопористої структури з урахуванням механізмів компетитивності та багаторівноважності, системи взаємодій, дворівневого переносу системи „мікро- і нанопори частинок (*мікрорівень*) та міжчастинковий простір (*макрорівень*)”, що уможливило отримати як уточнені функціональні залежності основних параметрів дифузії в макро – і мікропросторах середовищ так і реалізацію швидкісних процедур побудови таких залежностей.

Виконана параметрична ідентифікація розглянутих моделей переносу на основі методів теорії оптимального керування станом багатокомпонентних розподілених систем, отриманих аналітичних розв'язків і даних фізичного експерименту, що дозволило визначення розподілів кінетичних параметрів, що лімітують швидкість переносу та виконати перевірку моделей на адекватність

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Алифанов О.М. / Экстремальные методы решения некорректных задач// О.М. Алифанов, Е.А.Артюхин, С.В. Румянцев. – М.: Наука, 1988. – 288 с.
2. Дейнека В.С. Оптимальное управление неоднородными распределенными системами / В.С.Дейнека, И.В. Сергиенко– К.: Наук. думка, 2003. – 506 с.
3. Дейнека В.С. Идентификация кинетических параметров массопереноса в многокомпонентных системах конкурентивной диффузии в неоднородных нанопористых средах / Дейнека В.С., Петрик М.Р., Фрессард Ж. // Кибернетика и системный анализ. – 2011. – № 5. – С. 46–64.
4. Дейнека В.С. Функциональная идентификация коэффициентов внутричастичной диффузии в неоднородном слое нанопористых частиц / Дейнека В.С., Петрик М.Р., Михалик Д.М. // Проблемы управления и информатики. – 2012. – № 1. – С. 10–31 .
5. Дейнека В.С. Идентификация параметров неоднородных задач диффузии в наномультиматериалах с использованием градиентных методов/ Дейнека В.С., Петрик М.Р.// Компьютерная математика.-2012. – № 1. – С. 41–51.
6. Дейнека В.С. Функціональна ідентифікація параметрів дифузії в неоднорідних наномультиматериалах: перетворення та градієнтні методи / Дейнека В.С., Петрик М.Р. // Вісник Харківського національного університету. – 2012. – № 1015(19). Серія «Математичне моделювання. Інформаційні технології. Автоматизовані системи управління». – С. 87 – 103.
7. Дейнека В. С. Идентификация кинетических параметров однокомпонентного адсорбционного массопереноса в микропористых каталитических средах / Дейнека В.С., Петрик М.Р., Михалик Д.М. // Проблемы управления и информатики. – 2011. – № 2. – С. 11 – 25.
8. Дейнека В.С. Анализ многокомпонентных распределенных систем и оптимальное управление / Дейнека В.С., Сергиенко И.В. – К.: Наук. думка, 2007. – 704 с.

9. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость / М.М. Дубинин – М.: Наука, 1976. – 360 с.
10. Лаврентьев М. А. Методы теории функций комплексного переменного / М. А.Лаврентьев, Б. В. Шабат – М.: Наука, 1973.– 736 с.
11. Ленюк М. П. Інтегральні перетворення Фур'є, Бесселя із спектральним параметром в задачах математичного моделювання масопереносу в неоднорідних середовищах / М. П. Ленюк, М. Р. Петрик – К: Наукова думка, 2000. – 372 с.
12. Ляшко И. И. Численное решение задач тепло– и массопереноса в пористых средах / И. И. Ляшко, Л. И. Демченко, Г. Е. Мистецкий – Киев: Наук. думка, 1991. – 264с.
13. Петрик М. Р. Математическое моделирование массопереноса в симметрических неоднородных и нанопористых средах с системой n-интерфейсных взаимодействий / М. Р. Петрик // Кибернетика и системный анализ. – 2007.– № 1.– С. 114 – 134.
14. Петрик М.Р. Нелинейная математическая модель двухуровневого переноса типа «фильтрация-консолидация» / М. Р. Петрик // Проблемы управления и информатики. – 2010. – № 2. – С. 74 – 85.
15. Петрик М.Р., Моделирование и анализ концентрационных полей нелинейной конкурентивной двухкомпонентной диффузии в среде нанопористых частиц / М. Р. Петрик, Ж. Фрессард, Д.М. Михалик // Проблемы управления и информатики. – 2009. – № 4. – С. 73 – 82.
16. Петрик М. Р. Математическое моделирование нелинейной конкурентивной двухкомпонентной диффузии в среде нанопористых частиц / М. Р. Петрик, Ж. Фрессард // Проблемы управления и информатики. – 2009.– № 1. – С. 56 – 72.
17. Петрик М. Р. Математическое моделирование и визуализация системы многоуровневого массопереноса в неоднородных каталитических средах нанопористых частиц / М. Р. Петрик, Ж. Фрессард // Проблемы управления и информатики. – 2008. – № 5. – С. 54 – 73.
18. Петрик М.Р. Математична модель та побудова розв'язку систем конкурентивного переносу в неоднорідному середовищі нанопористих частинок //

Вісник Харківського національного університету / М.Р. Петрик. – 2010. – № 926 (15). Серія «Математичне моделювання. Інформаційні технології. Автоматизовані системи управління». – С. 54 – 65.

19. Петрик М. Р. Математичне моделювання дифузійного масопереносу зі спектральним параметром для n -інтерфейсних неоднорідних і нанопористих необмежених середовищ / М. Р. Петрик // Науковий вісник Чернівецького університету: Збірник наук. праць, Вип. **288**. Математика. – 2006, С.90 – 99.

20. Петрик М. Р. Математичне моделювання дифузійного масопереносу зі спектральним параметром для n -інтерфейсних неоднорідних і нанопористих обмежених середовищ / М. Р. Петрик, М. П. Ленюк // Волинський математичний вісник. Серія прикладна математика. – 2004. – Вип.2. – С. 59–84.

21. Петрик М. Р. Математичне моделювання адсорбційного масопереносу з спектральним параметром для неоднорідних n -інтерфейсних циліндричних необмежених нанопористих середовища / М. Р. Петрик // Крайові задачі для диференціальних рівнянь: Зб. наук. пр. – К.: Ін – т. математики НАН України, 2008. – Вип. 14. – С.182 – 195.

22. Петрик М. Р. Осесиметрична математична модель адсорбційного масопереносу зі спектральним параметром для обмеженого двоскладового кусково однорідного (по вісі z) середовища / М. Р. Петрик, М. П. Баб'юк // Труды Института прикладной математики и механики НАНУ. Сб. научн. труд. – Донецьк: Ін – т ПММ НАНУ, 2001. – Т.6. – С. 95 – 100.

23. Петрик М. Р. Математичне моделювання нелінійних неізотермічних процесів адсорбції та дифузії в стиснутому шарі сорбенту (узагальнений випадок для неізотермічності функції сорбційної рівноваги) / М. Р. Петрик // Інтегральні перетворення та їх застосування до крайових задач: Зб. " наук. пр. – К.: Ін – т. математики АН України, 1994. – Вип. 7. – С. 198 – 207.

24. Петрик М. Р. Математичне моделювання нелінійних динамічних задач адсорбції та дифузії для нерухомого шару адсорбенту (неізотермічний випадок) / М. Р. Петрик // Інтегральні перетворення та їх застосування до крайових задач: Зб. наук. пр. – К.: Ін – т. математики АН України, 1993. – Вип. 5. – С. 201 – 215.

25. Петровский И. Г. Лекции об уравнениях с частными производными / И. Г. Петровский – М.: Физматгиз, 1961. – 400 с.
26. Сергиенко И.В. Системный анализ многокомпонентных распределенных систем /И.В. Сергиенко, В.С. Дейнека - К.: Наук. думка, 2009. –639с.
27. Сергиенко И.В. Идентификация градиентными методами параметров задач диффузии двухкомпонентных веществ в нанопористых средах / И. В. Сергиенко, В. С. Дейнека // Доповіді НАН України, 210, –№ 12. - С. 42-49.
28. Степанов В. В. Курс дифференциальных уравнений / В. В. Степанов – М.: Физматгиз, 1959. – 468 с.
29. Barrer, R.M., Diffusion and Flow in Porous Zeolite, Carbon or Ceramic Media, Characterization of Porous Solids, Society of Chemical Industry, London, 1979
30. Bogoluibov N.N., Mitropol'skyj Y.A. Asymptotic Method in Theory of Non-linear Oscillations. New York: Gordon & Breach. 2 ed. 1985. 408 p.
31. Chen, N.Y., T.F. Degnan and M.C. Smith, Molecular Transport and Reaction in Zeolites: Design and Application of Shape Selective Catalysis, New York: Wiley-VCH, 1994. 510 p.
32. Cussler E.L. Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems / E.L. Cussler.- Cambridge University Press, 2010. – 656 p.
33. Djekic T., Van der Ham A.G.J, Bosch H., de Haan A.B. Adsorption of homogeneous catalysts over functionalized silica adsorbents: Modelling of the competitive adsorption isotherms // Chem. Eng. Science **62** (2007) p. 2032 – 2039.
34. Fluid Transport in Nanoporous Materials/ C.W Conner and J.Fraissard, Editors. NATO Science, Serie II:Mathematics, Physics and Chemistry. vol **29**. (2006), 685 p.
35. Fraissard J. Physical Adsorption: Experiment, Theorie and Applications. Boston: Kluwer Academic Publisher. 1997. 650 p.
36. Fraissard J. NMR Imaging as a Tool for Studying the Diffusion and Co-Diffusion of Gases in Zeolite Catalysts. Diffusion Fundamentals **2** (2005) 79.1-79.11
37. Ingham D.B, Pop I.I. Transport Phenomena in Porous Media. Oxford, Danvers, MA: Pergamon. 2005. 480 p.

38. Kärger J., Ruthven D., Theodorou D. Diffusion in Nanoporous Materials. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012. 660 p.
39. Kärger, J. Diffusion fundamentals / Kärger, J., Grinberg F., Heitjans P. – Leipziger Unviersite, Leipzig, 2005. – 615 p.
40. Kärger J. Diffusion and Adsorption in Porous Solids // Handbouk of Porous Solids // Kärger J. Ruthven D. Ed. by F. Shuth, K.W. Sing and J.Weitkamp. Wiley-VCH Wenheim (Germeny). – 2002. – P. 2089–2173.
41. Kärger J. and Ruthven D. Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids, John Wiley & Sons, New York, 1992. 605 p.
42. Langmuir I.-J. Am. Chem. Sce. 54, 2798 (1932)
43. Lecler S., Petryk M., Canet D., Fraissard J. Competitive Diffusion of Gases in a Zeolite Using Proton NMR and Sclice Selection Procedure. Catalysis Today, Elsevier B.V. Volume 187, Issue 1, 104-107 (2012)
44. Lecler S., Trausch G., Cordier B., Grandclaude D., Retournard A. Fraissard J., Canet D. Chemical shift imaging (CSI) by precise object displacement. (*avec des remerciements à M. Petryk pour certains résultats non publiés*). Magn. Reson. Chem. 44, 311-317 (2006).
45. Lee, L.K. The kinetics of sorption in a biporous adsorbent particle, AIChE J., **24**, 531-533 (1978)
46. Lions J.-L. Perturbations Singulieres dans les Problenus aux Linutes et en Controle Optimal. New York: Springer. Lecture Notes in Math. Ser. 2008.
47. Luikov A.V. Heat and mass transfer in capillary-porous bodies. New York: Oxford, Pergamon Press, 1966, 523p.
48. Ma, Y.H. and Lee T.Y. Transient diffusion in solids with a bipore distribution, AIChE J., **22**, 147-152 (1976)
49. Magalhaes, F.D., R.L. Laurence, W.C. Conner, M.A. Springuel–Huet, A. Nosov and Fraissard J. Study of molecular transport in beds of zeolite crystallites: semi–quantitative modeling of ^{129}Xe NMR experiments", J. Phys. Chem. B, **101**, 2277–2284(1997).
50. Mehrer H. Diffusion in Solids/ Mehrer H. – Springer, 2007. – 650 p.

51. N’Gokoli-Kekele P., Springuel-Huet M.A. and Fraissard J. An Analytical Study of Molecular Transport in a Zeolite Crystallite Bed. *Adsorption*, 8, 35-44 (2002)
52. Petryk M., Vorobiev E. Liquid Flowing from Porous particles During the Pressing of Biological Materials. *Computer & Chem. Eng. Elsevier Irland*, Issue 31, 1336-1345. (2007)
53. Petryk M., Leclerc S., Canet D., Fraissard J. Mathematical modeling and visualization of gas transport in a zeolite bed using a slice selection procedure.- *Diffusion Fundamentals*, Volume 4, 11.1-11.23 (2007).
54. Petryk M., Leclerc S., Canet D., Fraissard J. Modeling of gas transport in a microporous solid using a sclice selection procedure: Application to the diffusion of benzene in ZSM5. *Catalysis Today, Elsevier B.V.* Volume 139, Issue 3, 234-240. (2008)
55. Petryk M., Shabliy O., Leniuk M., Vasyluk P. “Mathematical modeling and research for diffusion processes in multilayer and nanoporous media, *Fluid Transport in Nanoporous Materials*”. NATO Science Series, Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, Volume 219, 639-655. **Springer Publishers** (2006), Netherlands.
56. Ruckenstein, E., A.S. Vaidyanathan and G.R. Youngquist, "Sorpton by solids with bidisperse pore structures", *Chem. Eng. Sci.*, 26, 147-152 (1971).
57. Ruthven D.M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley, New York, (1984). 433 p.
58. Samarskii A.A. *Numerical Methods for Solving Inverse Problems of Mathematical Physics/ A.A. Samarskii, P.N. Vabishevich*. Berlin, New York: Walter de Guyter. 2009. 453 p.
59. Springuel–Huet, M.A., Nosov A., Kärger J., Fraissard J. ^{129}Xe NMR study of bed resitance to molecular transport in assemblages of zeolite crystallites, *J. Phys. Chem.*, 100, 7200–7203 (1996).

ABSTRACT

Nowadays introduction of modern nanotechnology and nanomaterials requires new approaches and methods for modeling and studying of internal mass transfer kinetics in heterogeneous multicomponent and nanoporous media. An important is to obtain mathematically a correct methods for kinetics analysis of correlations between defining parameters of masstransfer (concentration, pressure, chemical potential, etc.) as well as systems of influences between main elements of masstransfer. These modeling techniques and identification should take into account a range of complex mechanisms and features of transport, such as multicomponents and competitiveness, multi-interfacing of matching conditions, mutual influences and correlation between micro and macro levels, porosity, structure of macropores and microporous, equilibrium conditions, changes in velocity, gradients and concentration at the microlayers interfaces et al.

Modern control systems of nano-physics experiment, along with numerical methods require to use of low-cost effective analytical methods for modeling and identification of parameters that are based on the modern theory of initial boundary value problems for partial differential equations. It's not enough for researcher to consider the physical object and its model as a "black box", we need to "look" as deep as we can inside, into inner nature of the object, thus reveal "hidden meaning" and "hidden harmony" - physics of interactions and the whole spectrum of functional correlation between basic elements and defining parameters of systems. This approach is successfully used in leading laboratories of CNRS, especially in laboratory Physique Quantique in ESPCI Paris-Tech (prof. J.Fraissard) and laboratory Cristallographie, Resonance Magnetique Modelisations (CRM2) in University Henri Poincare Nancy 1 (prof. D. Canet).

Analytical methods based on modern software engineering capabilities are sufficiently mobile for multiple recursive calculations and theories clearly defined spatial and temporal distributions of physical parameters and their gradients, velocities and other characteristics derived from them. They are an effective mechanism to identify problems based on the results of V. Deineka , I. Sergienko of optimal control

theory as multicomponent distributed systems. Thus obtained analytical expressions of gradient functional residuals for determination of descent direction of identification parameter within accepted physical assumptions allow characteristics of high-quality modeling of causal model attributes (diffusion coefficients in the nanopore interparticle space and particle adsorption constants) and significantly reduce the length of computational process in all iterative cycles of identification procedures. This makes it possible to get a refined vision of relations and interrelations between the key parameters in the study of new phenomena and environments will help to clarify the real nature, structure and type nonlinearities that may occur in these interactions. The need to take account of the above modeling complex transfer mechanisms in heterogeneous nanoporous media gives grounds to formulate scientific problem of creating new non-classical models of such systems and methods for constructing its solutions and identification of parameters that are the subject of this monograph.

In this monograph includes the results of a joint French-Ukrainian project «Diffusion Compétitive de Gaze un Solide Poreux: imagerie RNM et Modélisation» (Co-Directeur D. Canet, M. Petryk) within the framework of joint action between Ukraine and France in the field of scientific technical cooperation "DNIPRO".

CONTENTS

ABSTRACT	6
CHAPTER 1. MATHEMATICAL MODELING IN PROBLEMS OF EQUILIBRIUM DIFFUSION MASS TRANSFER IN NANOPOROUS MULTICOMPONENT HOMOGENOUS MEDIA	
1.1. Brief description of heterogeneous nanoporous media and limiting physical factors of different types of mass transfer.....	8
1.2. Nonlinear homogeneous initial-boundary problem of equilibrium diffusion mass transfer with phase transformations in nanoporous media	8
1.3. Methodology of finding solutions of boundary problems for adsorption mass transfer in multicomponent heterogeneous nanoporous confined medium.....	11
1.3.1. Model of heterogeneous mass transfer with n - interface conditions system	18
1.3.2. Algorithm for linearized system tasks	20
1.3.3. Recursive algorithms for calculating the determinant of	31
1.4 Methodology of constructing solutions for boundary problems of mass transfer in semi-infinite n-component heterogeneous nanoporous media.....	36
1.4.1 Mathematical model and methodology of solution for problems of convection-diffusion mass transfer of inhomogeneous n-component nanoporous media.....	38
1.4.2. Formulation of parameter identification problem for multicomponent distributed systems.....	41
1.5. Numerical modeling, parameter identification and analysis of adsorption mass transfer in nanoporous multicomposites.....	42

CHAPTER 2. MATHEMATICAL MODELING AND PARAMETERS IDENTIFICATION OF TWO-LEVEL MASS TRANSPORT IN HETEROGENEOUS NANOPOROUS MULTICOMPONENT MEDIA	52
2.1. Mathematical modeling and identification of two-level molecular transport systems of monogradient flows in heterogeneous media of spherical crystallites nanoporous structure.....	52
2.1.1. Mathematical model of two-level molecular transport in a heterogeneous confined medium of nanoporous particles.....	52
2.1.2. Algorithmic of solutions construction and expressions for functional gradient recovered kinetic parameters.....	57
2.1.3. Parametric identification, numerical modeling and analysis of two-level transfer in inhomogeneous media of spherical crystallites nanoporous structure...	69
2.2. Functional identification of interparticle diffusion coefficients in multicomponent heterogeneous media of nanoporous particles.....	84
2.2.1. Functional identification algorithm for interparticle diffusion coefficients $D_{int\ ra_m}$	85
2.2.2. Formulation and solution of identification conjugate boundary problem	88
2.3. Numerical modeling and identification of kinetic parameters of system.....	93
РОЗДІЛ 3. MATHEMATICAL MODELING OF COMPETITIVE DIFFUSION IN MEDIUM OF NANOPOROUS PARTICLES.....	104
3.1. Mathematical model of competitive diffusion in a homogeneous medium of nanoporous particles.....	104
3.2. Construction of analytical solution for competitive mass transfer problem....	107
3.2.1. Intraparticle masstransfer	107
3.2.2. Masstransfer in interparticle.....	113
3.3. Mathematical model of competitive diffusion system in heterogeneous medium	122
3.3.1. Physical and mathematical formulation of the problem	122
3.3.2. Construction of solution for mass transfer problem	125

3.4. Parametric identification, modeling and analysis of two-level competitive mass transfer in heterogeneous medium of spherical crystallites of nanoporous structure.....	131
3.4.1. Modeling of concentration profiles for competitive diffusion.....	132
3.4.2. Numerical modeling and internal factors identification of interparticle competitive diffusion in heterogeneous catalytic medium.....	137
CONCLUSION	144
REFERENCES	146

Наукове видання

ДЕЙНЕКА Василь Степанович
ПЕТРИК Михайло Романович
КАНЕ Даніель
ФРЕССАР Жак

**МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ТА ІДЕНТИФІКАЦІЯ
ПАРАМЕТРІВ МАСОПЕРЕНОСУ В НЕОДНОРІДНИХ І
НАНОПОРИСТИХ СЕРЕДОВИЩАХ**
(адсорбція, компетитивна дифузія)

Київ: Національна академія наук України
Інститут кібернетики ім. В. Глушкова

Комп'ютерна верстка: Сторожук А.Е.

ISBN 978-966-02-7098-5

Видавництво Національної академії наук України
01601, МСП, Київ-30, Володимирська, 54
тел. (044) 239-65-89,
www.publications.nas.gov.ua

Підписано до друку 20.12.2013 Формат 60×84, 1/16.
Друк лазерний. Папір офсетний. Гранітура Times New Roman.
Умовно-друк. арк. 4,0. Наклад – 350 прим.
Замовлення №4-1213.

Друк Пп. Паляниця В. А.
Свідоцтво про реєстрацію № 924385 від 18.08.2008 р.
м. Тернопіль, просп. С. Бандери 15.
тел. (0352) 52-52-50.