



В.С. ДЕЙНЕКА, М.Р. ПЕТРИК, Ж. ФРЕССАРД

УДК 519.6

ИДЕНТИФИКАЦИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МАССОПЕРЕНОСА В СОСТАВЛЯЮЩИХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НЕОДНОРОДНЫХ НАНОПОРИСТЫХ СРЕД СИСТЕМЫ КОМПЕТИТИВНОЙ ДИФФУЗИИ

Ключевые слова: *математическая модель, конкурентная диффузия, начально-краевые задачи, модифицированная схема Кранка–Николсона, идентификация параметров, градиентный метод, неоднородная нанопористая среда.*

ВВЕДЕНИЕ

Новые теоретические разработки в области системного анализа и математического моделирования систем составляют базу для информационных технологий управления научным экспериментом и анализом состояния сложных физических объектов. К числу последних можно отнести многокомпонентные системы конкурентного массопереноса в неоднородных нанопористых средах, изучение кинетики которых является важной проблемой современной нанофизики и нанодиффузии.

Неоднородные нанопористые среды, широко используемые в различных отраслях индустрии (медицина, нефтехимия, катализ, разделение жидкостей и газов), состоят из тонких слоев частиц разветвленной пористой структуры, обладающими разными физико-химическими, в том числе диффузионными, свойствами. Каждый слой представляет собой многоуровневую систему пор, из которой можно выделить две наиболее главные подсистемы (пространства): систему микропор и нанопор с высокой степенью адсорбционной емкости и низкой скоростью диффузионного проникновения (intraparticle space) и систему макропор и полостей между частицами с низким уровнем емкости и высокой скоростью проникновения (interparticle space) [1–4].

Многочисленные исследования, проводимые в этой области, относились, как правило, к молекулярному транспорту отдельных веществ в пористой среде, где в основном рассматривался массоперенос на макроуровне без существенного влияния особенностей микро- и нанопереноса в частицах [1–8], что является лимитирующим и определяющим фактором общей кинетики. При этом важнейшие проблемы межмолекулярного взаимодействия, исходя из принципа Ленгмюра–Хиншенвуда [4], имеющие место в реальных системах диффузионного «состязания» — конкурентной диффузии двух и более веществ, практически не исследованы.

Как показывают данные последних нанофизических экспериментов [9–11], физическое состояние системы конкурентной диффузии практически сопоставимо с подобными результатами для систем монодиффузии. Важной научной проблемой, возникающей наряду с определением концентрационных и градиентных полей для каждого диффундируемого вещества, есть идентификация кинетических параметров переноса, определяющих скорость протекания процесса на макро- и микроуровнях, а также условия их равновесия.

© В.С. Дейнека, М.Р. Петрик, Ж. Фрессард, 2011

В настоящей статье на основе математических моделей конкуритивной диффузии в неоднородных нанопористых средах и методов получения аналитических решений с использованием интегральных преобразований [12–19], данных экспериментов [9, 11] получено аналитическое и численное решение модели, описывающей нанопористую систему. На основе разработанной теории оптимального управления состояниями многокомпонентных распределенных систем [20–22], следуя [13, 23–26], обоснованы постановки прямой и сопряженной краевых задач коэффициентной идентификации, реализована градиент-процедура идентификации параметров внутренней кинетики переноса, получены распределения значений коэффициентов конкуритивной диффузии для внутричастичного переноса в неоднородной нанопористой среде.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ КОНКУРИТИВНОЙ ДИФФУЗИИ

Рассматриваемая здесь модель имеет аналогию с бипористой моделью [2–10, 13, 15]. Данная система сложного конкуритивного массопереноса двух диффундируемых между собой компонентов в неоднородной среде (каталитическом ложе) частиц нанопористой структуры характеризуется двумя видами массопереноса: диффузия в пространстве макропор (ввиду пространства между частицами) и диффузия в системе микро- и нанопор внутричастичного пространства. Неоднородная каталитическая область переноса состоит из большого числа $(n+1)$ тонких слоев, нанопористых сферических частиц, расположенных перпендикулярно к направлению входных потоков (рис. 1). Это является определяющим для неоднородных тонких нанопористых образцов, особенно в случае диффузии газа перед состоянием адсорбционного равновесия с учетом системы многиинтерфейсных взаимодействий.

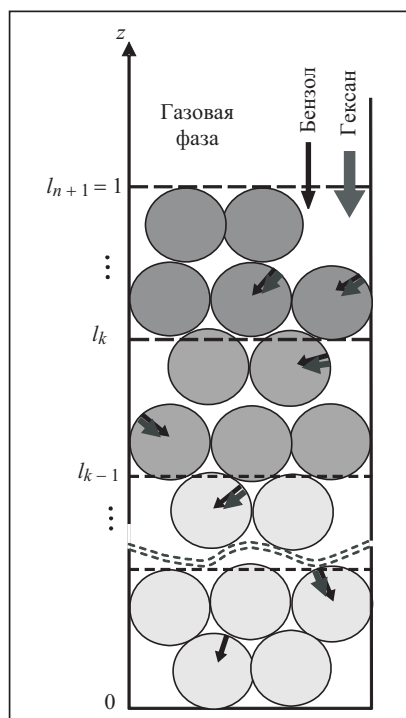


Рис. 1. Схема двухуровневого конкуритивного массопереноса в неоднородной n -интерфейсной нанопористой среде сферических частиц

Каждого вида диффузии на систему общего конкуритивного массопереноса, в том числе их взаимовлияние на макро- и микроуровне, необходимо знать значения параметров системы, лимитирующие молекулярный транспорт и условия

Конкуритивный двухкомпонентный перенос осуществляется через проницаемую поверхность ложа частиц нанопористой структуры в двух направлениях: осевом — в пространстве макропор (oz — направление вдоль высоты ложа, перпендикулярной к поверхностям слоев) и радиальном — в пространстве микро- и нанопор. Эволюция системы в направлении равновесия осуществляется градиентами концентраций в макро-, микро- и нанопорах частиц (от поверхности до центра).

Молекулярный транспорт двух совместно диффундируемых компонент в системе нанопористых частиц (кристаллитов) характеризуется двумя видами совместного массопереноса: конкуритивная диффузия в макропорах вследствие пространства между кристаллитами (intercrystallite competitive diffusion) и конкуритивная диффузия в системе микро- и нанопор внутри кристаллитов (intracrystallite competitive diffusion). Для определения влияния каждого рассматриваемого

адсорбционного равновесия на макро- и микроуровнях. Такими определяющими параметрами, в первую очередь, являются матрицы коэффициентов диффузии, полученные на основании системного видения кинетики конкурентивной диффузии.

При построении модели конкурентивного переноса используется системный подход, состоящий в декомпозиции сложной конкурентивной двухкомпонентной диффузии D на более простые и более изученные модели (монодиффузии) с их дальнейшей композицией для получения общей характеристики конкурентивной диффузии. Согласно предложенной схеме сначала рассматривается монодиффузия одного компонента без учета остальных компонентов (например, первого диффундируемого компонента (бензола)). В матрицах коэффициентов диффузии в микропорах частиц $[D_{inter_{ij}}]$, $[D_{intra_{ij}}]$, $i, j = 1, 2$, это предположение учитывается составляющими $D_{inter_{11}}$, $D_{intra_{11}}$. Аналогична ситуация относительно макроуровня. Диффузия в элементе пористой среды второго диффундируемого компонента (гексана) при наличии первого определяется составляющими матрицы коэффициентов диффузии $D_{intra_{12}}$. Аналогична ситуация относительно диффузии второго компонента при наличии первого. Таким образом, для отдельного элемента пористой среды конкурентивная диффузия определяется матрицей из четырех компонентов коэффициента диффузии: $D_{intra} = \begin{bmatrix} D_{intra_{11}} & D_{intra_{12}} \\ D_{intra_{21}} & D_{intra_{22}} \end{bmatrix}$.

Математическая модель системы конкурентивного массопереноса в неоднородной нанопористой среде с учетом указанных физических факторов может быть описана как начально-краевая задача следующим образом.

На областях $\Omega_{m_T} = (0, T) \times \Omega_m$ ($\Omega_m = (l_{m-1}, l_m)$), $m = \overline{1, n+1}$, $l_0 = 0 < l_1 < \dots < l_{n+1} = l < \infty$) концентрации $U_{1_m}(t, z)$, $U_{2_m}(t, z)$ с учетом [5, 7] удовлетворяют системе уравнений в частных производных

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} U_{1_m}(t, z) \\ U_{2_m}(t, z) \end{bmatrix} &= \frac{\partial}{\partial z} \left(\begin{bmatrix} D_{inter_{11_m}} & D_{inter_{12_m}} \\ D_{inter_{21_m}} & D_{inter_{22_m}} \end{bmatrix} \frac{\partial}{\partial z} \begin{bmatrix} U_{1_m} \\ U_{2_m} \end{bmatrix} \right) - \\ &- \frac{\chi_m}{R} \begin{bmatrix} D_{intra_{11_m}} & D_{intra_{12_m}} \\ D_{intra_{21_m}} & D_{intra_{22_m}} \end{bmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \begin{bmatrix} q_{1_m}(t, r, z) \\ q_{2_m}(t, r, z) \end{bmatrix} \Big|_{r=R}, \quad (1) \\ (t, r, z) &\in (0, T) \times (0, R) \times \Omega_m, \quad m = \overline{1, n+1}, \end{aligned}$$

где $R \ll \min_m (l_m - l_{m-1})$, R — диаметр сферических микропористых частиц соответствующей области Ω_m .

Для каждой пористой микрочастицы радиуса R с центром в точке $z \in \Omega_m$ при $t \in (0, T)$ концентрации $q_{1_m}(t, r, z)$, $q_{2_m}(t, r, z)$ диффундирующей двухкомпонентной смеси имеет место система уравнений диффузии

$$\frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} q_{1_m}(t, r, z) \\ q_{2_m}(t, r, z) \end{bmatrix} = \frac{1}{r^2} \begin{bmatrix} D_{intra_{11_m}} & D_{intra_{12_m}} \\ D_{intra_{21_m}} & D_{intra_{22_m}} \end{bmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \begin{bmatrix} q_{1_m} \\ q_{2_m} \end{bmatrix} \right), \quad r \in (0, R). \quad (2)$$

Начальные условия составляют

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} U_{1_m}(t, z) \\ U_{2_m}(t, z) \end{bmatrix} \Big|_{t=0} &= 0, \quad z \in \Omega_m, \quad m = \overline{1, n+1}, \\ \begin{bmatrix} q_{1_m}(t, r, z) \\ q_{2_m}(t, r, z) \end{bmatrix} \Big|_{t=0} &= 0, \quad r \in (0, R), \quad z \in \Omega_m, \quad m = \overline{1, n+1}. \quad (3) \end{aligned}$$

Краевые условия по пространственной переменной r для $q = \begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \end{bmatrix}$:

$$\begin{bmatrix} D_{\text{intra } 11_m} & D_{\text{intra } 12_m} \\ D_{\text{intra } 21_m} & D_{\text{intra } 22_m} \end{bmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \begin{bmatrix} q_{1_m}(t, r, z) \\ q_{2_m}(t, r, z) \end{bmatrix} \Big|_{r=0} = 0, \quad z \in \Omega_m, \quad m = \overline{1, n+1}, \quad t \in (0, T),$$

$$\begin{bmatrix} q_{1_m}(t, r, z) \\ q_{2_m}(t, r, z) \end{bmatrix} \Big|_{r=R} = \begin{bmatrix} k_1 & 0 \\ 0 & k_2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} U_{1_m}(t, z) \\ U_{2_m}(t, z) \end{bmatrix}, \quad z \in \Omega_m, \quad m = \overline{1, n+1}, \quad t \in (0, T), \quad (4)$$

второе равенство выражает условие равновесия.

Краевые и интерфейсные условия взаимодействия между тонкими слоями микропористых частиц с учетом [22, 27] по z для $U = \begin{bmatrix} U_1 \\ U_2 \end{bmatrix}$ следующие:

$$\begin{bmatrix} D_{\text{inter } 11_m} & D_{\text{inter } 12_m} \\ D_{\text{inter } 21_m} & D_{\text{inter } 22_m} \end{bmatrix} \frac{\partial}{\partial z} \begin{bmatrix} U_{1_1}(t, z) \\ U_{2_2}(t, z) \end{bmatrix} \Big|_{z=0} = 0,$$

$$\begin{bmatrix} U_{1_n}(t, z) \\ U_{2_n}(t, z) \end{bmatrix} \Big|_{z=l} = \begin{bmatrix} U_{l_1}(t) \\ U_{l_2}(t) \end{bmatrix}, \quad t \in (0, T), \quad (5)$$

$$[U_{s_m}(t, z) - U_{s_{m+1}}(t, z)] \Big|_{z=l_m} = 0, \quad s = 1, 2,$$

$$D_{\text{inter } m} \frac{\partial}{\partial z} \begin{bmatrix} U_{1_m}(t, z) \\ U_{2_m}(t, z) \end{bmatrix} \Big|_{z=l_m} - D_{\text{inter } m+1} \frac{\partial}{\partial z} \begin{bmatrix} U_{1_{m+1}}(t, z) \\ U_{2_{m+1}}(t, z) \end{bmatrix} \Big|_{z=l_m} = 0, \quad (6)$$

$$m = \overline{1, n}, \quad t \in (0, T),$$

где $D_{\text{inter } m} = \begin{bmatrix} D_{\text{inter } 11_m} & D_{\text{inter } 12_m} \\ D_{\text{inter } 21_m} & D_{\text{inter } 22_m} \end{bmatrix}$.

Система (1), (2) состоит из двух взаимосвязанных подсистем. Подсистема (1) описывает двухкомпонентный массоперенос в междучастичном пространстве с текущими концентрациями U_1, U_2 . Подсистема (2) описывает внутричастичный массоперенос компонентов в микро- и нанопорах частиц с текущими концентрациями q_1, q_2 . Связь между концентрациями U_1, U_2 и q_1, q_2 определяется правой частью системы (1) и условиями (4), описывающими адсорбционные равновесия на поверхностях частиц [12]. Отметим, что $\chi_m = 3(1 - \varepsilon_m) / \varepsilon_m$, где ε_m — пористость m -го слоя.

Выбор функционала-невязки. Считаем, что коэффициенты диффузии D_{inter} , D_{intra} задачи (1)–(6) неизвестны. Однако на поверхностях областей $\gamma_m \subset \Omega_m$, $m = \overline{1, n+1}$, неоднородной среды известны следы решений (концентраций)

$$U_{s_m}(t, z) \Big|_{\gamma_m} = f_{s_m}(t, z) \Big|_{\gamma_m}, \quad \bar{q}_{s_m}(t, z) \Big|_{\gamma_m} = g_{s_m}(t, z) \Big|_{\gamma_m}, \quad s = 1, 2, \quad (7)$$

где $\bar{q}_{s_m}(t, z) = \frac{1}{R} \int_0^R q_{s_m}(t, r, z) dr$ — усредненное значение концентрации s -го диф-

фундируемого компонента вещества в микропорах частицы, сосредоточенной в точке $r = R/2$.

Таким образом, получена задача (1)–(7), состоящая в нахождении функций $D_{\text{intra}_{sp}}, m \in D, D_{\text{inter}_{sp}}, m \in D$, где $D = \{v(t, z) : v|_{\Omega_{mT}} \in C(\Omega_{mT}), v > 0, m = \overline{1, n+1}, s, p = \overline{1, 2}\}$.

Функционал-невязку, определяющий величину отклонения искомого решения от следов решения (полученных эмпирическим путем) на поверхностях γ_m , запишем в виде

$$J(D_{\text{inter_sp}}, D_{\text{intra_sp}}) = \sum_{s=1}^2 J_s(D_{\text{inter_sp}}, D_{\text{intra_sp}}),$$

$$J_s(D_{\text{inter_sp}}, D_{\text{intra_sp}}) = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{n+1} \int_0^T (\|U_{s_m}(\tau, z, D_{\text{inter_sp}}, D_{\text{intra_sp}}) - f_{s_m}\|_{L_2(\gamma_m)}^2 + \|\bar{q}_{s_m}(\tau, z, D_{\text{inter}}, D_{\text{intra}}) - g_{sm}\|_{L_2(\gamma_m)}^2) d\tau,$$

где $\|\varphi\|_{L_2(\gamma_m)}^2 = \int_{\gamma_m} \varphi^2 d\gamma_m$ — квадрат нормы. В данном случае $\|\varphi\|_{L_2(\gamma_m)} = |\varphi(t, z)|_{z=\gamma_m}$.

Считаем, что в точке $r = R/2$ известны концентрации $q_s(t, R/2) = q_s(t)$, $s = 1, 2$; $t \in (0, T)$. Функционал-невязку запишем в виде

$$J(u) = \frac{1}{2} \sum_{s=1}^2 \int_0^T (q_s(u; t, R/2) - q_s(t))^2 dt, \quad (8)$$

где $u \in \mathcal{U} = R_+^4$, $R_+ = (0, +\infty)$, $D_{\text{intra}} = u \in \mathcal{U}$.

ОДНОРОДНАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИДЕНТИФИКАЦИИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ D_{intra}

В однородной постановке задача идентификации коэффициентов D_{intra} конкурентивной диффузии будет описана в следующем виде. Рассматривается однородная область переноса $\Omega_T = (0, T) \times \Omega$ ($\Omega = (l_0, l)$, $l_0 = 0 < l < \infty$). Для каждой пористой микрочастицы радиуса R с центром в точке $z \in \Omega$ при $t \in (0, T)$ концентрации $q_1(t, r, z)$, $q_2(t, r, z)$ диффундирующей двухкомпонентной смеси имеет место система уравнений диффузии

$$\frac{\partial}{\partial t} q(t, r, z) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{\text{intra}} \frac{\partial}{\partial r} q \right), \quad r \in (0, R), \quad t \in (0, T). \quad (9)$$

Начальные условия составляют

$$q(t, r, z)|_{t=0} = 0, \quad r \in (0, R), \quad z \in \Omega. \quad (10)$$

Краевые условия относительно пространственной переменной r

$$D_{\text{intra}} \frac{\partial}{\partial r} q(t, r, z) \Big|_{r=0} = 0, \quad t \in (0, T), \quad (11)$$

$$q(t, r, z) \Big|_{r=R} = k \cdot f, \quad z \in \Omega, \quad t \in (0, T),$$

второе равенство выражает условие равновесия; k, f — известны.

$$\text{Здесь } q = \begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \end{bmatrix}, \quad D_{\text{intra}} = \begin{bmatrix} D_{\text{intra}_{11}} & D_{\text{intra}_{12}} \\ D_{\text{intra}_{21}} & D_{\text{intra}_{22}} \end{bmatrix}, \quad k = \begin{bmatrix} k_1 & 0 \\ 0 & k_2 \end{bmatrix}.$$

Решение прямой задачи. Для решения задачи (9)–(11), получаемого аналитически с помощью операционного исчисления Хевисайда в изображении по Лапласу [28] для функций $q_{i_k}^*(p, r, z) \equiv L[q_i] = \int_0^\infty q_i(t, r, z) e^{-pt} dt$, $i = 1, 2$, имеем

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \begin{bmatrix} D_{\text{intra}_{11}} & D_{\text{intra}_{12}} \\ D_{\text{intra}_{21}} & D_{\text{intra}_{22}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_1^*(p, r, z) \\ q_2^*(p, r, z) \end{bmatrix} - p \begin{bmatrix} q_1^* \\ q_2^* \end{bmatrix} = 0 \quad (12)$$

с краевыми условиями

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} D_{\text{intra}_{11}} & D_{\text{intra}_{12}} \\ D_{\text{intra}_{21}} & D_{\text{intra}_{22}} \end{bmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \begin{bmatrix} q_1^*(p, r, z) \\ q_2^*(p, r, z) \end{bmatrix} \Big|_{r=0} &= 0, \\ \begin{bmatrix} q_1^*(p, r, z) \\ q_2^*(p, r, z) \end{bmatrix} \Big|_{r=R} &= \begin{bmatrix} k_1 \cdot f_1^* \\ k_2 \cdot f_2^* \end{bmatrix}, \quad z \in \Omega. \end{aligned} \quad (13)$$

Используя в краевой задаче (12), (13) замену переменных $q_i = R \cdot r^{-1} Q_i$, $i=1,2$, получаем задачу

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} D_{\text{intra}_{11}} \frac{d^2}{dr^2} - p & D_{\text{intra}_{12}} \\ D_{\text{intra}_{21}} & D_{\text{intra}_{22}} \frac{d^2}{dr^2} - p \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Q_1^* \\ Q_2^* \end{bmatrix} &= 0, \\ D_{\text{intra}_{s1}} \left[\frac{1}{r^2} \left(r \frac{dQ_1^*}{dr} - Q_1^* \right) \right] \Big|_{r=0} - D_{\text{intra}_{s2}} \left[\frac{1}{r^2} \left(r \frac{dQ_2^*}{dr} - Q_2^* \right) \right] \Big|_{r=0} &= 0, \\ \begin{bmatrix} Q_1^*(p, r, z) \\ Q_2^*(p, r, z) \end{bmatrix} \Big|_{r=R} &= \begin{bmatrix} k_1 \cdot f_1^* \\ k_2 \cdot f_2^* \end{bmatrix}, \quad z \in \Omega. \end{aligned} \quad (14)$$

Можно показать, что при условии $D_{\text{intra}_{11}} D_{\text{intra}_{22}} - D_{\text{intra}_{12}} D_{\text{intra}_{21}} > 0$ система (14) является строго параболической по Петровскому [29].

После приведения системы (14) к диагональному виду и получения дифференциального уравнения четвертого порядка

$$\begin{aligned} (D_{\text{intra}_{11}} D_{\text{intra}_{22}} - D_{\text{intra}_{12}} D_{\text{intra}_{21}}) \frac{d^4 v^*}{dr^4} - \\ - (D_{\text{intra}_{11}} + D_{\text{intra}_{22}}) p \frac{d^2 v^*}{dr^2} + p^2 v^* = 0, \end{aligned} \quad (15)$$

общим решением которого есть функция

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

находим общее решение системы (14) в виде

$$\begin{aligned} Q_i^*(p, r) = (D_{\text{intra}_{2s}} - D_{\text{intra}_{1s}}) \frac{d^2 v^*}{dr^2} - p v^* = p (E_{i1}^{\text{intra}} [C_1 \text{ch } \omega_1 \sqrt{pr} + C_2 \text{sh } \omega_1 \sqrt{pr}] + \\ + E_{i2}^{\text{intra}} [C_3 \text{ch } \omega_2 \sqrt{pr} + C_4 \text{sh } \omega_2 \sqrt{pr}]), \quad i = \begin{cases} 1, & s=2, \\ 2, & s=1. \end{cases} \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь $E_{ij}^{\text{intra}} = (D_{\text{intra}_{2s}} - D_{\text{intra}_{1s}}) \omega_j^2 - 1$, $i = \begin{cases} 1, & s=2, \\ 2, & s=1, \end{cases}$ $j=1,2$, $\omega_{1,2} = \beta_{1,2} / \sqrt{p}$, где

$$\beta_{1,2} = \pm \sqrt{\frac{(D_{\text{intra}_{11}} + D_{\text{intra}_{22}}) \pm [(D_{\text{intra}_{11}} - D_{\text{intra}_{22}})^2 + 4D_{\text{intra}_{12}} D_{\text{intra}_{21}}]^{1/2}}{2(D_{\text{intra}_{11}} D_{\text{intra}_{22}} - D_{\text{intra}_{12}} D_{\text{intra}_{21}})}} \sqrt{p}}$$

являются корнями характеристического уравнения,

$$(D_{\text{intra}_{11}} D_{\text{intra}_{22}} - D_{\text{intra}_{12}} D_{\text{intra}_{21}}) \beta^4 - (D_{\text{intra}_{11}} + D_{\text{intra}_{22}}) p \beta^2 + p^2 = 0. \quad (17)$$

Условия на границе $r=0$ (15) порождают алгебраическую систему уравнений

$$\begin{aligned} & B_{11}^{\text{intra}} \cdot C_1 + B_{12}^{\text{intra}} \cdot C_3 \equiv \\ \equiv & (D_{\text{intra}_{11}} E_{11}^{\text{intra}} + D_{\text{intra}_{12}} E_{21}^{\text{intra}})C_1 + (D_{\text{intra}_{11}} E_{12}^{\text{intra}} + D_{\text{intra}_{12}} E_{22}^{\text{intra}})C_2 = 0, \\ & B_{21}^{\text{intra}} \cdot C_1 + B_{22}^{\text{intra}} \cdot C_3 \equiv \\ \equiv & (D_{\text{intra}_{21}} E_{11}^{\text{intra}} + D_{\text{intra}_{22}} E_{21}^{\text{intra}})C_1 + (D_{\text{intra}_{21}} E_{12}^{\text{intra}} + D_{\text{intra}_{22}} E_{22}^{\text{intra}})C_2 = 0, \end{aligned} \quad (19)$$

где $B_{ij}^{\text{intra}} = D_{\text{intra}_{i1}} \cdot E_{1j}^{\text{intra}} + D_{\text{intra}_{i2}} \cdot E_{2j}^{\text{intra}}$.

Лемма 1 (об условии разрешимости системы (19) и определении коэффициентов C_1, C_3 решения краевой задачи (14), (15)). Система (19) имеет единственное решение, его составляющими являются $C_1 = C_3 = 0$.

Доказательство. Установим условие разрешимости системы (19), найдя ее определитель

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

или из представления E_{ij}^{intra} получим

$$\begin{aligned} \Delta &= (D_{\text{intra}_{11}} E_{11}^{\text{intra}} - D_{\text{intra}_{12}} E_{21}^{\text{intra}})[(D_{\text{intra}_{22}} - D_{\text{intra}_{12}}]\omega_1^2 - 1)([D_{\text{intra}_{11}} - D_{\text{intra}_{21}}] \times \\ &\times \omega_2^2 - 1) - ([D_{\text{intra}_{22}} - D_{\text{intra}_{12}}]\omega_2^2 - 1)([D_{\text{intra}_{11}} - D_{\text{intra}_{21}}]\omega_1^2 - 1). \end{aligned} \quad (20)$$

Подставив в (20) значения $\omega_{1,2}$ и соответственно значения корней $\beta_{1,2}$ характеристического уравнения (16), после преобразований получим

$$\begin{aligned} \Delta &= ((D_{\text{intra}_{11}} - D_{\text{intra}_{22}}) + (D_{\text{intra}_{12}} - D_{\text{intra}_{21}}))(D_{\text{intra}_{11}} - D_{\text{intra}_{22}})^2 + \\ &+ 4D_{\text{intra}_{12}} D_{\text{intra}_{21}}]^{-1} \neq 0. \end{aligned} \quad (21)$$

Следовательно, система (19) имеет только единственное решение, где $C_1 = C_3 = 0$, что и требовалось доказать.

В результате структура решения краевой задачи (14), (15) принимает вид

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

Условия на границе $r=R$ для определения неизвестных констант интегрирования C_2, C_4 дают алгебраическую систему уравнений

$$\begin{cases} (E_{11}^{\text{intra}} \text{sh } \omega_1 \sqrt{pR})C_2 + (E_{12}^{\text{intra}} \text{sh } \omega_2 \sqrt{pR})C_4 = \frac{k_1}{p} f_1^*(p, z), \\ (E_{21}^{\text{intra}} \text{sh } \omega_1 \sqrt{pR})C_2 + (E_{22}^{\text{intra}} \text{sh } \omega_2 \sqrt{pR})C_4 = \frac{k_2}{p} f_2^*(p, z). \end{cases} \quad (23)$$

В результате однозначного решения алгебраической системы (23) (определитель отличный от нуля) и подстановки вычисленных значений C_2, C_4 в равенства (22) получаем единственное решение краевой задачи (14), (15)

$$\begin{aligned}
 Q_1^*(p, r, z) &= \left[\frac{E_{11}^{\text{intra}} E_{22}^{\text{intra}}}{\Delta} \frac{\text{sh } \omega_1 \sqrt{pr}}{\text{sh } \omega_1 \sqrt{pR}} - \frac{E_{12}^{\text{intra}} E_{21}^{\text{intra}}}{\Delta} \frac{\text{sh } \omega_2 \sqrt{pr}}{\text{sh } \omega_2 \sqrt{pR}} \right] k_1 f_1^* - \\
 &\quad - \frac{E_{11}^{\text{intra}} E_{22}^{\text{intra}}}{\Delta} \left[\frac{\text{sh } \omega_1 \sqrt{pr}}{\text{sh } \omega_1 \sqrt{pR}} - \frac{\text{sh } \omega_2 \sqrt{pr}}{\text{sh } \omega_2 \sqrt{pR}} \right] k_2 f_2^*, \\
 Q_2^*(p, r, z) &= \frac{E_{21}^{\text{intra}} E_{22}^{\text{intra}}}{\Delta} \left[\frac{\text{sh } \omega_1 \sqrt{pr}}{\text{sh } \omega_1 \sqrt{pR}} - \frac{\text{sh } \omega_2 \sqrt{pr}}{\text{sh } \omega_2 \sqrt{pR}} \right] k_1 f_1^* - \\
 &\quad - \left[\frac{E_{12}^{\text{intra}} E_{21}^{\text{intra}}}{\Delta} \frac{\text{sh } \omega_1 \sqrt{pr}}{\text{sh } \omega_1 \sqrt{pR}} - \frac{E_{11}^{\text{intra}} E_{22}^{\text{intra}}}{\Delta} \frac{\text{sh } \omega_2 \sqrt{pr}}{\text{sh } \omega_2 \sqrt{pR}} \right] k_2 f_2^*.
 \end{aligned} \tag{24}$$

Переход к оригиналам. Для выполнения перехода к оригиналам рассмотрим функцию $\Phi_j^*(p, r) = \frac{\text{sh } \omega_j \sqrt{pr}}{\text{sh } \omega_j \sqrt{pR}}$, $j=1, 2$. Согласно определению [28] оригинала функции имеем

$$\begin{aligned}
 \Phi_j(t, r) &\equiv L^{-1} \left[\frac{\text{sh } \omega_j \sqrt{pr}}{\text{sh } \omega_j \sqrt{pR}} \right] = \\
 &= \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma_0 - i \cdot \infty}^{\sigma_0 + i \cdot \infty} \frac{\text{sh } \omega_j \sqrt{pr}}{\text{sh } \omega_j \sqrt{pR}} e^{pt} dp = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma_0 - i \cdot \infty}^{\sigma_0 + i \cdot \infty} \frac{\sin i \sqrt{p\omega_j r}}{\sin i \sqrt{p\omega_j R}} e^{pt} dp.
 \end{aligned}$$

Обозначим $i\sqrt{p} = \lambda$, тогда трансцендентное уравнение $\sin \lambda \omega_j R = 0$ имеет корни $\lambda_{j_n} = \frac{\pi n}{\omega_j R}$, $j=1, 2$, $n=0, \infty$, $n=1, \infty$. Здесь точки $p_{j_n} = -\lambda_{j_n}^2$ являются простыми полюсами для функции Φ_j^* . На основании обобщенной теоремы разложения Хевисайда [19, 28] имеем

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

Согласно формуле (24) получаем

$$\begin{aligned}
 \begin{bmatrix} q_1(t, r, z) \\ q_1(t, r, z) \end{bmatrix} &= \int_0^t \begin{bmatrix} \mathcal{K}_{11}(t-\tau, r) & -\mathcal{K}_{12}(t-\tau, r) \\ \mathcal{K}_{21}(t-\tau, r) & -\mathcal{K}_{22}(t-\tau, r) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} k_1 f_1 \\ k_2 f_2 \end{bmatrix} \frac{R}{r} d\tau, \\
 \mathcal{K}_{11}(t, r) &= \left[\frac{E_{11}^{\text{intra}} E_{22}^{\text{intra}}}{\Delta} \Phi_1(t, r) - \frac{E_{12}^{\text{intra}} E_{21}^{\text{intra}}}{\Delta} \Phi_2(t, r) \right], \\
 \mathcal{K}_{12}(t, r) &= \frac{E_{12}^{\text{intra}} E_{21}^{\text{intra}}}{\Delta} [\Phi_1(t, r) - \Phi_2(t, r)], \\
 \mathcal{K}_{21}(t, r) &= \frac{E_{12}^{\text{intra}} E_{22}^{\text{intra}}}{\Delta} [\Phi_1(t, r) - \Phi_2(t, r)],
 \end{aligned} \tag{25}$$

$$\mathcal{K}_{22}(t, r) = \left[\frac{E_{12}^{\text{intra}} E_{21}^{\text{intra}}}{\Delta} \Phi_1(t, r) - \frac{E_{11}^{\text{intra}} E_{22}^{\text{intra}}}{\Delta} \Phi_2(t, r) \right].$$

После интегрирования с учетом того, что функции $f_j, j=1,2$, не зависят от переменной интегрирования, получаем

$$\begin{aligned} q_1(t, r, z) &= \left(\left[\frac{E_{11}^{\text{intra}} E_{22}^{\text{intra}}}{\Delta} \mathcal{E}_1(t, r) - \frac{E_{12}^{\text{intra}} E_{21}^{\text{intra}}}{\Delta} \mathcal{E}_2(t, r) \right] k_1 f_1 - \right. \\ &\quad \left. - \frac{E_{11}^{\text{intra}} E_{12}^{\text{intra}}}{\Delta} [\mathcal{E}_1(t, r) - \mathcal{E}_2(t, r)] k_2 f_2 \right) \frac{R}{r}, \\ q_2(t, r, z) &= \left(\frac{E_{12}^{\text{intra}} E_{22}^{\text{intra}}}{\Delta} [\mathcal{E}_1(t, r) - \mathcal{E}_2(t, r)] k_1 f_1 - \right. \\ &\quad \left. - \left[\frac{E_{12}^{\text{intra}} E_{21}^{\text{intra}}}{\Delta} \mathcal{E}_1(t, r) - \frac{E_{11}^{\text{intra}} E_{22}^{\text{intra}}}{\Delta} \mathcal{E}_2(t, r) \right] k_2 f_2 \right) \frac{R}{r}, \end{aligned} \quad (26)$$

где $\mathcal{E}_j(t, r) \equiv \int_0^t \Phi_j(t-\tau, r) d\tau = \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{1}{n} \left[1 - e^{-\frac{\pi^2 n^2}{\omega_j^2 R^2} t} \right] \sin\left(\pi n \frac{r}{R}\right), j=1,2.$

В этом случае функционал-невязка имеет вид

$$J(D_{\text{intra}_{\text{sp}}}^n) = \frac{1}{2} \int_0^T \sum_{s=1}^2 (q_s(\tau, R/2, D_{\text{intra}_{\text{sp}_s}}^n) - g_s)^2 d\tau. \quad (27)$$

Постановка начально-краевой задачи для приращений. С учетом приращений коэффициентов диффузии $D_{\text{intra}}^n + \Delta D_{\text{intra}}^n$, где $\Delta D_{\text{intra}}^n = \begin{bmatrix} \Delta D_{\text{intra}_{11}}^n & \Delta D_{\text{intra}_{12}}^n \\ \Delta D_{\text{intra}_{21}}^n & \Delta D_{\text{intra}_{22}}^n \end{bmatrix}$ — матрица приращений, на основании задачи (8)–(11) получим соответствующие приращения θ для концентраций q . Следуя [25], пренебрегая членами второго порядка малости, в фиксированной точке $z \in \Omega$ для приращения θ состояния системы получим следующую начально-краевую задачу:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \theta(t, r, z) &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{\text{intra}}^n \frac{\partial}{\partial r} \theta \right) + \\ &+ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \Delta D_{\text{intra}}^n \frac{\partial}{\partial r} q \right), \quad r \in (0, R), \quad t \in (0, T). \end{aligned} \quad (28)$$

Начальные условия составляют

$$\theta(t, r, z) \Big|_{t=0} = 0, \quad r \in (0, R), \quad z \in \Omega. \quad (29)$$

Краевые условия по переменной r определяются равенствами

$$D_{\text{intra}}^n \frac{\partial}{\partial r} \theta \Big|_{r=0} = -\Delta D_{\text{intra}}^n \frac{\partial}{\partial r} q \Big|_{r=0}, \quad \theta \Big|_{r=R} = 0, \quad t \in (0, T). \quad (30)$$

Для начально-краевой задачи (28)–(30) введем в рассмотрение обобщенное решение.

Определение 1. Обобщенным решением начально-краевой задачи (28)–(30) называется функция $\theta(t, r) \in L^2(0, T; V)$, которая $\forall w(r) \in V_0$ удовлетворяет равенствам

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

$$\theta|_{t=0} = 0, \quad r \in (0, R),$$

$$\theta|_{r=R} = 0, \quad t \in (0, T),$$
(31)

где

$$V = \{v(t, r) : v \in (W_2^1((0, R)))^2, v(t, R) = 0, t \in (0, T)\},$$

$$V_0 = \{v(r) \in (W_2^1((0, R)))^2 : v(R) = 0\},$$

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

Сопряженная задача. Следуя [25, 30], введем в рассмотрение обозначения

$$\pi(u, v) = (\bar{Y}(u) - \bar{Y}(u_n), \bar{Y}(v) - \bar{Y}(u_n))_\rho,$$
(32)

$$L(v) = (\bar{g} - \bar{Y}(u_n), \bar{Y}(v) - \bar{Y}(u_n))_\rho,$$

где $\forall v \in \mathcal{U} = R_+^4$ имеем $\bar{Y}(v) = q(v; t, R/2)$, $u_n \in \mathcal{U}$, $u_n = D_{\text{intra}}^n$, $(\varphi, \psi)_\rho = \int_0^T \varphi \cdot \psi dt$, $\varphi = \{\varphi_i(t)\}_{i=1}^2$, $\psi = \{\psi_i(t)\}_{i=1}^2$, $\varphi \cdot \psi = \sum_{i=1}^2 \varphi_i \psi_i$, $\bar{g} = \{g_s(t)\}_{s=1}^2$.

С учетом (32) $\forall v \in \mathcal{U}$ имеем

$$2J(v) = \pi(v, v) - 2L(v) + \|\bar{g} - \bar{Y}(0)\|_\rho^2.$$
(33)

Пусть $u_n + \lambda \Delta u_n \in \mathcal{U}$. Тогда $\forall \lambda \in (0, 1)$ имеем $u_n + \lambda \Delta u_n \in \mathcal{U}$. С учетом задач (9)–(11), (28)–(30) имеем

$$y(u_n + \lambda \Delta u_n; t, r) \approx (u_n; t, r) + \lambda \theta(t, r),$$
(34)

где $y(u_n; t, r)$, $\theta(t, r)$ — решения задач (9)–(11), (28)–(30) соответственно.

Пренебрегая членами второго порядка малости, с учетом (33), (34) получаем

$$\langle J'_{u_n}, \Delta u_n \rangle = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{J(u_n + \lambda \Delta u_n) - J(u_n)}{\lambda} \approx (\bar{Y}(u_n) - \bar{g}, \bar{Y}(u_{n+1}) - \bar{Y}(u_n))_\rho, \quad (35)$$

где $\bar{Y}(u_{n+1}) = \bar{y}(u_{n+1}; t, R/2) = y(u_n; t, R/2) + \theta(t, R/2)$, J'_{u_n} — градиент функционала $J(u)$ в точке $u = u_n = D_{\text{intra}}^n \in \mathcal{U}$.

Следуя [25], с учетом (35) сопряженная задача примет вид

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 (D_{\text{intra}}^n)^\top \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) = 0, \quad r \in \Omega_d, \quad t \in (0, T),$$

$$[\psi]|_{r=R/2} = 0, \quad t \in (0, T),$$

$$\left[(D_{\text{intra}}^n)^\top \frac{\partial \psi}{\partial r} \right] \Big|_{r=R/2} = -\frac{1}{r^2} (q(u_n; t, R/2) - \bar{g}(t)), \quad t \in (0, T),$$
(36)

$$-(D_{\text{intra}}^n)^T \frac{\partial \psi}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad \psi \Big|_{r=R} = 0, \quad t \in (0, T),$$

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

где $\Omega_d = (0, R/2) \cup (R/2, R)$, $[\varphi] \Big|_{r=R/2} = \varphi(t, R/2+0) - \varphi(t, R/2-0)$, $u_n = D_{\text{intra}}^n$.

Вместо классического решения начально-краевой задачи (36) будем использовать ее обобщенное решение.

Определение 2. Обобщенным решением начально-краевой задачи (36) называется функция $\psi(t, r) \in L^2(0, T; V_d)$, которая $\forall w(r) \in V_{d_0}$ удовлетворяет равенствам

$$-\int_0^T r^2 \frac{\partial \psi}{\partial t} w dt + a(\psi, w) = (q(D_{\text{intra}}^n; t, R/2) - \bar{g}(t))w(R/2), \quad t \in (0, T), \quad (37)$$

$$\psi \Big|_{r=R} = 0, \quad t \in (0, T), \quad \psi(t, r) \Big|_{t=T} = 0, \quad r \in \Omega_d. \quad (38)$$

Выбирая в тождестве (37) вместо функции w разность $\tilde{y}(u_{n+1}; t, r) - y(u_n; t, r)$, пренебрегая членами второго порядка малости, с учетом (35), (31), (38) получаем

$$\langle J'_{u_n}, \Delta D_{\text{intra}}^n \rangle \approx \int_0^T (y(D_{\text{intra}}^n; t, R/2) - \bar{g}(t))(\tilde{y}(D_{\text{intra}}^{n+1}; t, R/2) - y(D_{\text{intra}}^n; t, R/2)) dt =$$

$$= \int_0^T \frac{\partial \theta}{\partial t} \psi dt + \int_0^T a(\theta, \psi) dt = \int_0^T \int_0^R \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \Delta D_{\text{intra}}^n \frac{\partial q}{\partial r} \right) \psi dr dt. \quad (39)$$

Следовательно,

$$J'_{u_n} \approx \tilde{\psi}_n, \quad (40)$$

где $\tilde{\psi}_n = \{\tilde{\psi}_{ij}^n\}_{i,j=1}^2$, $\tilde{\psi}_{ii}^n = \int_0^T \int_0^R \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q_i}{\partial r} \right) \psi_i dr dt$, $i=1, 2$; $\tilde{\psi}_{ij}^n = \int_0^T \int_0^R \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q_j}{\partial r} \right) \psi_i dr dt$

при $i \neq j$, $i, j=1, 2$.

Решение сопряженной задачи. Для решения сопряженной задачи (36) используем аналитические методы. Для этого задачу (36) перепишем в эквивалентном виде

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi(t, r, z) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 (D_{\text{intra}}^n)^T \frac{\partial}{\partial r} \psi \right) =$$

$$= \frac{(q \Big|_{r=R/2} - \bar{g})}{r^2} \cdot \delta(r - R/2), \quad r \in (0, R), \quad z \in \Omega, \quad t \in (0, T), \quad (41)$$

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

$$-(D_{\text{intra}}^n)^T \frac{\partial}{\partial r} \psi \Big|_{r=0} = 0; \quad \psi \Big|_{r=R} = 0, \quad t \in (0, T), \quad z \in \Omega.$$

Отметим, что в отличие от прямой задачи в сопряженной задаче использована транспонированная коэффициентная матрица $D_{\text{intra}}^T = \begin{bmatrix} D_{\text{intra}_{11}} & D_{\text{intra}_{21}} \\ D_{\text{intra}_{12}} & D_{\text{intra}_{22}} \end{bmatrix}$.

Решение сопряженной задачи (41) (как и решение прямой задачи) получаем аналитически с помощью операционного исчисления Хевисайда, предварительно перейдя к новой временной переменной $\tau = T - t$. В изображении по Лапласу [28]

для функций $\psi_{i_k}^*(p, r, z) \equiv L[q_i] = \int_0^\infty \psi_i(\tau, r, z) e^{-p\tau} d\tau$, $i=1, 2$, задача (41) имеет вид

$$p \begin{bmatrix} \psi_1^* \\ \psi_2^* \end{bmatrix} + \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \begin{bmatrix} D_{\text{intra}11} & D_{\text{intra}21} \\ D_{\text{intra}12} & D_{\text{intra}22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_1^*(p, r, z) \\ \psi_2^*(p, r, z) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_1^* \\ g_2^* \end{bmatrix}, \quad (42)$$

где $g = (q|_{r=R/2} - \bar{g}) \cdot \delta(r-R/2)$, с краевыми условиями по r

$$- \begin{bmatrix} D_{\text{intra}11}^n & D_{\text{intra}21}^n \\ D_{\text{intra}12}^n & D_{\text{intra}22}^n \end{bmatrix} \frac{\partial}{\partial r} \begin{bmatrix} \psi_1^*(p, r, z) \\ \psi_2^*(p, r, z) \end{bmatrix} \Big|_{r=0} = 0, \quad \begin{bmatrix} \psi_1^*(p, r, z) \\ \psi_2^*(p, r, z) \end{bmatrix} \Big|_{r=R} = 0, \quad z \in \Omega. \quad (43)$$

Применив к краевой задаче (42), (43) замену $\psi_i = R \cdot r^{-1} \Psi_i$, $i=1,2$, получим задачу

$$\begin{bmatrix} D_{\text{intra}11} \frac{d^2}{dr^2} + p & D_{\text{intra}21} \\ D_{\text{intra}12} & D_{\text{intra}22} \frac{d^2}{dr^2} + p \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Psi_1^* \\ \Psi_2^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_1^* \\ g_2^* \end{bmatrix},$$

$$D_{\text{intra}ss} \left[\frac{1}{r^2} \left(r \frac{d\Psi_i^*}{dr} - \Psi_i^* \right) \right] \Big|_{r=0} - D_{\text{intra}si} \left[\frac{1}{r^2} \left(r \frac{d\Psi_i^*}{dr} - \Psi_i^* \right) \right] \Big|_{r=R} = 0, \quad (44)$$

$$\begin{bmatrix} \Psi_1^*(p, r, z) \\ \Psi_2^*(p, r, z) \end{bmatrix} \Big|_{r=R} = 0, \quad z \in \Omega.$$

После приведения неоднородной системы задачи (44) к диагональному виду, состоящей из дифференциального уравнения четвертого порядка

$$\begin{aligned} & (D_{\text{intra}11} D_{\text{intra}22} - D_{\text{intra}12} D_{\text{intra}21}) \frac{d^4 w^*}{dr^4} + \\ & + (D_{\text{intra}11} + D_{\text{intra}22}) p \frac{d^2 w^*}{dr^2} + p^2 w^* = G_i^*(p, r), \quad i=1,2, \end{aligned} \quad (45)$$

получаем решение

$$\Psi_i^*(p, r) = \mathcal{L}_i^*[w^*(p, r)] = \mathcal{L}_i^* \left[\int_0^R \mathcal{H}^*(p, r, \rho) G_i^*(p, \rho) d\rho \right], \quad (46)$$

где $\mathcal{L}_i^* = (D_{\text{intra}ss} - D_{\text{intra}is}) \frac{\partial^2}{\partial r^2} + p$,

$$G_i^*(p, \rho) = \left(D_{\text{intra}ss} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + p \right) g_i^* - D_{\text{intra}si} \frac{\partial^2}{\partial r^2} g_s^*, \quad i = \overline{1,2}; \quad s = \begin{cases} 2, & i=1, \\ 1, & i=2, \end{cases}$$

$\mathcal{H}^*(p, r, \rho)$ — фундаментальная функция Коши вида [19]

$$\mathcal{H}^*(p, r, \rho) = \begin{cases} \mathcal{H}^{-*} \equiv C_2^1 \text{sh } \omega_1 \sqrt{pr} + C_4^1 \sin \omega_2 \sqrt{pr}, & 0 < r < \rho < R, \\ \mathcal{H}^{+*} \equiv C_1^2 \text{ch } \omega_1 \sqrt{pr} + C_2^2 \text{sh } \omega_1 \sqrt{pr} + \\ + C_3^2 \cos \omega_2 \sqrt{pr} + C_4^2 \sin \omega_2 \sqrt{pr}, & 0 < \rho < r < R. \end{cases} \quad (47)$$

Здесь неизвестные коэффициенты C_k^s , $k = \overline{1,4}$, $s = \overline{1,2}$, определяются из условий, учитывающих характер поведения функции Коши внутри области

$$\begin{aligned} & \mathcal{H}^*(p, r, \rho) \Big|_{r=\rho-0} - \mathcal{H}^*(p, r, \rho) \Big|_{r=\rho+0} = 0, \\ & \frac{\partial}{\partial r} \mathcal{H}^*(p, r, \rho) \Big|_{r=\rho-0} - \frac{\partial}{\partial r} \mathcal{H}^*(p, r, \rho) \Big|_{r=\rho+0} = 0, \\ & \frac{\partial^2}{\partial r^2} \mathcal{H}^*(p, r, \rho) \Big|_{r=\rho-0} - \frac{\partial^2}{\partial r^2} \mathcal{H}^*(p, r, \rho) \Big|_{r=\rho+0} = 0, \end{aligned} \quad (48)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} \mathcal{H}^*(p, r, \rho) \Big|_{r=\rho-0} - \frac{\partial^3}{\partial r^4} \mathcal{H}^*(p, r, \rho) \Big|_{r=\rho+0} = 1,$$

и на границах области [19]

$$D_{\text{intra},1} \left[\frac{1}{r^2} \left(r \frac{d}{dr} - 1 \right) \mathcal{H}^* \right]_{r=0} = 0, \quad \mathcal{H}^* \Big|_{r=R} = 0, \quad \frac{\partial^2}{\partial r^2} \mathcal{H}^* \Big|_{r=R} = 0, \quad r \in (0, R), \quad z \in \Omega. \quad (49)$$

Подставляя выражение (47) в первое краевое условие, получаем $C_1^1 = 0$, $C_3^1 = 0$. Из четырех условий (48), решая систему уравнений четвертого порядка, получаем

$$C_1^2 = -\frac{1}{\omega_1(\omega_1^2 + \omega_2^2)p^{3/2}} \text{sh}(\omega_1 \sqrt{p\rho}), \quad C_3^2 = -\frac{1}{\omega_2(\omega_1^2 - \omega_2^2)p^{3/2}} \sin(\omega_2 \sqrt{p\rho}), \quad (50)$$

$$(C_2^2 - C_2^1) = \frac{1}{\omega_1(\omega_1^2 - \omega_2^2)p^{3/2}} \text{ch}(\omega_1 \sqrt{p\rho}), \quad (51)$$

$$(C_4^2 - C_4^1) = -\frac{1}{\omega_2(\omega_1^2 + \omega_2^2)p^{3/2}} \cos(\omega_2 \sqrt{p\rho}).$$

Вторые краевые условия (49) (при $r = R$) с учетом (50) дают возможность определить C_2^2, C_4^2 :

$$\text{sh}(\omega_1 \sqrt{pR}) C_2^2 + \sin(\omega_2 \sqrt{pR}) C_4^2 = \frac{1}{p^{3/2}} \sum_{k=1}^2 \frac{1}{\omega_k(\omega_1^2 - (-1)^{k-1} \omega_2^2)} M_k^*, \quad (52)$$

$$\omega_1^2 \sin(\omega_1 \sqrt{pR}) C_2^2 + \omega_2^2 \sin(\omega_2 \sqrt{pR}) C_4^2 = \frac{1}{p^{3/2}} \sum_{k=1}^2 \frac{\omega_k^2 (-1)^{k-1}}{\omega_k(\omega_1^2 - (-1)^{k-1} \omega_2^2)} M_k^*,$$

$$\text{где } M_k^* = \begin{cases} \text{sh}(\omega_1 \sqrt{p\rho}) \text{ch}(\omega_1 \sqrt{pR}), & k=1, \\ \sin(\omega_2 \sqrt{p\rho}) \cos(\omega_2 \sqrt{pR}), & k=2. \end{cases}$$

Соответственно получим

$$C_2^2 = \frac{1}{\sqrt{p}} \sum_{k=1}^2 \frac{(-1)^{k-1} (1 - (-1)^{k-1} \omega_k^2)}{\omega_k(\omega_1^2 - (-1)^{k-1} \omega_2^2)} \frac{\text{sh}(\omega_1 \sqrt{p\rho}) \text{ch}(\omega_1 \sqrt{pR})}{\text{sh}(\omega_1 \sqrt{pR})}, \quad (53)$$

$$C_4^2 = -\frac{1}{\sqrt{p}} \sum_{k=1}^2 \frac{(-1)^{k-1} (1 - (-1)^{k-1} \omega_k^2)}{\omega_k(\omega_1^2 - (-1)^{k-1} \omega_2^2)} \frac{\sin(\omega_2 \sqrt{p\rho}) \cos(\omega_2 \sqrt{pR})}{\sin(\omega_2 \sqrt{pR})}.$$

В результате однозначного решения системы (52) и подстановки вычисленных согласно (53) постоянных C_2^2, C_4^2 и соответственно C_1^2, C_3^2 в (47) в силу симметрии функции Коши получим

$$\mathcal{H}^*(p, r, \rho) = \frac{1}{p\sqrt{p}} \begin{cases} \mathcal{H}^{-*} \equiv \varphi_{11} \frac{\text{sh}(\omega_1 \sqrt{p}(R-r)) \text{sh}(\omega_1 \sqrt{p\rho})}{\text{sh}(\omega_1 \sqrt{pR})} + \\ + \varphi_{12} \frac{\sin(\omega_2 \sqrt{p}(R-r)) \sin(\omega_2 \sqrt{p\rho})}{\sin(\omega_2 \sqrt{pR})}, & 0 < r < \rho < R, \\ \mathcal{H}^{+*} \equiv \varphi_{21} \frac{\text{sh}(\omega_1 \sqrt{p}(R-\rho)) \text{sh}(\omega_1 \sqrt{p}r)}{\text{sh}(\omega_1 \sqrt{pR})} + \\ + \varphi_{22} \frac{\sin(\omega_2 \sqrt{p}(R-\rho)) \sin(\omega_2 \sqrt{p}r)}{\sin(\omega_2 \sqrt{pR})}, & 0 < \rho < r < R, \end{cases} \quad (54)$$

где $\varphi_{ks} = \frac{(-1)^{k-1}(1-(-1)^{s-1}\omega_k^2)}{\omega_k(\omega_1^2-(-1)^{k-1}\omega_2^2)}$, $k=1,2$, $s = \begin{cases} 1, & k=2, \\ 2, & k=1. \end{cases}$

Составляющие $\frac{\text{sh}(\omega_1\sqrt{p}(R-\rho))\text{sh}(\omega_1\sqrt{pr})}{\text{sh}(\omega_1\sqrt{pR})}$, $\frac{\sin(\omega_2\sqrt{p}(R-\rho))\sin(\omega_2\sqrt{pr})}{\sin(\omega_2\sqrt{pR})}$

функции Коши $\mathcal{H}^*(p, r, \rho)$ (54) удовлетворяют условиям существования оригиналов по Лапласу. Следовательно, можно осуществить переход к оригиналу по переменной p [28]:

$$\mathcal{H}(\tau, r, \rho) \equiv L^{-1}[\mathcal{H}^*(p, r, \rho)] = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma_0-i\cdot\infty}^{\sigma_0+i\cdot\infty} \mathcal{H}^*(p, r, \rho) e^{p\tau} dp. \quad (55)$$

К первому составляющему функции Коши можно применить обобщенную теорему разложения Хевисайда [28]. Оригинал второго составляющего определяется выражением [33]: $L^{-1}\left[\frac{\sin(\omega_2\sqrt{p}(R-\rho))\sin(\omega_2\sqrt{pr})}{p\cdot\sin(\omega_2\sqrt{pR})\sqrt{p}}\right] = \omega_2 \frac{(R-\rho)r}{R}$.

После некоторых преобразований получим полное выражение оригинала функции Коши

$$\mathcal{H}(\tau, r, \rho) = \begin{cases} \varphi_{11} \frac{2\omega_1 R}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} e^{-\lambda_{k_n}^2 \tau} \sin\left(n\pi \frac{R-r}{R}\right) \sin\left(n\pi \frac{\rho}{R}\right) + \\ + \varphi_{12} \frac{\omega_2 (R-r)\rho}{R}, & 0 < r < \rho < R, \\ \varphi_{21} \frac{2\omega_1 R}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n^2} e^{-\lambda_{k_n}^2 \tau} \sin\left(n\pi \frac{R-\rho}{R}\right) \sin\left(n\pi \frac{r}{R}\right) + \\ + \varphi_{22} \frac{\omega_2 (R-\rho)r}{R}, & 0 < \rho < r < R. \end{cases} \quad (56)$$

Соответственно решение сопряженной задачи будет иметь вид

$$\psi_i(t, r) = \frac{R}{r} \Psi_i(t, r) = \frac{R}{r} \left[\int_0^r \mathcal{H}^+(T-t, r, \rho) G_i(\rho) d\rho + \int_r^R \mathcal{H}^-(T-t, r, \rho) G_i(\rho) d\rho \right], \quad i=1,2. \quad (57)$$

В данной задаче $E_{ij}^{\text{intra}} = (D_{\text{intra}_{s2}} - D_{\text{intra}_{s1}})\omega_j^2 - 1$, $i = \begin{cases} 1, & s=2, \\ 2, & s=1, \end{cases} j=1,2$,

$\omega_{1,2} = \beta_{1,2} / \sqrt{p}$, где

$$\beta_{1,2} = \pm i \sqrt{\frac{-(D_{\text{intra}_{11}} + D_{\text{intra}_{22}}) \pm [(D_{\text{intra}_{11}} - D_{\text{intra}_{22}})^2 + 4D_{\text{intra}_{12}}D_{\text{intra}_{21}}]^{1/2}}{2(D_{\text{intra}_{11}}D_{\text{intra}_{22}} - D_{\text{intra}_{12}}D_{\text{intra}_{21}})}} \sqrt{p}}$$

являются корнями характеристического уравнения (45).

АЛГОРИТМ РЕАЛИЗАЦИИ ГРАДИЕНТНОГО МЕТОДА ИДЕНТИФИКАЦИИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВНУТРИЧАСТИЧНОЙ ДИФФУЗИИ СИСТЕМЫ КОМПЕТИТИВНОГО ПЕРЕНОСА

Опишем общую процедуру реализации градиентного метода идентификации коэффициентов внутричастичной диффузии системы для intraparticle space ($D_{\text{intra}_{sp}}$, $s, p=1,2$), являющейся определяющей и оказывающей лимитирующее воздействие

на общий перенос в системе. Матрица состояния системы $M_s(t_k, z_i, D_{\text{intra_sp}}^\theta)$ соответствует суммарному накоплению массы j -го компонента в слоях нанопористых частиц для interparticle space и intraparticle space (рис. 2) [9].

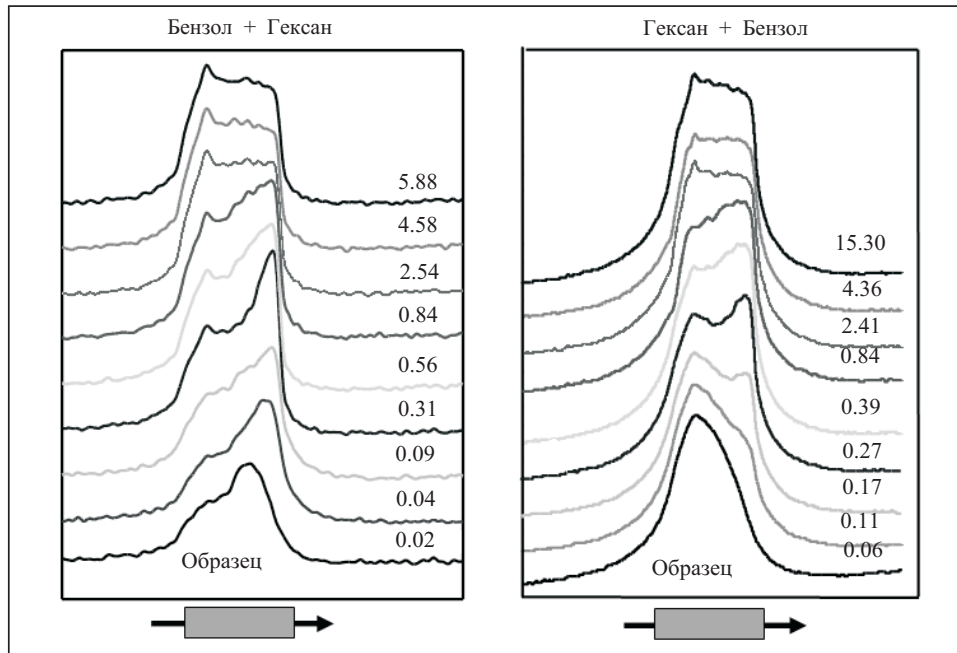


Рис. 2. Экспериментальные данные исследований конкурентного массопереноса в неоднородной нанопористой каталитической среде

Для идентификации этого распределения (вектора) $D_{\text{intra_sp}}$ используется один из градиентных методов. Математическое обоснование применения таких методов к задачам параметрической идентификации мультикомпонентных распределенных систем представлено в [25, 31]. Исходя из специфики задачи, наиболее применим метод минимальных ошибок. С учетом этого для определения $(\theta+1)$ -го приближения коэффициента диффузии в intraparticle space $D_{\text{intra_sp}}$ применим следующую градиент-процедуру идентификации, определенную в матричном виде:

$$D_{\text{intra}}^{\theta+1} = D_{\text{intra}}^\theta - \frac{\nabla J(D_{\text{intra_sp}}^\theta) \cdot \|e^\theta\|^2}{\|\nabla J(D_{\text{intra_sp}}^\theta)\|^2}. \quad (58)$$

Общая схема алгоритма идентификации коэффициентов внутричастичной диффузии $D_{\text{intra_sp},m}$, $m=1, n+1$, $s, p=1, 2$, показана на рис. 3.

Численное моделирование и идентификация кинетических параметров системы. Выполняемый здесь процесс идентификации заключается в определении составляющих коэффициентов диффузии $D_{\text{intra}_{12},m}$ в микропорах частиц с использованием значений ранее идентифицированных компонентов матрицы коэффициентов диффузии $D_{\text{inter}_{11},m}$ и $D_{\text{intra}_{11},m}$, полученных в процессе монодиффузии бензола [11]. Используя в качестве экспериментальных данных кривые адсорбции двухкомпонентной смеси (бензола и гексана) в неоднородных пористых цеолитных катализаторах (рис. 4) [9, 10] описанного выше градиентного метода, осуществлена процедура идентификации коэффициента диффузии $D_{\text{intra}_{12},m}$ (как решение задачи (8)–(11)), определяющего влияние взаимодиффузии (компонента 1 диффузии (бензола) в присутствии компонента 2 (гексана)) в частицах.

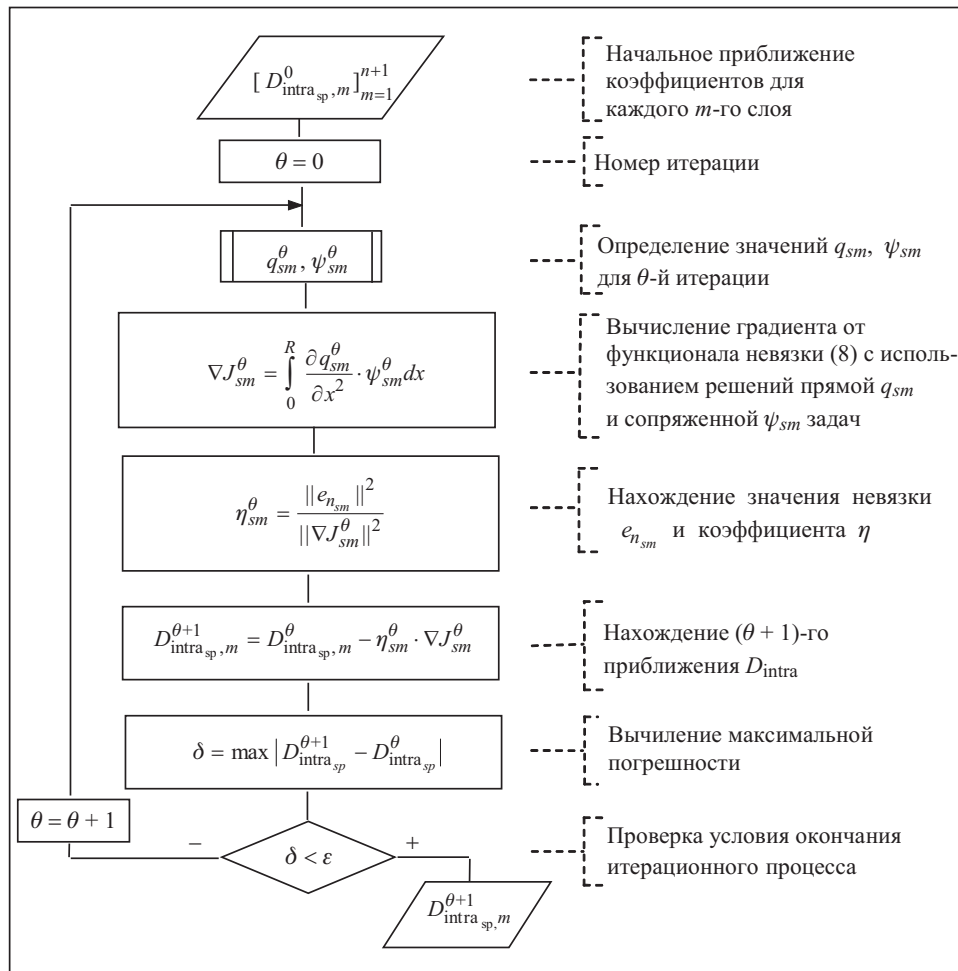


Рис. 3. Общая схема алгоритма идентификации коэффициентов внутричастичной диффузии

Элементами матрицы экспериментальных данных $[M_{\text{exp}_{k_i}}]_{k=1, N}^{i=1, M}$ являются значения распределения общей (суммарной) поглощенной массы вдоль координаты z для разных временных отрезков протекания процесса двухкомпонентной конкурентной диффузии.

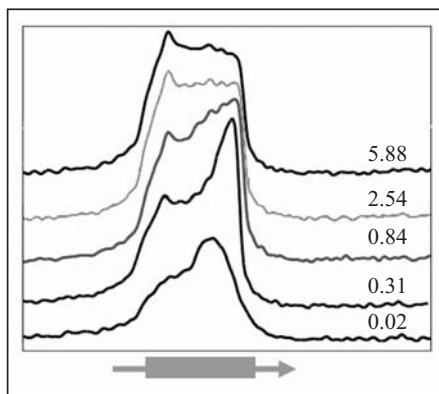


Рис. 4. Экспериментальные кривые суммарной поглощенной массы двухкомпонентной конкурентной диффузии, используемые для идентификации кинетических параметров

Полученные здесь результаты проведенной идентификации кинетики внутричастичной конкурентной диффузии с использованием описанной выше методики идентификации представлены на рис. 5–7 по координате толщины слоя нанопористой среды z для различных временных срезов $\tau = 0.02$ час (72 с), $\tau = 0.31$ час (1116 с), $\tau = 0.84$ час (3024 с) и $\tau = 2.54$ час (9144 с), $\tau = 5.88$ час (21170 с) согласно программы проведенных физических экспериментов. Принятые остальные параметры составляющие $l = 0.1 m$, $R = 0.001 m$, $\epsilon = 0.8$. Для всех

рассматриваемых временных срезов на графиках (рис. 5, а–7, а)) представлены численные результаты решения обратной задачи — идентифицированные распределения конкуритивных составляющих $D_{\text{intra}_{12}}$ матриц коэффициентов диффузии D_{intra} для intraparticle space. Как упоминалось выше, конкуритивные составляющие $D_{\text{intra}_{12}}$ определяют влияние диффузии первого компонента в присутствии второго на суммарный перенос. Значения распределений составляющих моносиффузии $D_{\text{intra}_{11}}$ матриц коэффициентов диффузии D_{intra} (диффузия первого компонента без учета остальных) определялись на основании результатов моделирования моносиффузии для неоднородных нанопористых сред, полученных в [10, 11].

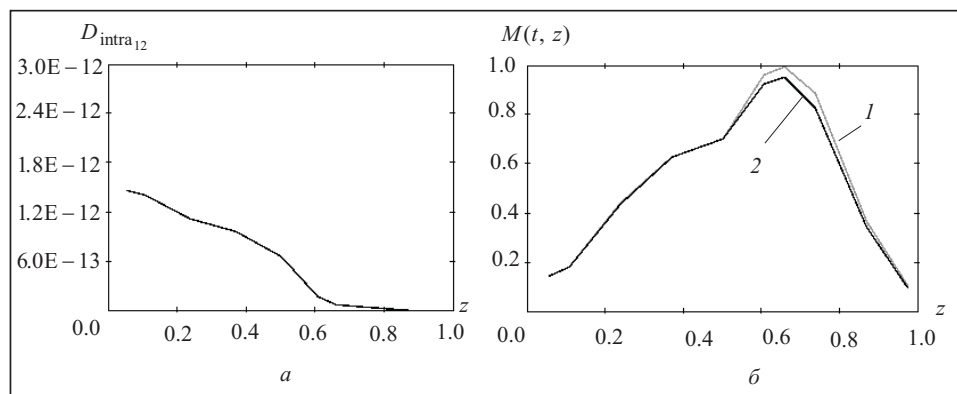


Рис. 5. Кривая изменения коэффициентов диффузии по толщине пластины для времени $\tau = 0.02$: распределение коэффициентов диффузии $D_{\text{intra}_{12}, m}$ в intraparticle space (а); представление экспериментальной (1) и модельной (2) кривых (б)

Анализируя идентифицированные профили конкуритивных составляющих матриц коэффициентов диффузии $D_{\text{intra}_{12}, m}$, $m = 1, n + 1$, вдоль координаты толщины нанопористой области, для всех полученных графиков наблюдаются характерные общие закономерности — некоторые псевдоэкспоненциальные снижения их значений в диапазоне $2 \cdot 10^{-12} \div 4 \cdot 10^{-14} \text{ м} / \text{с}^2$ (с учетом погрешностей вычисления). В то же время полученные в [10, 11] распределения для аналогичных составляющих коэффициентов моносиффузии $D_{\text{intra}_{11}}$ имеют в некоторой степени обратный характер — возрастают вдоль координаты толщины. Такой характер распределений различных кинетических параметров (возрастание $D_{\text{intra}_{11}}$ и снижение $D_{\text{intra}_{12}}$) определяет естественные изгибы концентрационных кривых общего массопереноса (см. рис. 4). Максимальные или пиковые значения показателей общей поглощенной массы соответствуют точкам пересечения соответствующих графиков составляющих коэффициентов диффузии $D_{\text{intra}_{11}}$ и $D_{\text{intra}_{12}}$ и их совместного максимального влияния. Естественно, что для получения более полной картины кинетики подобного переноса необходимо, с одной стороны, более детальные результаты натуральных экспериментов, учитывающие различные пропорции взаимовлияющих компонентов, с другой стороны, расширения множества идентифицируемых параметров, что усложняет процедуру и задачи идентификации. Но даже полученные на этом этапе результаты уже формируют новое видение внутренней кинетики протекания процесса и позволяют по-новому, на более системном уровне, формулировать задачи экспериментальных нанозифических исследований.

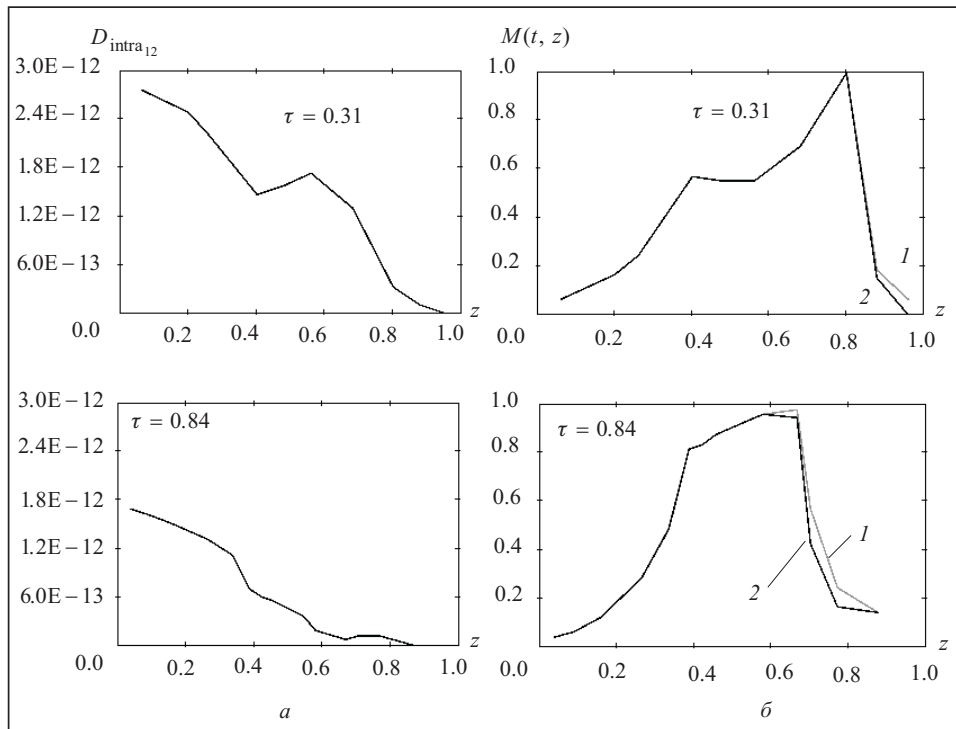


Рис. 6. Кривая изменения коэффициентов диффузии для времени $\tau = 0.31$ и $\tau = 0.84$: распределение коэффициентов диффузии $D_{\text{intra}_{12}, m}$ в intraparticle space (а); представление экспериментальной (1) и модельной (2) кривых (б)

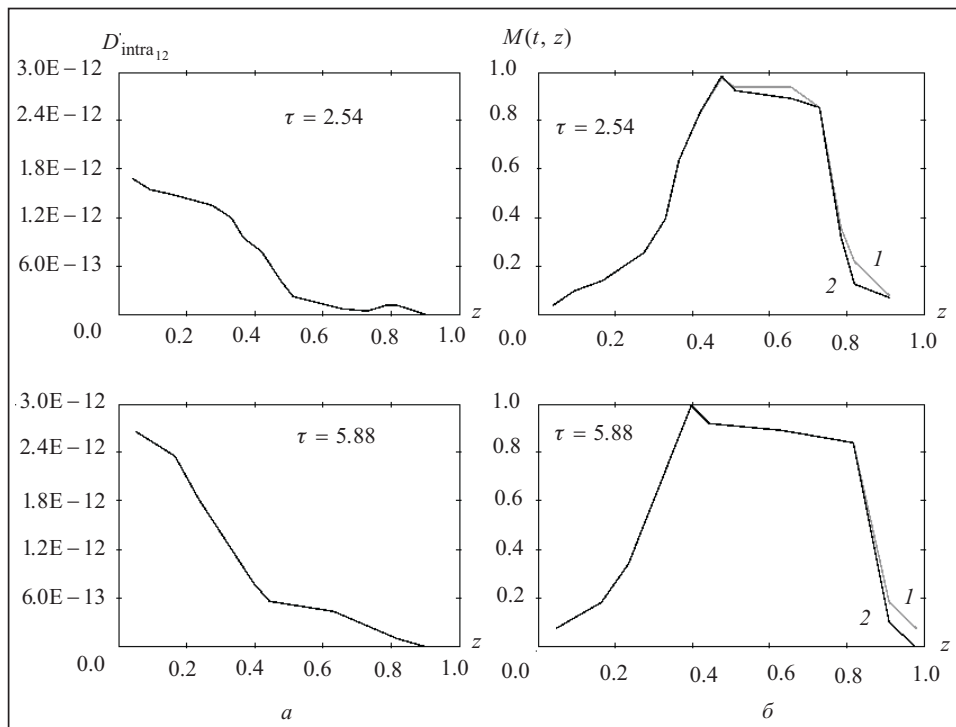


Рис. 7. Кривая изменения идентификации для времени $\tau = 2.54$ и $\tau = 5.88$: распределение коэффициентов диффузии $D_{\text{intra}_{12}, m}$ в intraparticle space (а); сравнение экспериментальной (1) и модельной (2) кривых (б)

Полученные характеристики идентифицированных распределений коэффициентов диффузии в intraparticle space вдоль координаты z (основного направления) неоднородной системы позволяют с достаточной степенью точности моделировать концентрационные поля и интегральные распределения массы в неоднородном каталитическом нанопористом слое. Представленные на рис. 5, 6–7, 6 концентрационные профили (результаты решения прямой задачи (1)–(4)) демонстрируют характер сравнительного анализа модельных кривых (2), построенных в результате численного решения с использованием модифицированной [32] схемы Кранка–Николсона [33] и результатов идентифицированных коэффициентов внутри частичной диффузии (обратная задача) за откликами построенных решений (7) — экспериментальных кривых (1) распределений поглощенной массы в нанопористом слое. Как видно из представленных концентрационных распределений, значения модельных и экспериментальных профилей для всех полученных графиков интегральной массы $M(t, z)$ в достаточной степени согласовываются между собой ввиду полученных решений обратной задачи, т.е. распределений коэффициентов диффузии $D_{\text{intra}_{12,m}}$. Некоторые участки модельных кривых практически полностью совпадают с экспериментальными. Максимальная величина относительной погрешности для всех показанных распределений не превышает 5 %. Такой подход обеспечивает достаточно высокую степень адекватности математических моделей и методик идентификации параметров исследуемых неоднородных распределенных систем многокомпонентного переноса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Решена задача коэффициентной параметрической идентификации систем конкурентивной диффузии для неоднородной каталитической нанопористой среды. Выполнены и обоснованы постановки прямой и сопряженной краевых задач идентификации, найдены их решения и разработан алгоритм градиент-процедуры идентификации параметров внутренней кинетики. Получены численные распределения значений коэффициентов конкурентивной диффузии для внутри-частичного переноса вдоль координаты толщины среды (главного направления переноса) для различных временных срезов. По результатам идентификации выполнена проверка моделей на адекватность. Проведено численное моделирование и анализ концентрационных и градиентных полей массопереноса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kärger J., Ruthven D. Diffusion and adsorption in porous solids // Handbook of Porous Solids / Eds. by F. Schuth, K.W. Sing, J. Weitkamp. — Weinheim: Wiley-VCH, 2002. — P. 2089–2173.
2. Kärger J., Ruthven D. Diffusion in zeolites and other microporous solids. — New York: John Wiley & Sons, 1992. — 605 p.
3. Chen N.Y., Degnan T.F., Smith M.C. Molecular transport and reaction in zeolites: design and application of shape selective catalysis. — New York: Wiley, 1994. — 188 p.
4. Ruthven D. Principles of adsorption and adsorption processes. — New York: Wiley-Interscience, 1984. — 464 p.
5. N'Gokoli-Kekele P., Springuel-Huet M.-A., Fraissard J. An analytical study of molecular transport in a zeolite crystallite bed // Adsorption. — 2002. — 8, N 3. — P. 35–44.
6. Kärger J., Grinberg F., Heitjans P. Diffusion fundamentals. — Leipzig: Leipziger Univ., 2005. — 615 p.
7. Edward L. Cussler. Diffusion — mass transfer in fluid systems. — Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2008. — 656 p.
8. Mehrer H. Diffusion in solids. — Berlin; Heidelberg; New York: Springer, 2007. — 650 p.
9. Study of molecular transport in beds of zeolite crystallites: semi-quantitative modeling of ^{129}Xe NMR experiments / F.D. Magalhães, R.L. Laurence, W.C. Conner et al. // J. Phys. Chem. B. — 1997. — 101. — P. 2277–2284.

10. Petryk M., Leclerc S., Canet D., Fraissard J. Mathematical modeling and visualization of gas transport in a zeolite bed using a slice selection procedure // *Diffus. Fundam.* — 2007. — 4. — P. 11.1–11.23.
11. Petryk M., Fraissard J., Leclerc S., Canet D. Modeling of gas transport in a microporous solid using a slice selection procedure: Application to the diffusion of benzene in ZSM5 // *Catalysis Today.* — 2008 — 139, N 3. — P. 234–240.
12. Петрик М.Р., Фрессард Ж. Математическое моделирование нелинейной конкуритивной двухкомпонентной диффузии в среде нанопористых частиц // *Проблемы управления и информатики.* — 2009. — № 2. — С. 47–64.
13. Сергиенко И.В., Дейнека В.С. Идентификация градиентными методами параметров задач диффузии двухкомпонентных веществ в нанопористых средах // *Доп. НАН України.* — 2010. — № 2. — С. 42–49.
14. Петрик М.Р., Фрессард Ж., Михалик Д.М. Моделирование и анализ концентрационных полей нелинейной конкуритивной двухкомпонентной диффузии в среде нанопористых частиц // *Проблемы управления и информатики.* — 2009. — № 4. — С. 73–82.
15. Петрик М.Р., Фрессард Ж. Математическое моделирование и визуализация системы многоуровневого массопереноса в неоднородных каталитических средах нанопористых частиц // *Там же.* — 2008. — № 5. — С. 63–72.
16. Петрик М.Р. Математическое моделирование массопереноса в симметрических неоднородных и нанопористых средах с системой n -интерфейсных взаимодействий // *Кибернетика и системный анализ.* — 2007. — № 1. — С. 114–134.
17. Petryk M., Vorobiev E. Liquid flowing from porous particles during the pressing of biological materials // *Computer and Chem. Eng.* — 2007. — 31. — P. 1336–1345.
18. Petryk M., Shabliy O., Leniyk M., Vasylyuk P. Mathematical modeling and research for diffusion process in multilayer and nanoporous media // *Fluid Transport in Nanoporous Materials* / Eds. by W.C. Conner, J. Fraissard. NATO Sci. Series. Series II. Mathematics, Physics and Chemistry. Springer Publ. (Netherlands, Amsterdam). — 2006. — 219. — P. 685–655.
19. Ленюк М.П., Петрик М.Р. Интегральні перетворення Фур'є, Бесселя із спектральним параметром в задачах математичного моделювання масопереносу в неоднорідних середовищах. — Київ: Наук. думка, 2000. — 372 с.
20. Дейнека В.С., Сергиенко И.В. Оптимальное управление неоднородными распределенными системами. — Киев: Наук. думка, 2003. — 506 с.
21. Sergienko I.V., Deineka V.S. Optimal control of distributed systems with conjugation conditions. — New York: Kluwer Academic Publishers, 2005. — 400 p.
22. Дейнека В.С., Сергиенко И.В. Анализ многокомпонентных распределенных систем и оптимальное управление. — Киев: Наук. думка, 2007. — 703 с.
23. Сергиенко И.В., Дейнека В.С. Решение комбинированных обратных задач для параболических многокомпонентных распределенных систем // *Кибернетика и системный анализ.* — 2007. — № 5. — С. 48–71.
24. Дейнека В.С., Вещунова Н.А. Численное решение обратных задач нестационарной теплопроводности для пластины // *Компьютерная математика.* — 2008. — № 2. — С. 32–43.
25. Сергиенко И.В., Дейнека В.С. Системный анализ многокомпонентных распределенных систем. — Киев: Наук. думка, 2009. — 638 с.
26. Сергиенко И.В., Дейнека В.С. Идентификация градиентными методами параметров задач диффузии вещества в нанопористой среде // *Международный научно-технический журнал «Проблемы управления и информатики».* — 2010. — № 6. — С. 5–18.
27. Сергиенко И.В., Скопецкий В.В., Дейнека В.С. Математическое моделирование и исследование процессов в неоднородных средах. — Киев: Наук. думка, 1991. — 432 с.
28. Лаврентьев М.А., Шабат Б.В. Методы теории комплексного переменного. — М.: Наука, 1973. — 736 с.
29. Петровский И.Г. Лекции об уравнениях с частными производными. — М.: Физматгиз, 1961. — 400 с.
30. Лионс Ж.-Л. Оптимальное управление системами, описываемыми уравнениями с частными производными. — М.: Мир, 1972. — 414 с.
31. Алифанов О.М., Артюхин Е.А., Румянцев С.В. Экстремальные методы решения некорректных задач. — М.: Наука, 1988. — 288 с.
32. Дейнека В.С., Евдин Е.А. Модификация схемы Кранка–Николсона для решения уравнений конвективно-диффузионного переноса // *Компьютерная математика.* — 2006. — № 3. — С. 15–26.
33. Диткин В.А., Прудников А.П. Справочник по операционному исчислению. — М.: Высшая. шк., 1965. — 465 с.

Поступила 23.09.2010