УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Олга М. Јакшић

АДСОРПЦИОНО-ДЕСОРПЦИОНИ ПРОЦЕСИ НА ПОВРШИНИ ПЛАЗМОНСКИХ СЕНЗОРА

докторска дисертација

Београд, 2014

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Olga M. Jakšić

ADSORPTION-DESORPTION PROCESSES AT THE SURFACE OF PLASMONIC SENSORS

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2014.

Ментори:

др Љиљана Колар-Анић, редовни професор
Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

др Жељко Чупић, научни саветник
Центар за катализу и хемијско инжењерство
Институт за хемију, технологију и металургију, Универзитет у Београду

Чланови комисије:

др Љиљана Колар-Анић, редовни професор
Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

др Жељко Чупић, научни саветник
Центар за катализу и хемијско инжењерство
Институт за хемију, технологију и металургију, Универзитет у Београду

др Драгомир Станисављев, редовни професор
Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

др Боривој Аднађевић, редовни професор
Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

др Данијела Ранђеловић, научни саветник
Центар за микроелектронске технологије
Институт за хемију, технологију и металургију, Универзитет у Београду

дан, месец, година одбране ___________________

Ова дисертација је рађена у Центру за микроелектронске технологије Института за хемију технологију и металургију у Београду, у оквиру пројекта бр.ТР32008 ("Микро, нано-системи и сензори за примену у електропривреди, процесној индустрији и заштити животне средине") Министарства просвете, науке и технолошког развоја Србије.

Овом приликом желим да се најсрдачније захвалим менторима, проф др Љиљани Колар-Анић, редовној професорки Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду и др Жељку Чупићу, научном саветнику Института за хемију, технологију и металургију у Београду, на свестраној помоћи, подршци, великом ентузијазму и стрпљењу исказаном током нашег заједничког рада, као и др Данијели Ранђеловић, научном саветнику Центра за микроелектронске технологије Института за хемију технологију и металургију у Београду, за сарадњу током израде рада. Захваљујем се свим члановима комисије на преданом прегледу дисертације, драгоценим примедбама, уложеном труду и времену.

Захваљујем се др Дани Васиљевић-Радовић, научном саветнику Института за хемију технологију и металургију у Београду, руководиоцу Центра за микроелектронске технологије на показаном разумевању, обезбеђеним условима за рад и сталној подршци. Захваљујем се колегиницама и колегама Центра:

Мр Ивани Јокић, на сарадњи и значајном доприносу истраживањима из којих је проистекао овај докторат, корисним сугестијама и коауторству објављених радова.

Др Весни Јовић, научном саветнику и Др Јелени Ламовец, научном сараднику, за савете из области кристалографије и особина чврстих површина.

Посебну захвалност дугујем онима који су увек били ту да ми пруже моралну и сваку другу подршку: ужој и широј породици, искреним пријатељима.

Олга Јакшић

АДСОРПЦИОНО-ДЕСОРПЦИОНИ ПРОЦЕСИ НА ПОВРШИНИ ПЛАЗМОНСКИХ СЕНЗОРА

Резиме

Хемијски и биолошки плазмонски сензори су направе код којих адсорпционо-десорпциони (а-д) процеси суштински одређују њихов излазни сигнал и истовремено им дефинишу граничне перформансе будући да изазивају стохастичке флуктуације тог сигнала (адсорпционо-десорпциони шум). Познавање кинетике и стохастике адсорпционо-десорпционих процеса у плазмонским сензорима је неопходно за оптимално пројектовање тих сензора и побољшање њихових перформанси, посебно када су у питању савремени сензори засновани на метал-диелектричним нанокомпозитима (наноплазмонски сензори).

Циљ ове докторске дисертације је формирање алата за истраживање адсорпционо-десорпционих процеса у плазмонским сензорима што омогућује контролу особина сензора и тиме оптималан дизајн односно оптималан начин употребе. У ту сврху извршено је моделовање а-д процеса у контексту функционисања плазмонских сензора као рефрактометријских направа, извршена је анализа динамичких стања и присутних флуктуација адсорбоване количине гасова на површини плазмонских сензора при различитим режимима рада (прелазни и стационарни режим), као и анализа утицаја реалних физичких параметара система (ефективна површина, температура, притисак) на коначна својства сензора (ниво и време одзива, селективност...).

У уводном делу је најпре показано на који начин рад плазмонских сензора зависи од адсорпционо-десорпционих процеса. Размотрена је употреба два позната, често коришћена модела монослојне адсорпције (основног модела монослојне адсорпције и Лагергреновог модела реакције са кинетиком првог реда) ради дефинисања и анализе мерне величине плазмонског сензора. Кроз цео рад се за испитивање адсорпционо-десорпционих процеса у плазмонским сензорима паралелно користе оба модела.

У Глави 2 је детаљније разматрано моделовање адсорпционих процеса који се у плазмонским сензорима одвијају на површини између материјала са позитивном и негативном релативном диелектричном пермитивношћу. Поменути модели су дати и за случај вишекомпонентне адсорпције, са посебним освртом на

утицај величине молекула адсорбата на кинетику адсорпције. Предложен је метод моделовања константе брзине за адсорпцију који тај утицај узима у обзир, као и метод процене максималне површинске густине адсорбованих честица. Показано је како оправданост примене Лагергреновог модела зависи од бројних вредности константи брзина за адсорпцију и десорпцију.

У Глави 3 успостављена је и описана веза између броја честица адсорбата на површини адсорбенса и мерног сигнала сензора (промена индекса преламања). Детерминистичка решења за ову промену детаљно су дата у форми аналитичких израза у којима се јасно разликују стационарна стања и компоненте прелазног одзива, као и временске константе у компонентама прелазног одзива. Решења су дата од општих према специјалним случајевима. Разматране су и мултикомпонентна и монокомпонентна адсорпција и узиман је у обзир утицај величине молекула адсорбата на кинетику адсорпције.

Затим је у четвртој глави приказан поступак стохастичке анализе и његова примена на испитивање флуктуација промене индекса преламања код плазмонских сензора које представљају унутрашњи шум тих сензора. Приказана је примена поступка на монослојну адсорпцију моделовану најпре основним моделом, а затим Лагергреновим моделом. Примена Лагергреновог модела представљена је за случајеве адсорпције монокомпонентног гаса, као и смеше два или више гасова, уз узимање у обзир утицаја величине молекула на кинетику одвијања адсорпције. Рекапитулација резултата стохастичке анализе дата је табеларно. На крају је показано како се на основу добијених флуктуација броја адсорбованих честица појединачних компонената у смеши долази до флуктуација промене индекса преламања. Ово је најпре урађено за општи случај смеше са произвољним бројем компоненти, а затим је поступак демонстриран на примерима смеша сачињених од 1, 2 и 3 компоненте.

Описана је примена добијених теоријских резултата на извођење нумеричких експеримената. Најпре су дате смернице за избегавање простирања нумричких грешака у тим експериментима и за тумачење резултата. Затим је извршена компаративна анализа резултата добијених коришћењем основног модела монослојне адсорпције и резултата добијених генерализацијом Лагергренове једначине, у оквиру чега су дефинисани критеријуми за утврђивање оправданости примене поједностављеног линеарног модела. Показано је да исти критеријуми важе за примену резултата детерминистичке анализе и за примену резултата стохастичке анализе.

Према резултатима, ниво адсорпционо-десорпционог шума је обрнуто пропорционалан површини материјала са негативном диелектричном пермитивношћу, што узрокује већи шум код наноструктурираних сензора. Истовремено, резултати детерминистичке анализе указују и на то да је детекција гасова у траговима могућа употребом плазмонских сензора и да може бити побољшана хлађањем и повећавањем активне површине сензора. Анализа шума показује да постоји оптималан тренутак очитавања у коме су релативне флуктуације минималне. Резултати ове дисертације указују и на то да има случајева кад је могућа истовремена детекција више аналита једним мерењем на једном плазмонском сензору. Испоставља се такође да је у неким случајевима могуће побољшати детекцију гасова у траговима додавањем контролисане количине носећег гаса, што обезбеђује детекцију гаса који би иначе био испод прага детекције.

Резултати ове дисертације представљају алат применљив за пројектовање, оптимизацију и даља истраживања а-д процеса у оквиру плазмонских направа, али и других компонената заснованих на сличном принципу тј. које се могу описати приказаним математичким моделима адсорпције и десорпције.

Кључне речи: монослојна адсорпција, плазмонски сензор, шум, флуктуације, стохастичка анализа, детекција гаса

Научна област: физичка хемија

Ужа научна област: биофизичка хемија и динамика неравнотежних процеса

УДК: 544.7

ADSORPTION-DESORPTION PROCESSES ON THE SURFACE OF PLASMONIC SENSORS

Summary

Chemical and biological plasmonic sensors are devices in which the adsorption-desorption (a-d) processes fundamentally determine their output signal and at the same time limit their ultimate performance by causing stochastic fluctuations of the signal (adsorption-desorption noise). A knowledge about the kinetics and stochastics of adsorption-desorption processes in plasmonic sensors is essential for the optimal design of these sensors and improvement of their performance, especially in the case of contemporary sensors based on metal-dielectric nanocomposites (nanoplasmonic sensors).

The goal of this dissertation is the establishment of tools for the investigation of adsorption-desorption processes in plasmonic sensors which ensures control of sensor figures of merit and thus the optimal design or optimal mode of operation. To this purpose modeling of a-d processes has been performed within the context of the operation of plasmonic sensors as refractometric devices, an analysis of dynamical states and the existing fluctuations of the adsorbed amount of gases on the surface of plasmonic sensors in different modes of operation (transient and stationary modes) as well as the analysis of the influence of real physical parameters of the system (effective surface, temperature, pressure) to the final performance of the sensor (responsivity, response time, selectivity).

In Introduction it is first shown in which manner the operation of plasmonic sensors depends on adsorption-desorption processes. The use of two known and often used models of monolayer adsorption has been considered (the fundamental model of monolayer adsorption and Lagergren model of reaction with first order kinetics) for the definition and the analysis of the signal output of a plasmonic sensor. These two models are both used for the investigation of adsorption-desorption processes throughout this work.

Chapter 2 considers in detail modeling of adsorption-desorption processes which occur in plasmonic sensors at the interface between positive and negative relative dielectric permittivity materials. The mentioned models are also given for the case of multicomponent adsorption, and special attention has been dedicated to the influence of

the adsorbate molecule size to the adsorption kinetics. A method of modeling of adsorption rate constant is proposed that takes into account this influence, as well as a method for the estimation of the maximal surface density of adsorbed particles. It has been shown that the justifiability of the use of Lagergren model depends on the quantitative values of the adsorption and desorption rate constants.

The connection between the number of adsorbed particles and the sensor readout (refractive index change) has been established and described in Chapter 3. The deterministic solutions for the refractive index are given in detail in a convenient analytical form where stationary states are clearly separated from the transient response components and time constants in the transient components are defined. Solutions are given from the general ones to the special cases. Multicomponent and single component adsorption has been considered, with or without taking into account adsorbate molecule size to the adsorption kinetics.

After that, Chapter 4 presents the procedure of stochastic analysis and its application for the investigation of refractive index fluctuations in plasmonic sensors which represent the intrinsic noise of these sensors. The application of this procedure to monolayer adsorption, modeled first by the fundamental model, and then by Lagergren model. The use of Lagergren model is given for the cases of single-component gas adsorption, as well as of a mixture of two or more gases, taking into account the influence of the molecule size to adsorption kinetics. The results of stochastic analysis are summarized in tabular form. It is finally shown how the obtained fluctuations of the number of adsorbed particles of each separate component in the mixture are used to determine refractive index fluctuations. This is first done for the general case of a mixture with an arbitrary number of components, and then the procedure is demonstrated for the examples of 1, 2 and 3 component mixtures.

The application of the obtained theoretical results to numerical experiments is described. First the guidelines are given for avoidance of the propagation of numerical errors in these experiments and for the interpretation of the results. Then a comparative analysis is done of the results obtained by the fundamental model of monolayer adsorption and the results obtained by generalizing Lagergren equation, and within this criteria are defined for the determination of the justifiability of the application of the simplified linear model. It is shown that the same criteria are valid for the application of the results of deterministic analysis and of stochastic analysis.

According to the obtained results, the level of adsorption-desorption noise is reversely proportional to the area of material with negative dielectric permittivity, which causes higher noise in nanostructured sensors. At the same time, the results of deterministic analysis point to the fact that detection of trace amount of gases using plasmonic sensors is possible and can be improved by cooling and increasing the sensor active area. Noise analysis shows that there is an optimum moment for readout when relative fluctuations are minimal. The results of this dissertation show that there are cases when simultaneous detection of a larger number of analytes is possible using a single measurement on a single element plasmonic sensor. It also turns out that in some cases it is possible to enhance sensing of trace amounts of gases by adding a controlled amount of carrier gas to the mixture, which ensures detection of gas amounts that would elsewhere be below the detection threshold.

The results of this dissertation represent a toolbox applicable for design, optimization and further research of a-d processes in plasmonic devices, but also in other devices based on a similar principle, i.e. those that can be described by the presented mathematical models of adsorption and desorption.

Key words: monolayer adsorption, plasmonic sensor, noise, fluctuations, stochastic analysis, gas sensing

Scientific field: physical chemistry

Field of academic expertiese: biophysical chemistry and dynamics of non-equilibrium processes

UDK: 544.7

Садржај:

Списак илустрација

Списак табела

Ознаке (по редоследу појављивања у тексту)

ε релативна диелектрична пермитивност

n индекс преламања

«‐ ‐ релативна магнетна пропустљивост

A_f слободно место за честицу једног или, ако је са индексом, *i*-тог гаса у смеши

A_g слободна честица једног или, ако је са индексом, *i*-тог гаса у смеси

A_a адсорбована честица једног или, ако је са индексом, *i*-тог гаса у смеси

k_a брзинска константа за адсорпцију према егзактном моделу за један или, ако је са индексом, *i*-ти гас у смеси

k_d брзинска константа за десорпцију за један или, ако је са индексом, *i*-ти гас у смеси

r број гасова у смеси

N_a тренутни број адсорбованих честица једног или, ако је са индексом, *i*-тог гаса у смеси

N_0 иницијални број честица једног или, ако је са индексом, *i*-тог гаса у смеси

$N_{a,}$ã равнотежна односно стационарна вредност броја адсорбованих молекула

k_L Лагергренова константа брзине

χ_c површинска густина адсорпционих центара на ефективној површи сензора

χ површинска густина адсорбованих честица (максималан број честица којима се површ може прекрити у монослоју, по јединици површине) за један или, ако је са индексом, *i*-ти гас у смеси

S површ сензора на којој се одвија адсорпционо-десорпциони процес

M број адсорпционих центара на површи адсорбенса,

$M_{a,i}$ максимално могућ број слободних или заузетих места за *i*-ти адсорбат смесе

N_f тренутни број места слободних за адсорпцију, доступних молекулима једног или, ако је са индексом, *i*-тог гаса у смеси

k_l константа брзине за адсорпцију према апроксимативном линеарном моделу за један или, ако је са индексом, *i*-ти гас у смеси

v_d брзина десорпције

v_a брзина адсорпције

v_l брзина адсорпције према апроксимативном линеарном моделу

$\bar{v}$ средња брзина молекула идеалног гаса

Φ флукс упадних молекула околног гаса на изложену површ

n концентрација молекула гаса

k_B Болцманова константа (Boltzmann, $1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K = $8.617385 \cdot 10^{-5}$ eV/K)

t време

p_i парцијални притисак *i*-тог гаса у смеси

m маса једног молекула гаса, ако је са индексом односи се на *i*-ти гас у смеси

α_i вероватноћа да пристигли молекул *i*-тог гаса у смеси остане адсорбован на површи

N_{av} Авогадров број, број атома/молекула у молу супстанце ($6.02 \cdot 10^{23}$)

T температура

V запремина коморе/реактора у ком се гас налази

²$_r$ средње време боравка молекула адсорбата на површи, ако је са индексом односи се на *i*-ти гас у смеси

τ_0 период којим молекули адсорбата осцилују нормално на површ (односно реципрочна вредност термалних вибрација кристалне решетке), ако је са индексом односи се на *i*-ти гас у смеси

R универзална гасна константа

E_d енергија десорпције, ако је са индексом односи се на *i*-ти гас у односу а дату површ

¥ једно решење карактеристичног полинома монокомпонентне монослојне адсорпције по егзактном моделу

β стационарно решење, решење карактеристичног полинома монокомпонентне монослојне адсорпције по егзактном моделу

k_{II} реципрочна вредност временске константе временског одзива монокомпонентне адсорпције по егзактном моделу

Δt временски период између два тренутка посматрања система

F генеришућа функција вероватноћа

s променљива која гради степени ред генеришуће функције вероватноћа

E статистичко оче кивање случајне променљиве

$\overline{N_a}$ средња вредност броја адсорбованих молекула

$\overline{N_a{}^2}$ средња квадратна вредност броја адсорбованих молекула

D дисперзија, варијанса, очекивање одступања случ. пром. од њене средње вредности, квадрат стандардне девијације

± стандардна девијација случ. пром.

¢ релативна флуктуација случ. пром., корен количника дисперзије и квадрата очекивања

P полином који гради генеришућу функцију вероватноћа

Q полином који гради генеришућу функцију вероватноћа

G део израза за генеришућу финкцију вероватноћа, нормализовано решење детерминистичке једначине

n_e индекс преламања околног медијума

n_A индекс преламања (рефрактивни индекс) адсорбата, ако је са индексом односи се на *i*-ти гас у смеси

n_{eff} ефективна вредност индекса преламања

Δn_{eff} промена ефективне вредности индекса преламања

V_{ad} запремина коју заузимају тренутно адсорбованих N_a молекула

$V_{\max}$ запремина коју би заузимао адсорбат у случају да у потпуности прекрије површ у монослоју

V_{1ad} запремина коју заузима један молекул адсорбата

w константа пропорционалности односно тежински фактор у изразу за ефективни индекс преламања

p вероватноћа у Бернулијевој расподели

S_f део површи који је слободан, без честица адсорбата

Скраћенице

SPP surface plasmon polariton, површински плазмон поларитон

TM трансверзални магнетски (односи се на поларисан талас)

ГФВ генеришућа функција вероватноћа

1 УВОД

Истраживање адсорпционо-десорпционих процеса је заступљено у многим научним областима и значајно је за примену у многим индустријским гранама [1]–[6]. Када су у питању хемијски сензори и микро- и нано- сензорски системи који функционишу захваљујући адсорпцији, утицај адсорпције јесте двојак: са једне стране адсорбовани молекули граде излазни сигнал сензора, са друге стране њихов број флуктуира, што доводи до флуктуација излазног сигнала па је стога од интереса проценити меру тог утицаја као и могућности да се погодним пројектовањем постигну оптималне перформансе компоненте. Плазмонски сензори спадају у такве сензоре.

Детектовање биолошких или хемијских супстанци везаних за активну површину сензора се врши мерењем индекса преламања у близини те површине. Плазмонски сензори су изузетно осетљиви, још 1998 је њима било могуће детектовати 0.5 ng/cm^2 (односно 0.003 монослоја) [7], а постоје и сензори са осетљивошћу већом од 10^{-8} јединица индекса преламања [8]. Они су брзи, једноставни за употребу и примену ван лабораторије (раде на собној температури без хлађења, преносиви су, погодни за рад на терену). Велики број чланака описује начин функционисања, израду, примену плазмонских ефеката на побољшање ефикасности постојећих микро- и нано-структура, (видети прегледне чланке [9]–[16] и референце у њима) итд, међутим питање граничних перформанси и шума у плазмонским сензорима је за сада слабо истражено.

Вршена су истраживања утицаја флуктуација извора светлости за побуђивање плазмонског сензора и флуктуација сигнала фотодетектора за оптичко очитавање активности на површини плазмонског сензора [17]. Међутим, адсорпционо-десорпциони процеси су фундаментални у плазмонским сензорима, њима условљене флуктуације су неизбежне, оне граде унутрашњи шум, постоје независно од квалитета спољних компонената за оптичку спрегу или осталих спољних шумова, а утицај тих флуктуација на рад плазмонских сензора није до сада био довољно истражен.

1.1 Циљ рада

Основни циљ рада је формирање алата за истраживање адсорпционо-десорпционих процеса у плазмонским сензорима ради упознавања са механизмима којима се могу контролисати коначне перформансе сензора и чијом контролом би се омогућио оптималан дизајн или оптималан начин употребе.

Због тога, за оптимизацију технолошких параметара током пројектовања или процену коначних перформанси потребно је истраживање које обухвата:

- постављање реалног модела, као и могућих апроксимативних модела, испитивање граница ван којих коришћење апроксимативних модела није оправдано, као и процењивање нумеричких вредности за константе и параметре тих модела,
- успостављање везе између фундаменталних параметара у математичком моделу процеса са конкретним физичким величинама које могу бити измерене, израчунате или процењене са прецизношћу прихватљивом за конкретну практичну примену,
- детерминистичку анализу адсорпционог процеса ради детаљног познавања кинетике фундаменталних процеса на основу ког се могу вршити процене времена одзива, нивоа корисног сигнала, осетљивости и селективности компоненте у практичним ситуацијама за произвољну комбинацију адсорбат-адсорбент,
- стохастичку анализу ради процене граничних перформанси компоненте, односно ради процене оног дела унутрашњег шума који је узрокован флуктуацијама броја адсорбоаваних молекула.
- примере примене добијених резултата у ситуацијама од практичног значаја као што су пројектовање сензора са перформансама оптимизованим у односу на шум, детекција мешавине аналита, детекција аналита у траговима, смањење утицаја шума одговарајућим начином употребе...

1.2 Основни принцип рада плазмонских сензора

Још је 1902. године примећена "аномалија" (постојање неочекиваних црних процепа) у спектру светлости одбијене са дифракционе решетке која се налази на металној површини [18]. Током година, о тој појави је писано ([19]–[21]), затим је објашњена ([22], [23]), да би данас плазмонске компоненте биле развијане на комерцијалном нивоу (Plasmonics Inc, MicroChemLab™, MicroHound™, Sandia National Laboratories).

Плазмоника спада у електромагнетску оптику и великим делом се преклапа са облашћу нано-фотонике [24]. Плазмоника изучава простирање електромагнетских таласа приликом наиласка на чврсту површину на којој услед особина материјала (најчешће метал / добар проводник) и погодне структуре добијене нанотехнологијама постоје услови за кохерентно спрезање осцилација електромагнетног (оптичког) таласа и колективних електричних осцилација слободних носилаца наелектрисања у материјалу. Резултат те спреге је успостављање површинског плазмонског таласа који је, у складу са граничним условима, увек поларисан те се стога назива површински плазмон-поларитон (surface plasmon polariton, SPP). Успостављање SPP таласа је могуће на споју између материјала са позитивном и материјала са негативном реалном вредношћу релативне диелектричне пермитивности, типично на граничној површи између метала и диелектрика (нпр. ваздух). Таласна дужина осцилација ових таласа може бити драматично мања од одговарајуће у вакуму или ваздуху, тако да фреквенцијама упадног електромагнетског таласа у видљивом спектру могу одговарати таласне дужине успостављеног површинског плазмонског таласа реда нанометара.

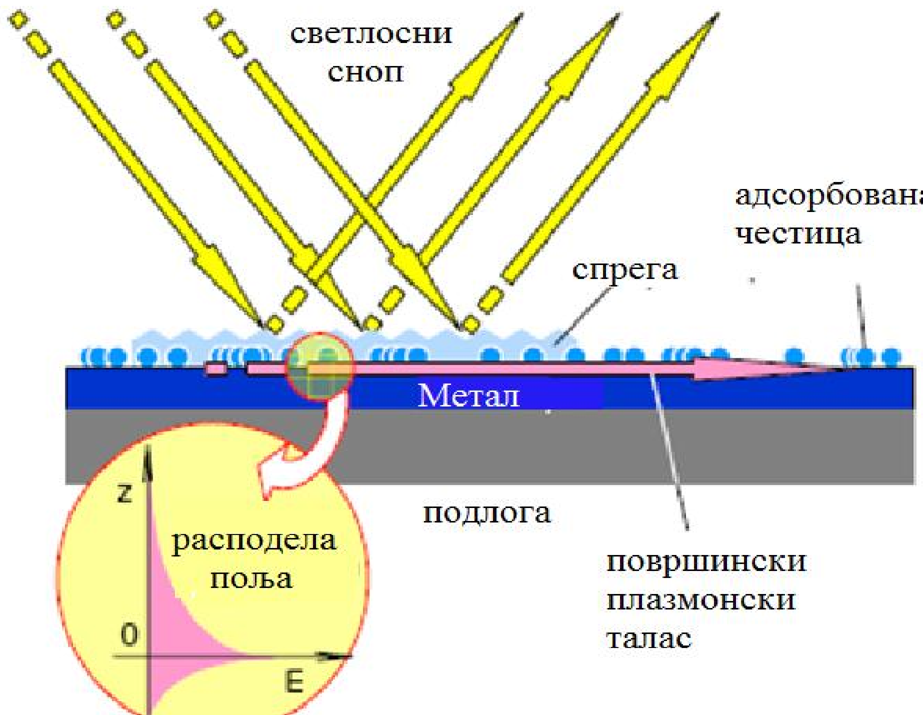
Ова област је добила велики значај када је 2006. године откривено да се компоненте базиране на коришћењу SPP таласа могу направити тако да истовремено имају минијатурне димензије конвенционалних VLSI (very large scale of integration) електронских компонената са врло великом густином паковања и брзину оптичких компонената, чиме се остварује спрега између фотонике и електронике у нано-размерама и потенцијално омогућава развој нове генерације плазмонских чипова са драматично побољшаним перформансама у поређењу са садашњим електронским чиповима [25]. Изузетно важна област примене плазмонских структура укључујући и оптичке метаматеријале је развој ултрабрзих, ултраосетљивих, биолошких, хемијских и електро-хемијских сензора чији се принцип рада заснива на адсорпцији и десорпцији [26]–[30].

Пошто су плазмонски таласи везани за површину, њихов интензитет експоненцијално опада са удаљавањем од ње. Све промене на самој површини, то јесте на месту успостављања SPP таласа (површинских плазмона поларитона), директно утичу на њихове параметре који се могу очитавати, те су стога идеални за детектовање и праћење процеса на површини. У сензорским микросистемима, плазмонски сензори су нашли своје место уз (електро)хемијске сензоре у развоју физичкохемијских микролабораторија, а када се користе као самосталне компоненте, такође имају широку примену [9]: користе се за мерење влажности, температуре, концентрације и састава различитих хемијских супстанци или се налазе као део сложенијих уређаја чији су они фундаментални део.

Постоје две главне класе плазмонских сензора [24]. У првој класи су сензори чији се рад заснива на простирању површинских плазмона поларитона - конвенционални плазмонски сензори. У другој класи су сензори чији се рад заснива на локализованим плазмонима-поларитонима, односно плазмонима-поларитонима локализованим на наночестице. Оно што је заједничко за све плазмонске сензоре је то да за њихов рад није потребно означавање честица аналита као код флуоресцентне детекције, могу да раде у реалном времену са екстремно великом осетљивошћу, имају оптичку детекцију (која је бржа од електронске), могу да прате нано-секундну динамику [31].

Сви плазмонски сензори су у основи искључиво рефрактометријски сензори, тј. засновани су на очитавању промена индекса преламања услед присуства аналита. Површински плазмон поларитон (SPP) креће се у равни између медијума са негативном вредношћу релативне диелектричне пермитивности $\varepsilon < 0$ (метал или други материјал са слободном електронском плазмом) и медијума са позитивном вредношћу $\varepsilon > 0$ (диелектрик, односно амбијент који садржи аналит) на фреквенцији блиској резонантној. Када се аналит адсорбује на раздвојној површини, дође до промене услова простирања SPP таласа и промене индекса преламања n (који зависи од релативне диелектричне пермитивности ε и релативне магнетне пропустљивости «, по формули n=[ε«]$^{1/2}$). Та промена се очитава споља снопом светлости.

На слици 1.1 је приказана блок шема функционисања плазмонских сензора, жутим стрелицама су приказани упадни и одбијени светлосни сноп, ружичастом стрелицом је приказан успостављен плазмонски талас, плаве куглице су честице адсорбата, тамно плаво је слој метала на сивом супстрату а светло плави троуглови представљају микропризме којима се остварује спрега између упадног светлосног снопа и површинских плазмона поларитона локализованих уз површину [24], [32].



Сл. 1.1 Основни функционални блок у плазмонским направама: упадни сноп зрачења (жуте стрелице), призма за спрегу (светло плаво), слој материјала на коме је могуће успостављање плазмонског таласа (тамно плаво) и плазмонски талас (ружичаста стрелица). У увеличаном кругу је расподела електричног поља.

Спрега се може остварити помоћу призме, такозвана Кречманова конфигурација (Kretschmann), или дифракционе решетке, и то је од суштинске важности за успостављање плазмонског таласа на површини. Када упадни светлосни сноп пролази кроз призму на граничној површини између призме и метала доћи ће до његовог цепања тако да се он делом рефлектује назад у призму а делом настави да простире кроз метал као нехомогени електромагнетски талас. У случају да је упадни угао на ту граничну површину такав да је дошло тоталне рефлексије, сва светлост се рефлектује назад у призму а у случају смањене тоталне рефлексије, постојаће компонента електромагнетног таласа која наставља да се простире по површини. Тај електромагнетни талас експоненцијално слаби у правцу нормалном на спој између призме и метала, веома брзо ишчезава, делом кроз метал, делом кроз диелектрик. Она компонента тог површинског електромагнетног таласа чије осцилације плазмонски талас сачињен од слободних носилаца наелектрисања у материјалу може да прати, а која је у складу са законима простирања електромагнетних таласа на граничним површинама (по Максвеловим једначинама испоставља се да мора бити *p* односно ТМ поларисана), погодна је за успостављање SPP таласа (површинског плазмона поларитона). Фреквенција на којој је то могуће јесте резонантна фреквенција.

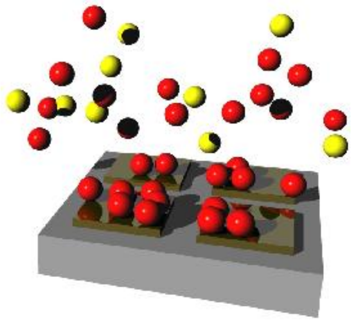
Могуће је спрезање и када се на површини оформи дифракциона структура (нпр. дифракциона решетка) тако да неки од дифракционих редова буде усмерен тачно у равни међуспоја. Усаглашавање таласних вектора може се урадити и "опаљивањем" снопа у равни међуспоја (тзв. "endfire coupling"), па чак и простим храпављењем међуповршине.

На свим учестаностима рефлексија оптичког снопа са металне површине је висока. Међутим сноп рефлектован са површине под углом који тачно одговара плазмонској резонанцији имаће минимум (постојање тог минимума је аномалија коју је Вуд приметио а није очекивао). Присуство адсорбованог аналита промениће тај угао, тако да ће промена угла бити директно сразмерна пермитивности односно индексу преламања аналита.

Пошто се SPP креће по раздвојној површини, његове особине су очигледно условљене пермитивношћу метала на фреквенцији блиској резонантној, која је нужно драматично већа од пермитивности диелектричног окружења. Према томе таласни вектор SPP-а (по интензитету једнак реципрочној вредности таласне дужине) мора бити много већи од таласног вектора испитног снопа, те спрезање служи томе да се њихови таласни вектори усагласе.

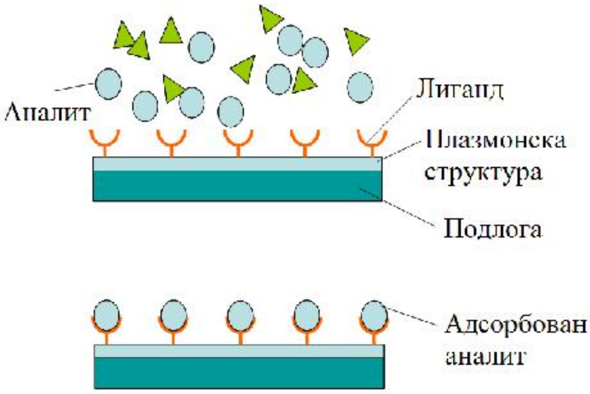
Дакле, простирање SPP таласа зависи од особина оба материјала на споју и свака додатна промена на самој површини (као што је на пример адсорпција) доводи до промена услова простирања SPP таласа, што пратимо мерењем индекса преламања.

Постоје индиције да је успостављање плазмонског таласа могуће и на проводним оксидима (transparent conductive oxides, TCO) или графену [33], чија би употреба довела и до ширег опсега за избор радне учестаности, као и смањења апсорпционих губитака у поређењу са металима. Иако је успостављање SPP таласа могуће на многим материјалима који имају негативну релативну диелектричну пермитивност (обично добри проводници, метали), ако није другачије наглашено, у овом раду ће се подразумевати да је за површ коришћено злато.



Сл. 1.2 Пример метаматеријала на каквом је могуће успостављање плазмонског таласа: 2D периодичан низ квадратних сегмената од метала окружен бинарном смешом гасова.

Побољшање пеформанси плазмонских таласа је могуће и коришћењем метаматеријала. Плазмонски таласи нису великог домета тако да се они могу наћи и на металним сегментима који нису хомогено распрострти по целој површини већ наноструктурирани са специјализованом наменом, да формирају метаматеријал. Код метаматеријала јединична ћелија има димензије много мање од таласне дужине упадног таласа (па се зато каже да је подталасна) и периодично се понавља тако да формира 1D, 2D или 3D плазмонски кристал. На слици 1.2 је 2D плазмонски кристал окружен бинарном смешом гасова.



Сл. 1.3 Основни функционални блок плазмонских сензора са површином функционализованом тако да селективно прихвата циљани аналит

Даље побољшање селективности сензора је могуће функционализацијом површине: могуће је формирати слој лиганда (лиганд је јон или молекул који формира координациони комплекс тако што се са једне стране везује за централни атом метала на површини сензора а са друге стране може да прихвати биомолекул), којим се контролишу позиције за адсорпционе центре са већим афинитетом за селективно прихватање једног аналита из смеше, као што је то приказано на слици 1.3.

Пошто су SPP везани за површину споја позитивна-негативна пермитивност, у свим претходно описаним случајевима (хомогена метална површ, метаматеријал, површ функционализована лигандом), све што се дешава на том споју а да утиче на електромагнетска својства од суштинске је важности за побуду и простирање површинских плазмона-поларитона. Један од процеса фундаменталних за функционисање плазмонских компонената је процес адсорпције и десорпције на површини споја. Присуство адсорбата осетно мења својства плазмона поларитона, од динамике а-д процеса зависи динамика и начин простирања површинских плазмона поларитона (време достизања равнотежног одзива, стабилан одзив, ниво сигнала), те је моделовање и истраживање процеса у плазмонским структурама неопходно започети моделовањем адсорпционо-десорпционих процеса.

1.3 Моделовање адсорпционо-десорпционих процеса

Адсорпција је појава која постоји на граници између различитих фаза супстанце: гас-течност, течност-течност, гас или течност-чврста површ. Описује се као промена концентрације одређене супстанце на тој граници у односу на њену концентрацију у суседним фазама. При томе, промена концентрације може бити последица различитих физичких, хемијских или биолошких процеса и зато у литератури постоји више теоријских и емпиријских модела адсорпционо-десорпционих процеса [6], [34]–[37]. Приликом адсорпције, честице које долазе на граничну међуфазну површину могу се за њу везивати хемијским везама и тада то зовемо хемисорпцијом, а када не дође до хемијског везивања ради се о физисорпцији која је по правилу реверзибилна. Супстанца чија се концентрација мења на граници фаза назива се адсорбат а супстанца на чијој се површини те промене одигравају се назива адсорбенс. Промене концентрације честица адсорбата на граници фаза постоје све од почетног тренутка, за који је потребно да знамо стање система, па до тренутка када се успостави динамичка равнотежа између процеса адсорпције и десорпције. Након успостављања те равнотеже, систем је у стационарном стању, адсорпција и десорпција се и даље одвијају, топологија заузетости површине адсорбатом се мења али концентрација адсорбованих честица на међуфазној површини остаје константна. У том стационарном стању систем може остати неограничено или док се не промени неки параметар система (притисак, температура...) што посматрамо као ново почетно стање које води ка новом успостављању неког следећег стационарног стања. За почетно стање је битно познавати почетни број адсорбованих честица на површини, укупан број адсорпционих места на површини, број, притисак или концентрацију неадсорбованих честица, као и то да ли је систем отворен или затворен).

Може се посматрати динамика равнотежних/стационарних стања при константној температури и у том случају се добијени теоројски модели односе на адсорпционе изотерме. Међутим, за испитивање рада плазмонских сензора који функционишу захваљујући адсорпцији су такви модели непогодни зато што се на основу њих не може пратити одзив сензора од почетног тренутка до тренутка уласка у стационарно стање. За испитивање рада плазмонских сензора који функционишу захваљујући адсорпцији је потребно имати теоријски модел на основу кога би се могла успоставити веза између кинетике адсорпционих процеса, тренутних и фиксних параметара система (притисак, температура, величина површине на којој се адсорпција одвија, физичкохемијске особине супстанци у систему) и мерне величине коју пратимо у одзиву сензора. На основу таквог модела је могуће вршити различите оптимизације приликом пројектовања или употребе плазмонских сензора (можемо погодно изабрати површину сензора или услове при којима се мерење врши тако да ниво одзива или шум буду минимални).

Постојећи кинетички модели адсорпције се често користе након прикупљања експерименталних резултата са циљем да се одреди механизам адсорпције (хемијска реакција, дифузија, пренос масе кроз границу фаза) или да се одреди константа брзине адсорпције. У овом докторату се разматра теоријско моделовање адсорпционо-десорпционих процеса на површини плазмонских сензора у циљу ефикаснијег пројектовања или боље експлоатације сензора. Разматра се могућност примене постојећих математичких модела у ситуацији кад молекули гаса реагују са адсорпционим центрима на површи али не и међусобно, тако да наиласком на заузето место слободан молекул остаје слободан а адсорбат остаје у монослоју.

1.3.1 Основни модел монослојне адсорпције гасова на чврстом адсорбенсу

Према основном моделу монослојне адсорпције [37], адсорпција је реверзибилан процес у коме се слободно адсорпционо место A_f и честица гаса A_g трансформишу у адсорбовану честицу A_a и обрнуто (десорпција), при чему је константа брзине за адсорпцију k_a а константа брзине за десорпцију k_d. Иако адсорпција није хемијска реакција, можемо је представити једначином која има следећи облик [38]:

$$A_g + A_f \underset{k_d}{\overset{k_a}{\rightleftarrows}} A_a \tag{1.1}$$

Она по облику одговара реакцији другог реда. На основу ње се формира диференцијална једначина која повезује број адсорбованих молекула N_a, број слободних места N_f и број слободних честица тог гаса N_g. Та једначина је:

$$\frac{dN_a}{dt} = k_a N_g N_f - k_d N_a \ . \tag{1.2}$$

У затвореном систему, у сваком тренутку почетни број молекула гаса N_0 мора бити једнак збиру адсорбованих честица и оних које су остале у гасној фази. Додатно, у сваком тренутку, збир броја слободних места на површини и броја адсорбованих молекула мора бити једнак укупном броју адсорпционих центара који постоји на површини, обележимо га са M. Захваљујући томе се почетна једначина трансформише у познату Рикатијеву (Riccati) једначину у којој брзину промене независне променљиве одређује вредност полинома другог степена по тренутној вредности независне променљиве, N_a:

$$\begin{aligned}\frac{dN_a}{dt} &= k_a\left(N_0 - N_a\right)\left(M - N_a\right) - k_d N_a \\ &= k_a N_a^2 - \left[k_a\left(N_0 + M\right) + k_d\right] N_a + k_a N_0 M\end{aligned} \ . \tag{1.3}$$

Ова једначина је зато нелинеарна. Опис адсорпционог процеса и решење једначине (1.3) су дати у [37]. У додатку **A** је дат детаљан поступак којим се долази до тог решења датог формулом

$$N_a\left(t\right) = \frac{N_0 M\left[1 - e^{-k_a(¥ - \ \ )t}\right]}{¥ - \ \ \ e^{-k_a(¥ - \ \ )t}} \ . \tag{1.4}$$

У решењу фигуришу оба корена квадратног полинома који се налази на десној стране једначине (1.3):

$$\begin{aligned}¥ &= \frac{\left[k_a\left(N_0 + M\right) + k_d\right] + \sqrt{\left[k_a\left(N_0 + M\right) + k_d\right]^2 - 4k_a^2 N_0 M}}{2k_a} \\ &= \frac{1}{2}\left[\frac{k_d}{k_a} + N_0 + M + \sqrt{\left(\frac{k_d}{k_a} + N_0 + M\right)^2 - 4N_0 M}\right]\end{aligned} \ , \tag{1.5}$$

$$
\begin{aligned}
&= \frac{\left[k_a\left(N_0+M\right)+k_d\right]-\sqrt{\left[k_a\left(N_0+M\right)+k_d\right]^2-4k_a^2N_0M}}{2k_a} \\
&= \frac{1}{2}\left[\frac{k_d}{k_a}+N_0+M-\sqrt{\left(\frac{k_d}{k_a}+N_0+M\right)^2-4N_0M}\right]
\end{aligned} \quad . \tag{1.6}
$$

1.3.2 ПОЈЕДНОСТАВЉЕЊЕ ОСНОВНОГ МОДЕЛА МОНОСЛОЈНЕ АДСОРПЦИЈЕ

Основни модел монослојне адсорпције је коришћен и у литератури која се односи на молекуларне интеракције у плазмонским сензорима. У књизи о плазмонским сензорима коју је уређивао Хомола (Homola, 2006) [39] се разматра најпре овај модел, назван кинетичким моделом реакције другог реда, а затим варијанта овог модела у којој се може сматрати да је концентрација аналита константна. Текст је писан са тачке гледишта плазмонских биосензора, па терминима молекул и адсорпциони центар одговарају термини аналит и рецептор, респективно. У контексту гасних плазмонских сензора то значи да се може сматрати да је током времена број честица у гасној фази приближно константан, што јесте случај ако број адсорбованих честица током времена остаје занемарљив у односу на укупан почетни број честица тог гаса. У том случају се почетна диференцијална једначина (1.3) поједностављује и трансформише у диференцијалну једначину првог реда. Ако уведемо константу k_l да бисмо обележили производ k_aN_0, у нотацији овог рада, тај поједностављени, апроксимативни модел има следећу форму:

$$
\frac{dN_a}{dt} \cong k_aN_0\left(M-N_a\right)-k_dN_a = k_l\left(M-N_a\right)-k_dN_a \, . \tag{1.7}
$$

Овде се, као и код [39], до кинетичког модела реакције псеудопрвог реда дошло посматрањем ситуација од практичног интереса у којима укупан број честица било које супстанце далеко превазилази број адсорпционих места на ефективној површини микро/нано сензора тако да у било ком тренутку број адсорбованих молекула не смањује приметно број молекула у гасној фази, па се у том случају може сматрати да је број честица у гасној фази током адсорпционо-десорпционог процеса приближно једнак почетном броју честица.

Међутим, представљање кинетике адсорпционих процеса на тај начин је познато још од 1898. Модел је, ради истраживања кинетике адсорпције оксалне и малонске киселине на површи угља, поставио Лагергрен [40]. У литератури је цитиран на разне начине [41] и још увек има широку примену: самостално [42] или уз друге моделе (нпр. у [43] је приказано истраживање које се односи на Лагергренову константу брзине и физичко-хемијске параметре Лангмирове и Фројндлихове изотерме у случају адсорпције двовалентног никла из течности). Лагергренова једначина првог реда је писана у нешто другачијем облику од оног коришћеног у овом раду. У њој фигурише равнотежна вредност количине адсорбоване супстанце, обележимо ту вредност са $N_{a\infty}$, и Лагергренова константа брзине, k_L. У складу са нотацијом у овом раду, Лагергренова једначина је

$$\frac{dN_a}{dt} = k_L(N_{a,\infty} - N_a)\,. \tag{1.8}$$

Једначина је математички једноставна, у прилогу **Б** је дато решење и поступак решавања интеграљењем из кога се види да је оправдана аналогија једначина (1.7) и (1.8) на основу које следи да је Лагергренова константа k_L једнака збиру константи брзина за адсорпцију и десорпцију $k_L = k_a + k_d$, а да је равнотежна вредност броја адсорбованих молекула $N_{a,\infty} = Mk_l/(k_l + k_d)$.

У [39], се разматра овај кинетички модел реакције псеудопрвог реда за разне ситуације: када постоје конформационе промене адсорбоване честице, кад имамо паралелне реакције псеудопрвог реда у случају бинарне смеше, кад један молекул рецептора везује више од једног молекула аналита (мултивалентни рецептор), кад један аналит приликом везивања запоседне више рецептора (мултивалентни аналит), приликом описивања молекуларних интеракција у сензорима базираним на резонанцији површинских плазмона, SPR сензорима (surface plasmon resonance) стехиометријске и диференцијалне једначине прате графици временских одзива и објашњења, али та разматрања, стехиометријске и њима одговарајуће диференцијалне једначине нису праћени аналитичким решењима, начинима на који се до њих долази, нити начинима моделовања константи брзина за адсорпцију и десорпцију у поменутим случајевима. У овој дисертацији ће, у поглављима која следе, бити дата комплетна аналитичка решења са њиховим детаљним извођењима, као и са детаљним поступцима за нумеричко израчунавање константи брзина у посматраним случајевима уз посебну пажњу на начине спречавања простирања нумеричких грешака.

У литератури која се односи на микро- и нано-структуре, модел реакције псеудопрвог реда, у овом раду назван и линеарни или апроксимативни модел, чешће је коришћен од основног модела монослојне адсорпције који је нелинеаран. У [5], [44]–[46] се разматра утицај молекула у околини микро- и нано-резонатора на њихов рад и стабилност радне учестаности. Услед адсорпције мења се маса резонантне структуре, једначине којима се моделује промена те масе јесу у складу са моделом реакције псеудопрвог реда и на основу те еквиваленције се могу извести изрази за израчунавање константи брзина за адсорпцију и десорпцију. Међутим, иако је површина микро- и нано-структура таква да је употреба линеарног модела, односно кинетичког модела реакције псеудопрвог реда, оправдана, у литератури, осим у публикацијама насталим током рада на овој дисертацији, нема података о томе да ли и под којим условима уместо апроксимативног треба користити основни, нелинеарни модел монослојне адсорпције дат једначином (1.3) и каква се решења у посматраним случајевима тада добијају. Стога је сем изложених резултата истраживања посвећеног адсорпционо-десорпционим процесима моделованим Лагергреновим кинетичким моделом изложена компаративна анализа резултата добијених на основу употребе оба модела, дате су границе и критеријуми оправданости коришћења апроксимативног модела као и аналитичка решења са поступцима извођења, где год је то било могуће, за случај када апроксимативни модел не важи.

У дисертацији су размотрена и следећа питања од значаја за плазмонске сензоре: да ли је могуће и на који начин детектовати количине гаса у траговима, да ли је могуће на основу једног мерења једним сензорским елементом нешто закључити о саставу смеше гасова, колико је поуздана информација добијена мерењем и да ли има начина да се утицај шума пренебрегне.

2 МОДЕЛОВАЊЕ АДСОРПЦИЈЕ У ПЛАЗМОНСКИМ СЕНЗОРИМА

2.1 Генерализација модела монослојне адсорпције

Ово поглавље је посвећено моделовању адсорпционо-десорпционих процеса у плазмонским сензорима. Циљ је пронаћи, изабрати или формирати математички модел који описује кинетику везивања молекула гаса за активну површ плазмонског сензора да би се добио временски развој адсорбоване количине гаса и тиме дошло до модела одзива сензора који би омогућио оптимизацију поступка пројектовања и самих перформанси сензора. У овом поглављу ће бити размотрни модели који су приказани у уводу. У овим математичким моделима, битан параметар је *M*, број адсорпционих центара на површи. Он се може израчунати на основу познате површинске густине адсорбованих молекула, међутим подаци из литературе за експериментално добијене вредности површинске густине адсорбованих молекула се односе на равнотежну вредност количине адсорбата (изузев ако у раду није изричито наведено другачије и објашњен поступак добијања тих вредности) јер максимална запоседнутост површине није трајно и мерљиво стање, она се стохастички појављује и стога је до параметра *M* потребно посредно доћи. Томе ће у овом поглављу бити посвећена посебна пажња.

Чињеница је да генерални начин моделовања интеракције између гаса и површи при адсорпцији за произвољну комбинацију адсорбат-адсорбенс не постоји и не може постојати јер је адсорпција изразито специфична појава, везана за конкретну ситуацију, те стога ни процедуре за одређивање параметара математичких модела који карактеришу адсорпционо-десорпциони процес не дају егзактне вредности. То су процењене вредности, блиске реалним вредностима у максимално могућој мери.

За разлику од практичних примена у којима се адсорпција користи за карактеризацију непознатих површина, код плазмонских сензора се површина добија контролисаним технолошким поступцима и сматрамо је, бар у контексту теоријског модела који је и сам идеализација, дефинисаном и познатом. Основна претпоставка о површини је иста и код нелинеарног и код линеарног модела. Плазмонски сензори се пројектују тако да буду вишекратно употребљиви, а након што се детектује одређена количина гаса, површина се чисти термалном десорпцијом и сензор је спреман за ново мерење. Стога се у оба модела претпоставља да је површина изотропна, са хомогено распоређеним адсорпционим центрима чија је површинска густина одређена кристалографском структуром површинског слоја кристалне решетке и који су у почетном тренутку празни, тј. без адсорбата.

Систем у оквиру кога посматрамо адсорпцију, има следеће карактеристике: једно адсорпционо место не може примити више од једне честице адсорбата, али у случају великих молекула адсорбата може доћи до тога да једна честица заузме више адсорпционих места. Површ се налази у атмосфери коју чине честице једне врсте гаса или мешавина гасова. Систем је затворен, број врста гаса и број честица једне врсте гаса је дефинисан од почетка и константан. Сматрамо да су све честице једне врсте гаса истих особина. Десорпциона енергија и средње време боравка свих честица истог гаса су идентични. Док су на површи, честице адсорбата су груписане у монослојне целине, не реагују међусобно и нема дисоцијације сложених вишеатомских честица на једноставније.

У случају монокомпонентне адсорпције, основни модел монослојне адсорпције дат једначинама (1.1)-(1.6) је применљив у изворном облику. Монокомпонентна адсорпција је идеализован случај, присутан у лабораторијским условима или у јако малом броју практичних примена. Присуство других гасова, макар у траговима, је реалнији случај.

У случају мултикомпонентне адсорпције важе исте претпоставке: од r различитих врста гаса посматрамо i-ту врсту. За њу важи: слободно адсорпционо место A_f и честица гаса $A_{g,i}$ реверзибилно се трансформишу у адсорбовану честицу $A_{a,i}$ тога гаса при чему је константа брзине за адсорпцију $k_{a,i}$ а константа брзине за десорпцију $k_{d,i}$. То значи да за тај гас важи следећи модел [38]

$$A_{g,i} + A_f \underset{k_{d,i}}{\overset{k_{a,i}}{\rightleftarrows}} A_{a,i} \ . \tag{2.1}$$

Аналогно, за сваки од гасова у мешавини се пише посебна стехиометријска једначина, тако да их на крају има r. Уз сваку од тих стехиометријских једначина важи њој одговарајућа диференцијална једначина, тако да процес можемо представити као скуп r паралелних процеса. Добијен је систем од r диференцијалних једначина другога реда

$$\frac{dN_{a,i}}{dt} = k_{a,i} N_{g,i} N_f - k_{d,i} N_{a,i} \qquad i=1,...,r. \tag{2.2}$$

Број слободних места је једнак разлици укупног броја адсорпционих центара M, и укупног броја свих заузетих места:

$$N_f = M - \sum_{j=1}^{r} N_{a,j} \ . \tag{2.3}$$

У затвореном систему укупан број слободних и адсорбованих молекула остаје константан, једнак почетном броју N_0. Тиме добијамо математички модел вишекомпонентне адсорпције:

$$\frac{dN_{a,i}}{dt} = k_{a,i} \left(N_{0,i} - N_{a,i}\right)\left(M - \sum_{j=1}^{r} N_{a,j}\right) - k_{d,i} N_{a,i}\,, \quad i = 1,... r. \tag{2.4}$$

У случају када укупан број честица било које супстанце далеко превазилази број адсорпционих места на ефективној површини тако да у било ком тренутку број адсорбованих молекула не смањује приметно број молекула у гасној фази, то јест у случају када је број честица у гасној фази током адсорпционо-десорпционог процеса прибилижно једнак иницијалном броју честица, овај модел се може поједноставити.

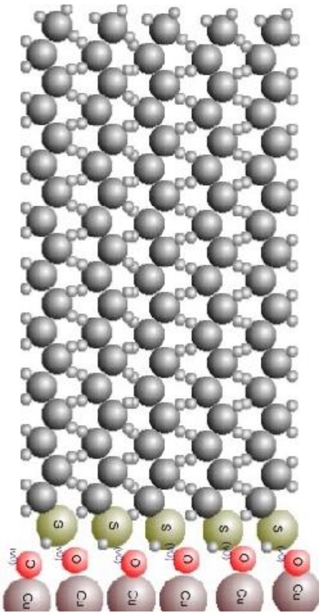
Генерализација Лагергренове једначине за случај мултикомпонентне монослојне адсорпције доводи до следећег система једначина:

$$\begin{aligned}\frac{dN_{a,i}}{dt} &\cong k_{a,i}N_{0,i}\left(M-\sum_{j=1}^{r}N_{a,j}\right)-k_{d,i}N_{a,i}\\ &= k_{l,i}\left(M-\sum_{j=1}^{r}N_{a,j}\right)-k_{d,i}N_{a,i}\end{aligned} \quad , \quad i = 1,\dots r. \qquad (2.5)$$

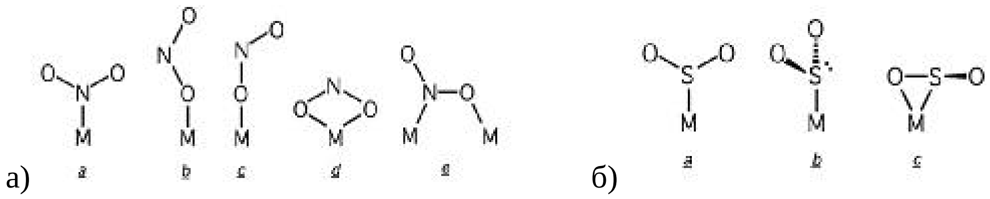
Да би се ови модели могли користити у што већем броју различитих конкретних ситуација, треба обратити пажњу на начин тумачења параметара у једначинама. Параметар M, који описује укупан број расположивих места за адсорпцију на површи је према тренутно постављеним моделима исти за сваки гас, што у стварности не мора бити случај, као што ће да буде показано у наставку.

2.2 Величина честица адсорбата и монослојна адсорпција

У великом броју случајева једна честица адсорбата заузима један адсорпциони центар. То је могуће када су молекули мали или су у питању ланчани молекули који се везују за адсорпциони центар само једним крајем, а остатак молекула је ланац нормалан на површину као што је то на пример случај са заштитом површи метала од корозије помоћу самоорганизујућих монослојева. Слика 2.1 креирана програмом Marvin Sketch по узору на примере из [47] приказује такав случај (адсорпција меркаптана на површини бакар оксида). На сличан начин, заузимањем једног адсорпционог центра по молекулу адсорбата, одвија се адсорпција самоорганизујућих монослојева [48]–[50]. Међутим, могуће је да један молекул адсорбата приликом адсорпције на површину адсорбенса заузме или загради више од једног адсорпционог центра (слика 2.2) тако да се максималан број заузетих места у потпуно попуњеном монослоју за тај адсорбат разликује од броја адсорпционих центара на површини адсорбенса.



Сл. 2.1 Адсорпција меркаптана на бакар оксиду



Сл. 2.2 Адсорпција зависи од структуре и оријентације молекула: а) азот диоксид б) сумпор диоксид, M представља адсорпционе центре на површи метала. Слика је преузета из [51]

Ако је потребно узети у обзир стерне ефекте приликом генерализације кинетичких модела, онда то утиче и на стехиометријске и на диференцијалне једначине. Ако у смеши гасова постоји бар један чији молекули приликом адсорпције не претендују на исти број слободних места (параметар M у досадашњим једначинама), потребно је за те молекуле слободно место моделовати различито; једначина (2.1) има облик

$$A_{g,i} + A_{f,i} \underset{k_{d,i}}{\overset{k_{a,i}}{\rightleftarrows}} A_{a,i}\ , \quad i = 1,\dots r. \tag{2.6}$$

Индекс i се односи на i-ту компоненту у гасној смеши. Уместо једначине (2.2), овде одговара диференцијална једначина у којој се и број слободних места $N_{f,i}$ моделује различито

$$\frac{dN_{a,i}}{dt} = k_{a,i} N_{g,i} N_{f,i} - k_{d,i} N_{a,i}, \quad i = 1,\ldots r. \tag{2.7}$$

Један од начина моделовања броја слободних места за сваку компоненту у гасној смеши јесте посматрањем површинске густине адсорбованих честица тог гаса, χ_i, на ефективној површи сензора, S. Максималан број честица i-те компоненте у гасној смеши којима се површина може прекрити у монослоју, односно максимално могућ број слободних или заузетих места за тај адсорбат, $M_{a,i}$, једнак је производу површинске густине тих места χ_i и ефективне површине сензора намењене адсорпцији, S. Производ $S\chi_i$ је почетни број слободних места за i-ти гас, $M_{a,i}$. Број слободних места током времена стохастички варира приближавајући се некој стационарној вредности око које надаље варира тако да се мења топологија заузетих површина али равнотежни број адсорбованих честица и равнотежни број слободних места остају константни.

Тренутни број слободних места доступних молекулима једне компоненте у гасној смеши је једнак производу површинске густине за тај гас и слободне површине. Слободна површина је са друге стране једнака разлици укупне површине и суме свих заузетих фракција површине на којима се налазе већ адсорбоване честице свих r врста. Свака компонента смесе у том тренутку заузима део површине једнак количнику броја адсорбованих честица те супстанце и њене површинске густине. Стога је тренутни број места слободних за адсорпцију, доступних молекулима i-те врсте гаса:

$$N_{f,i} = \chi_i \left(S - \sum_{j=1}^{r} \frac{N_{a,j}}{\chi_j} \right). \tag{2.8}$$

У сваком тренутку, почетни број честица сваког гаса $N_{0,i}$, мора бити једнак збиру броја адсорбованих честица и оних које су остале у гасној фази. Математички модел вишекомпонентне адсорпције у најопштијем случају кад смеша може садржати макромолекуле, дат је једначином (2.7), стога можемо писати

$$\begin{aligned}\frac{dN_{a,i}}{dt} &= k_{a,i}\left(N_{0,i}-N_{a,i}\right)\left(\chi_i S-\chi_i\sum_{j=1}^{r}\frac{N_{a,j}}{\chi_j}\right)-k_{d,i}N_{a,i} \\ &= k_{a,i}\left(N_{0,i}-N_{a,i}\right)\left(M_{a,i}-\sum_{j=1}^{r}\frac{\chi_i}{\chi_j}N_{a,j}\right)-k_{d,i}N_{a,i}\end{aligned}\quad, \quad i=1,\ldots r, \qquad (2.9)$$

У случајевима када је број адсорбованих честица много мањи од броја честица у гасу по свакој компоненти, генералисани модел који узима у обзир стерне ефекте и односи се на мултикомпонентну адсорпцију, прелази у

$$\begin{aligned}\frac{dN_{a,i}}{dt} &\cong k_{a,i}N_{0,i}\left(M_{a,i}-\sum_{j=1}^{r}\frac{\chi_i}{\chi_j}N_{a,j}\right)-k_{d,i}N_{a,i} \\ &\cong k_{l,i}\left(M_{a,i}-\sum_{j=1}^{r}\frac{\chi_i}{\chi_j}N_{a,j}\right)-k_{d,i}N_{a,i}\end{aligned}\qquad \begin{aligned} i&=1,\ldots r \\ k_{l,i}&=k_{a,i}N_{0,i}\end{aligned} \qquad (2.10)$$

Овако написано, подразумева се да апроксимација важи за све врсте у смеши. Могуће је наравно да неке супстанце имају тако мали парцијални притисак да апроксимација за њих не може да важи. У том случају имамо систем диференцијалних једначина у коме су неке другог а неке првог реда.

2.2.1 Моделовање константи брзина за адсорпцију и десорпцију

Познавање константи брзина за адсорпцију и десорпцију је од суштинске важности за анализу адсорпционо-десорпционог процеса. Међутим, у литератури која се односи на адсорпционо-десорпционе процесе као и у доступним софтверским алатима намењеним испитивању адсорпције (COMSOL Multiphysics), те константе су често полазни параметар, као да су већ познате. Често нису. Моделовање константи брзина за адсорпцију и десорпцију има велики значај зато што од распона нумеричких вредности које узимају константе и параметри у математичким моделима зависи распон нумеричких вредности за константе брзина за адсорпцију и десорпцију а тиме и распон нумеричких вредности резултата и решења добијених поменутим моделима на основу којих доносимо закључке компаративне анализе.

Примена плазмонских сензора није ограничена на детектовање гаса, али ће овде бити дато моделовање константи брзина које се односи на ту примену због значаја који детекција гаса има у пракси (у индустрији, заштити човекове средине, антитерористичкој одбрани...).

Према кинетичкој теорији гасова флукс којим молекули околног гаса долазе на јединичну површ у јединици времена је пропорционалан производу концентрације молекула, n, и њихове средње брзине $\bar{v}$:

$$\Phi = \frac{n\bar{v}}{4} \qquad \left[\frac{1}{m^2 s}\right] \tag{2.11}$$

Из једначине идеалног гаса знамо да је концентрација сваког гаса у смеши пропорционална његовом парцијалном притиску p_i

$$n_i = \frac{p_i}{\mathrm{k_B} T} \tag{2.12}$$

$\mathrm{k_B}$ је Болцманова (Boltzmann) константа а T температура. Пошто је средња брзина молекула гаса $\sqrt{8\mathrm{k_B}T/®\mathrm{m_i}}$ [52], флукс упадних молекула на површ за i-ту компоненту у гасној смеши, ће бити

$$\Phi_i = \frac{p_i}{4\mathrm{k_B}T}\sqrt{\frac{8\mathrm{k_B}T}{®\mathrm{m_i}}} = \frac{p_i}{\sqrt{2®\mathrm{m_i}\mathrm{k_B}T}} \qquad \left[\frac{1}{m^2 s}\right] \tag{2.13}$$

Овде је $\mathrm{m_i}$ маса једног молекула те компоненте у гасној смеши. Овај флукс помножен слободном површином и вероватноћом α_i да пристигли молекул остане адсорбован на површини представља адсорпциону брзину: $~_i p_i N_{f,i} / \sqrt{2®\mathrm{m_i}\mathrm{k_B}T}$.

Са друге стране, десорпциона брзина за i-ту компоненту у гасној смеши је пропорционална броју адсорбованих молекула, $N_{a,i}$, а обрнуто пропорционална средњем времену боравка тих молекула $²_{r,i}$. Коначно, једначину динамике за i-ту компоненту у гасној смеши добијамо из разлике тих брзина, уз примену израза (2.8).

$$\frac{dN_{a,i}}{dt} = \frac{\alpha_i p_i}{\sqrt{2\pi \mathrm{m_i k_B} T}} \left(S - \sum_{j=1}^{r} \frac{N_{a,j}}{\sigma_j} \right) - \frac{N_{a,i}}{\tau_{r,i}} \tag{2.14}$$

α_i је вероватноћа да пристигли молекул остане адсорбован на површини S.

Захваљујући једначини идеалног гаса, парцијални притисак можемо приказати преко броја молекула у гасној фази.

$$\frac{dN_{a,i}}{dt} = \frac{\alpha_i}{\sqrt{2\pi \mathrm{m_i k_B} T}} \frac{N_{g,i} \mathrm{k_B} T}{V} \left(S - \sum_{j=1}^{r} \frac{N_{a,j}}{\sigma_j} \right) - \frac{N_{a,i}}{\tau_{r,i}} \ . \tag{2.15}$$

Да бисмо дошли до облика аналогног једначини датој изразом (2.9), која одговара најопштијем случају, потребно је да број молекула у гасној фази прикажемо као разлику почетног броја и броја адсорбованих молекула и да уместо површине у загради фигурише број адсорпционих места доступних молекулима i-те компоненте у гасној смеши

$$\frac{dN_{a,i}}{dt} = \frac{\alpha_i}{\sigma_i V} \sqrt{\frac{\mathrm{k_B} T}{2\pi \mathrm{m_i}}} \left(N_{0,i} - N_{a,i} \right) \left(\sigma_i S - \sum_{j=1}^{r} \frac{\sigma_i}{\sigma_j} N_{a,j} \right) - \frac{N_{a,i}}{\tau_{r,i}} \tag{2.16}$$

(2.9) и (2.16) су два еквивалентна скупа једначина. На основу њихове аналогије произлази да је константа брзине десорпције

$$k_{d,i} = \frac{1}{\tau_{r,i}} \tag{2.17}$$

Средње време боравка молекула адсорбата на површи, $\tau_{r,i}$, зависи експоненцијално од енергије десорпције [52]:

$$\tau_{r,i} = \tau_{0,i} \exp(\mathrm{E_{d,i}} / \mathrm{R}T) \tag{2.18}$$

T је температура, R је универзална гасна константа а $\tau_{0,i}$ је период којим молекули адсорбата осцилују нормално на површ (што је реципрочна вредност фреквенције термалних вибрација кристалне решетке која је реда 10 THz, [5].

На основу аналогије између израза (2.9) и (2.16) се такође види да је константа брзине за адсорпцију у случају мултикомпонентне више-центарске адсорпције i-те врсте гаса:

$$k_{a,i} = \frac{\sim_i}{\chi_i V}\sqrt{\frac{k_B T}{2\circledR m_i}} \tag{2.19}$$

Константа брзине за адсорпцију је иста и у случају монокомпонентне више-центарске адсорпције. Присуство других гасова у смеши утиче на динамику процеса тако што смањује доступну слободну површину али не утиче на константу брзине за адсорпцију. Она у потпуности зависи од особина молекула гаса (маса, величина) и њиховог афинитета према материјалу од ког је површ. Ако су молекули мали или се приликом адсорпције оријентишу тако да сваки молекул адсорбата заузме само један адсорпциони центар, онда у изразу (2.19) за константу брзине за адсорпцију, уместо површинске густине молекула адсорбата χ_i стоји χ_c, површинска густина адсорпционих центара. Ове две густине су у том случају по бројној вредности исте, било да је у питању мултикомпонентна или монокомпонентна адсорпција, па нема потребе за писањем нове дефиниције.

За дефинисање константе брзине за адсорпцију код линеарног модела је потребно још једном употребити једначину идеалног гаса:

$$k_{l,i} = k_{a,i} N_{0,i} = \frac{\sim_i}{\chi_i V}\sqrt{\frac{k_B T}{2\circledR m_i}}\,\frac{p_i V}{k_B T} = \frac{\sim_i p_i}{\chi_i \sqrt{2\circledR m_i k_B T}} \tag{2.20}$$

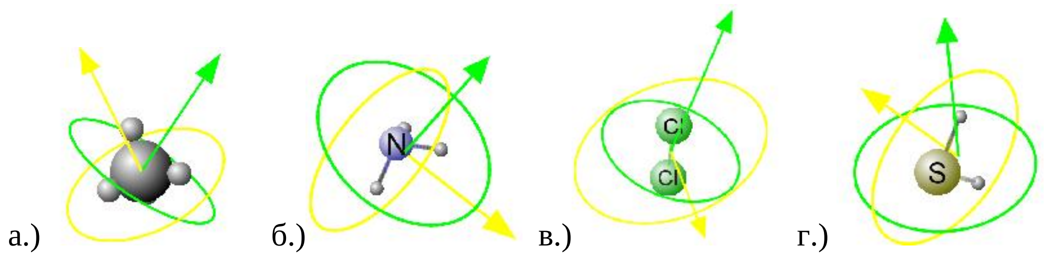
Као и у претходном случају, брзинска константа за адсорпцију зависи од површинске густине адсорбованих молекула гаса коју различито рачунамо, зависно од тога да ли се ради о више-центарској адсорпцији или не.

2.2.2 Површинска густина адсорбованих честица

У литератури је немогуће наћи релевантне бројне вредности за површинску густину адсорбованих честица, потврђене експериментом: експериментално добијене вредности за површинску густину адсорбованих честица се могу односити на равнотежно стање, а не на хипотетички, максимално могући број честица којима би се дата површ могла прекрити у монослоју. Та вредност се мора проценити.

За процену бројних вредности за површинску густину адсорбованих честица, развијен је поступак базиран на коришћењу информација о (био)хемијским супстанцама похрањених у дигиталним базама података у комбинацији са специјализованим софтвером. Развој архивирања и дигиталне обраде података је омогућио постојање великог броја дигиталних банки података, комерцијалних и слободних софтверских алата, који прати стандардизација одговарајућих формата. За извор информација о супстанцама и једињењима је изабрана дигитална база PubChem која се налази на адреси http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/. У њој су архивирани подаци тако да сваки запис има стандардизовани код, шифру CID (unique chemical structure identifier) и сваки запис има формат који може да чита већина комерцијалних програма. Након добављања информације о структури молекула у одговарајућем формату, следећи корак је израчунавање пројектоване површине молекула. У случају моноатомских гасова то је једна вредност, међутим за сложене молекуле се добија распон вредности, зависно од оријентације коју молекул има у односу на површ. За те прорачуне је изабрана фамилија програма Marvin 5.9.3 коју је 2012. године издала софтверска кућа ChemAxon са адресом http://www.chemaxon.com.

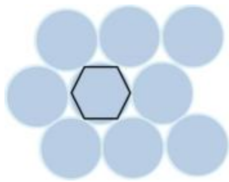
Неки резултати за пројектовану површ молекула генерисани овим програмом су дати на слици 2.3.



Сл. 2.3 Ефикасни пресек молекула у $Å^2$ за: а.) метан (9.08-12.05), б.) амонијак (8.38-10.87), в.) хлор (9.62-16.70), г.) и водоник-сулфид (10.18-13.36)

Прелазак са пројектоване површине молекула на површинску густину адсорбованих молекула представља најтежи проблем. Није га могуће унифицирати неком универзалном процедуром, односно, јако зависи од конкретног случаја. Када сферама прекривамо правоугаону површину тако да њихове додирне тачке чине квадрате (слика 2.4а) површинска густина адсорбованих молекула се добија као инверзна површина круга помножена са $4/\pi$

али чак и у тако једноставном случају начин прекривања површи може да буде и другачији (слика 2.4б). Фактор којим се множи пројектована површ молекула не може зависити само од врсте гаса, потребно је и познавање кристалографске структуре површи.

а.)  б.) 

Сл. 2.4 Густина паковања кругова на квадратну/правоугаону површ

Злато има површински центрирану кубну решетку којој је димензија основне ћелије 0.40786 nm, што значи да је растојање између атома злата у <100> равни 0.40786 nm или 0.2884 nm, па је тиме површинска густина адсорпционих центара око 4 molecules/nm^2. Овако процењена вредност је веома близу податка датих у зборнику [53] где пише "Равна метална површина обично има површинску густину адсорпционих центара од 10^{-5} mol/m^2 или $6 \cdot 10^{18}$ центара по квадратном метру."

Описани поступак за процену површинских густина адсорбованих молекула односно адсорпционих центара је дао вредности које су блиске доступним подацима из литературе [34], [54], а коришћен је за генерисање базе параметара којима се ʾхрани’ интерни софтвер развијан за потребе овог истраживања у MATLAB окружењу и приказан је у референцама [55], [56].

2.3 О оправданости апроксимације линеарним моделом

На основу једначина (1.1) — (1.6) које описују адсорпционо-десорпциони процес на егзактнији начин и једначине (1.7) апроксимативног линеарног модела, видимо да апроксимација утиче само на начин моделовања адсорпционе брзине, а да је десорпциона брзина у оба модела иста. Посматрајмо одвојено изразе тих брзина. Брзина десорпције у оба модела је

$$³_d = k_d N_a . \tag{2.21}$$

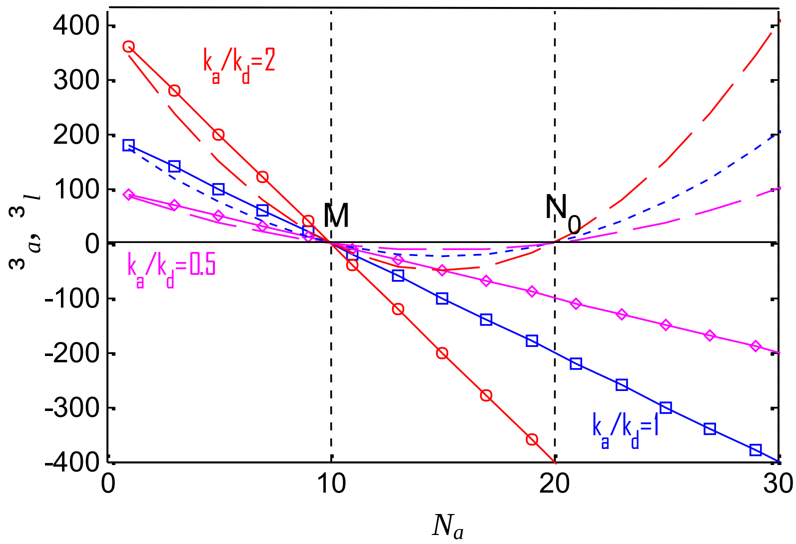
Брзина адсорпције према класичном моделу је

$$^{3}{}_{a} = k_a \left(N_0 - N_a\right)\left(M - N_a\right). \tag{2.22}$$

Брзина адсорпције према апроксимативном линеарном моделу је

$$^{3}{}_{l} = k_a N_0 \left(M - N_a\right). \tag{2.23}$$

Посматрајмо графички брзине адсорпције и десорпције. Нека је хипотетички константа брзине за десорпцију једнака 1. Константа равнотеже је дефинисана односом константи брзина за адсорпцију и десорпцију: k_a/k_d. Посматрајмо адсорпционе брзине за три могуће ситуације: када је константа равнотеже мања од 1, већа од 1 и једнака јединици. На слици 2.5 су графички приказане те брзине за хипотетички случај када на почетку има 20 честица у гасној фази које стреме ка 10 адсорпционих центара на површи. Иако хипотетичке, ове нумеричке вредности су погодне да се на илустративан начин истакне следеће:



Сл. 2.5 Адсорпционе брзине према егзактном моделу (цртане испрекиданим линијама) и према апроксимативном моделу (цртане симболима и пуним линијама) при чему је константа равнотеже: већа од 1 (црвени пар: испрекидана линија и линија са круговима), једнака 1 (плави пар: тачкаста линија и линија са квадратима) и мања од 1 (ружичасти пар: тачка-црта крива и линија са ромбовима)

Иако је формирање апроксимативног модела настало на претпоставци да је почетни број честица много већи од броја адсорбованих у било ком тренутку (па самим тим и кад адсорбат прекрије површ у монослоју), другачије речено много већи од броја адсорпционих центара на површи, област важења апроксимативног модела заправо може бити много шира. Ми адсорпционе брзине посматрамо у домену који је физички остварив. На графику на слици 2.5, та област се налази лево од нула квадратне функције, зато што је број адсорбованих честица који има физичког смисла између 0 и M. У том домену апроксимација егзактног модела линеарним моделом може бити оправдана, чак и када услов под којим је линеарни модел извођен ($N_0 >> M$) није испуњен, ако је константа равнотеже довољно мала. Константа равнотеже је количник константе брзине за адсорпцију и константе брзине за десорпцију према основном моделу монослојне адсорпције.

Видимо да вредности константи брзина за адсорпцију и десорпцију на кључни начин утичу на динамику процеса и на то у којој ће мери бити поуздани резултати анализе добијени на основу коришћења линеарног модела.

У поглављима која следе дати су најпре резултати феноменолошке и стохастичке анализе адсорпционо-десорпционог процеса приказаног помоћу модела изложених у овом поглављу, најпре за један а затим за други модел. Потом су дате квалитативна и квантитативна анализа тих резултата, засноване на што веродостојнијим полазним нумеричким вредностима, које су рачунате поступцима изложеним у овом поглављу.

3 ДЕТЕРМИНИСТИЧКА АНАЛИЗА ПРОЦЕСА МОНОСЛОЈНЕ АДСОРПЦИЈЕ

3.1 Монослојна адсорпција и излазни сигнал сензора

Пошто промена индекса преламања, мерна величина свих плазмонских сензора, независно од излазног сигнала који пратимо (померај резонантне учестаности, померај угла одбијеног снопа зрачења), зависи од адсорпционо-десорпционих процеса који се одвијају на површини којом се простире SPP талас (површински плазмон поларитон), овде најпре посматрамо адсорпцију као појаву, али са тачке гледишта практичне примене на изучавање рада плазмонских сензора. Детерминистичким решавањем диференцијалних једначина којима су моделовани адсорпционо-десорпциони процеси у претходно описаним случајевима добијају се временске зависности броја адсорбованих честица на посматраном адсорбенсу. Од броја адсорбованих честица зависи у којој ће се мери променити услови простирања SPP таласа што детектујемо као промену индекса преламања. На основу промене броја адсорбованих честица добијамо временски ток промене индекса преламања. Он преставља *временски одзив* плазмонског сензора. Осим прелазних стања кроз које систем пролази градећи *прелазни одзив*, од посебног интереса је квантитативна мера брзине успостављања стационарног одзива: *време одзива* као и ниво сигнала у стационарном режиму.

Једначине произашле из Лагергреновог модела кинетичке реакције првог реда су линеарне а линеарност омогућава коришћење разрађених математичких поступака и метода за анализу и обраду информација који су до сада потврђени на многим практичним примерима као што је на пример случај са теоријом линеарних кола у електротехници. Велики број проблема у пракси је решен напросто успостављањем аналогије између величина које карактеришу систем који се проучава и основних параметара електричног кола. [57], [58]. Због тога је значај тог модела толико велики. У ситуацијама када је његова примена оправдана, могуће је временски одзив сензора наћи у аналитичком облику и за најопштији случај: произвољан број гасова у мешавини, произвољан однос између величине молекула било ког гаса и величине молекула на површи адсорбенса. Чињеница је да је линеарни модел у овом раду настао као апроксимација основног нелинеарног модела, и да је потребно испитати ситуације у којима апроксимација не важи, те је решавање једначина произашлих из основног нелинеарног модела монослојне адсорпције такође неопходно.

С обзиром на то да је адсорпција веома добро истражена појава, многа решења већ постоје. Међутим, нека решења су овде дата поново. То је са једне стране због тога што је те изразе потребно користити у другачијој форми, погоднијој за нумеричке експерименте (нпр. решење Рикатијеве једначине у изворном облику у симулацијама доводи до простирања нумеричких грешака и погрешних резултата). Са друге стране зато што су овде та решења дата у облику погодном за анализу појаве са инжењерске тачке гледишта (јасно разликовање прелазних компонената и стационарних стања у коначном одзиву).

3.2 Нелинеарни модел

Када се ради о моно-компонентној адсорпцији, систем једначина дат моделом (1.3) се своди на једну, познату Рикатијеву (Riccati) диференцијалну једначину која је аналитички решива. Детаљан поступак је дат у додатку **А**. Решење дато изразом (1.4) је овде изложено поново, са малом модификацијом: M_a уместо M, да се назначи да и у случају једног гаса теоријски могу постојати стерни ефекти.

$$N_a(t) = \frac{N_0 M_a \left[1 - e^{-k_a(\text{¥} - \ \ )t}\right]}{\text{¥} - \ \ e^{-k_a(\text{¥} - \ \ )t}} \tag{3.1}$$

У њему фигуришу оба корена квадратног полинома који се налази на десној стране једначине (1.3). Изрази (1.5) и (1.6) сада су:

$$\text{¥} = \frac{1}{2}\left[\frac{k_d}{k_a} + N_0 + M_a + \sqrt{\left(\frac{k_d}{k_a} + N_0 + M_a\right)^2 - 4N_0 M_a}\right] \tag{3.2}$$

$$= \frac{1}{2}\left[\frac{k_d}{k_a} + N_0 + M_a - \sqrt{\left(\frac{k_d}{k_a} + N_0 + M_a \right)^2 - 4N_0 M_a} \right] \tag{3.3}$$

За анализу временског одзива је битан експонент у експоненцијалном члану (или члановима) израза за временску еволуцију броја адсорбованих молекула. За анализу временског одзива система са експоненцијалном релаксацијом (што јесте случај са већином система које посматрамо у физичким појавама па и овде), погодно је да временска еволуција буде у облику:

$$N_a(t) = N_{a,\infty} + \sum_m N_{a,t,m} e^{-t/\tau_m} \tag{3.4}$$

У изразу (3.4), први члан је стационарни одзив а сума временски зависних експоненцијалних чланова представља прелазни одзив. У експоненту компоненти прелазног одзива фигуришу *временске константе* τ_m, и од њихове величине зависи брзина опадања експоненцијалних чланова, односно брзина уласка у равнотежу, а тиме и време одзива.

Посматрајмо инверзну вредност временске константе у изразу (3.1).

$$k_{II} = k_a(\text{¥} - \quad) = \frac{k_a}{2}\left[\frac{k_d}{k_a} + N_0 + M_a + \sqrt{\left(\frac{k_d}{k_a} + N_0 + M_a \right)^2 - 4N_0 M_a} \right]$$
$$- \frac{k_a}{2}\left[\frac{k_d}{k_a} + N_0 + M_a - \sqrt{\left(\frac{k_d}{k_a} + N_0 + M_a \right)^2 - 4N_0 M_a} \right] \tag{3.5}$$
$$= k_a \sqrt{\left(\frac{k_d}{k_a} + N_0 + M_a \right)^2 - 4N_0 M_a} = \sqrt{\left(k_d + k_a(N_0 + M_a)\right)^2 - 4k_a^2 N_0 M_a}$$

Израз за временску еволуцију се може написати и другачије, што је погодно за анализу прелазног одзива:

$$N_a(t) = \frac{\text{¥} \quad \left[1 - e^{-k_{II}t}\right]}{\text{¥} - \quad e^{-k_{II}t}} = \quad \left[1 - e^{-k_{II}t}\right] \frac{1}{1 - \frac{\quad}{\text{¥}} e^{-k_{II}t}} \tag{3.6}$$

Разломак у изразу (3.6) се може препознати као сума бесконачног реда (члан у имениоцу је увек мањи од 1, што се види из дефиниције коренова β и ¥ и претпоставке да је дискриминанта позитивна што ће бити доказано накнадно).

$$N_a\left(t\right) = \quad \left[1 - e^{-k_{II}t}\right] \sum_{m=0}^{\infty} \left(\frac{\ }{\text{¥}}\right)^m e^{-mk_{II}t} \tag{3.7}$$

Овај последњи израз се може трансформисати тако да буде истог облика као и израз (3.4).

$$N_a\left(t\right) = \quad + \sum_{i=1}^{\infty} \left(\quad - \text{¥}\right) \left(\frac{\ }{\text{¥}}\right)^m e^{-mk_{II}t} \tag{3.8}$$

Када $t \to \infty$, дакле у равнотежи, сви експоненцијални чланови су ишчезли и број адсорбованих молекула је достигао своју равнотежну вредност β, (¥ смо одбацили као потенцијалну стационарну вредност јер није физички могуће да равнотежни број адсорбованих молекула буде већи од максимално могућег броја на датој површи тј. броја M). Израз (3.8) је погодан јер се у њему јасно виде и стационарно стање и временски зависни чланови.

На основу (3.5) се види да међу временски зависним члановима из (3.8) нема простопериодичних компонената (дискриминанта k_{II} не може бити комплексан број). То се може и математички доказати. Израз (3.5) за k_{II} се може написати у облику:

$$\begin{gathered}\sqrt{k_d^2 + \left(k_a N_0 + k_a M_a\right)^2 + 2k_a^2 k_d\left(N_0 + M_a\right) - 4k_a\left(k_a N_0 M_a\right)} = \\ \sqrt{{k_d}^2 + k_a^2\left(N_0 - M_a\right)^2 + 2k_a k_d\left(N_0 + M_a\right)}\end{gathered} \tag{3.9}$$

Значај нула полинома који се појављују у изразима приликом извођења је велики и током феноменолошке анализе линеарног модела адсорпције, а као што ћемо видети касније и приликом симболичког решавања (система) једначина помоћу математичког софтвера који је коришћен у циљу примене изнетих резултата.

3.3 Детерминистичка анализа адсорпције, линеарни модел

Као што смо видели, погодан облик временске зависности броја адсорбованих молекула омогућава анализу временског одзива у потпуности јер се у њему могу лако уочити и стационарна стања и компоненте прелазног одзива.

Захваљујући линеарности, на једначине линеарног модела је могуће применити Лапласову трансформацију (Laplace) и доћи до решења за временску еволуцију броја адсорбованих молекула у аналитичком облику, чак и у сложенијим случајевима. Зато ће овде бити дата комплетна решења погодна истовремено и за анализу стационарних и за анализу прелазних стања, поново од математички најсложенијег случаја који је у пракси најопштији (произвољна мешавина гасова за чије молекуле није искључено да можда испољавају стерне ефекте приликом адсорбовања) ка математички једноставнијим случајевима који су у пракси хронолошки решавани раније.

Начин на који је вишекомпонентна адсорпција третирана у литератури није погодан за примену на испитивање адсорпције у плазмонским сензорима. Са једне стране то је због тога што је фокус усмерен на изотерме и равнотежна стања [3], [34], [35], [52], а сматрамо да се услови (притисак, температура) не мењају док траје једно мерење и да је оптичко очитавање промене индекса преламања плазмонским сензором довољно брзо (писано је о компонентама које могу да прате наносекундну динамику [31]). Са друге стране то је због тога што је у литератури у којој је фокус усмерен на молекуларне интеракције у плазмонским сензорима [39], дат принципијелни прилаз, без детаљних аналитичких решења која су нама потребна за квантитативне и квалитативне анализе и испитивања утицаја појединачних параметара на динамику рада плазмонског сензора.

Разматра се најпре случај када у смеши могу постојати компоненте код којих величина молекула утиче на динамику процеса – максималну површинску густину адсорпционих места а затим случај када тог утицаја нема.

Ради прегледности, систем једначина којима описујемо кинетику процеса у овом случају (2.10) је овде дат поново

$$\frac{dN_{a,i}}{dt} = k_{l,i}\left(M_{a,i} - \sum_{j=1}^{r} \frac{\chi_i}{\chi_j} N_{a,j} \right) - k_{d,i} N_{a,i} \qquad i = 1,\dots r \tag{3.10}$$

Најпогоднији начин решавања је Лапласовом трансформацијом (Laplace). Њу је могуће применити на функцију која је интеграбилна, каузална и ограничена а то за временску еволуцију броја адсорбованих молекула важи. Додатак **B** садржи дефиницију, основне особине и таблицу најчешће коришћених трансформационих парова.

Поступак је следећи:

Лапласовом трансформацијом пребацимо систем диференцијалних једначина из временског у Лапласов комплексни домен поштујући особину линеарности и правило о диференцирању оригинала (при чему је оригинал функција у временском домену). Тиме се систем диференцијалних једначина у временском домену трансформише у систем алгебарских једначина у комплексном домену.

Након решавања система алгебарских једначина у Лапласовом домену, коначне изразе факторишемо у погодан збир разломака тако да се могу уочити трансформациони парови.

На крају, инверзном трансформацијом, на основу решења аналитичког система једначина у комплексном домену, добијамо коначне изразе за временске еволуције које су решења полазних диференцијалних једначина.

Захваљујући линеарности, за полазни систем (3.18) ће важити:

$$\mathcal{L}\left(\frac{dN_{a,i}}{dt}\right) = k_{l,i} M_{a,i} \mathcal{L}(u) - \sum_{j=1}^{r} \frac{k_{l,i}\chi_i}{\chi_j} \mathcal{L}\left(N_{a,j}\right) - k_{d,i}\mathcal{L}\left(N_{a,i}\right) \qquad i = 1,\dots r \tag{3.11}$$

L је ознака за Лапласову трансформацију, а $u = u(t)$ је Хевисајдова (Heaviside) јединична функција (систем мора бити каузалан, у тренутку пре почетног, за $t < 0$ одзив не може постојати). На основу особине о диференцирању оригинала важи

$$\mathcal{L}\left(\frac{dN_{a,i}}{dt}\right) = s\mathcal{N}_{a,i}\left(s\right) - N_{a,i}\left(t_0\right) \qquad \mathcal{L}\left(N_{a,i}\right) = \mathcal{N}_{a,i} \qquad t_0 = 0, \tag{3.12}$$

Подебљане вредности у запису се односе на Лапласову слику оригинала, посматрану променљиву у Лапласовом комплексном домену. По претпоставци постављеног модела, у почетном тренутку нема адсорбованих молекула па је $N_{a,i}(0) = 0$ за сваку врсту гаса. Према таблици из додатка **B**, Лапласова трансформација Хевисајдове функције је $1/s$ па стога изворни систем диференцијалних једначина у временском домену дат полазном једначином (3.18) у комплексном Лапласовом домену сада има облик

$$s\mathcal{N}_{a,i}\left(s\right) = \frac{k_{l,i}M_{a,i}}{s} - \sum_{j=1}^{r}\frac{k_{l,i}\chi_i}{\chi_j}\mathcal{N}_{a,j}\left(s\right) - k_{d,i}\mathcal{N}_{a,i}\left(s\right) \qquad i = 1,\ldots r \tag{3.13}$$

Добијени систем је систем линеарних алгебарских једначина на који се може применити Гаусов систем елиминације. Решења су рационални изрази који у бројиоцу и имениоцу имају полиноме по *s*, који се могу разложити на суму простијих израза. Анализирањем израза (3.13) са фокусом на полиноме по s који се појављују током решавања, код коначног решења за посматране променљиве у комплексном Лапласовом домену степен полинома Q_i у имениоцу мора бити већи од степена полинома P_i у бројиоцу:

$$\mathcal{N}_{a,i}\left(s\right) = \frac{P_i\left(s\right)}{Q_i\left(s\right)} = \frac{N_\infty}{s} + \sum_{j=1}^{m_{i,1}}\frac{A_{i,j}}{\left(s + \sim_j\right)^{n+1}} + \sum_{j=1}^{m_{i,2}}\frac{B_{i,j}}{s^2 + \ _j^2} + \sum_{j=1}^{m_{i,3}}\frac{C_{i,j}s}{s^2 + ¥_j^2} + \sum_{j=1}^{m_{i,4}}\frac{D_{i,j}\mu_j}{\left(s - ¢_j\right)^2 + \mu_j^2}\ldots \qquad i = 1,\ldots r \tag{3.14}$$

Факторизација у изразу (3.14) је хипотетичка. Нуле су ~, , ¥, и ¢, а *A*, *B*, *C*, *D*, N_∞ и μ су константе. Индекс *i* указује на *i*-ту врсту гаса а *j* на потенцијалну многострукост решења. Овде су ти изрази дати не зато што је вероватно да се у полиномима у изразима које ћемо сретати у овом раду појаве вишеструке (~), негативне (, ¥) или комплексне (¢) нуле, већ због сличности са изразима у таблици Лапласових трансформационих парова датој у прилогу **B** и ради илустрације погодности оваквог начина решавања. Нуле полинома Q_i у имениоцу су битне због тога што је факторизацијом и трансформацијом полазног разломка P_i/Q_i на сабирке погодне за инверзну Лапласову трансформацију много лакше доћи до коначног решења које је линеарна комбинација појединачно добијених инверзних трансформација једноставнијих разломака него до истог тог коначног решења доћи интеграљењем полазног разломка P_i/Q_i у складу са дефиницијом датом у прилогу **B**.

У овом хипотетичком примеру, добијена решења у фреквентном домену дата изразом (3.14) се инверзном Лапласовом трансформацијом пребацују у временски домен, на најлакши начин употребом таблице трансформационих парова. Решења за временске еволуције броја адсорбованих молекула у временском домену која одговарају хипотетичком изразу (3.14) би била:

$$\begin{aligned} N_{a,i}(t) = N_{stac}u(t) + \sum_{j=1}^{m_{i,1}} A_{i,j}\frac{t^n}{n!}e^{-\sim t}u(t) + \sum_{j=1}^{m_{i,2}} B_{i,j}\sin\left(\;_j t\right)u(t) \\ + \sum_{j=1}^{m_{i,3}} C_{i,j}\cos\left(\text{¥}_j t\right)u(t) + \sum_{j=1}^{m_{i,4}} D_{i,j}\sin\left(\mu t\right)e^{\text{¢} t}u(t)... \end{aligned} \qquad i = 1,...r \qquad (3.15)$$

$u(t)$ је јединична Хевисајдова функција (једнака нули пре нултог тренутка, јединици после) која обезбеђује каузалност.

Са практичног становишта, овај поступак је изузетно погодан за анализу јер се лако уоче компоненте које се односе на стационарна и прелазна решења у сваком појединачном решењу тј. у сваком коначном решењу за временску еволуцију броја адсорбованих молекула сваког појединачног гаса у мешавини.

Поступак се може демонстрирати за случај једне компоненте у гасној смеши. Полазна једначина у временском домену је (2.5), поново овде дата ради једноставности праћења

$$\frac{dN_a}{dt} = k_a N_0 \left(M_a - N_a\right) - k_d N_a = k_l \left(M_a - N_a\right) - k_d N_a \qquad (3.16)$$

Ако применимо Лапласову трансформацију на ову линеарну диференцијалну једначину првог реда, добићемо линеарну једначину у Лапласовом домену:

$$s\mathcal{N}_a(s) - N_a(0) = k_l\left(\frac{M_a}{s} - \mathcal{N}_a(s)\right) - k_d\mathcal{N}_a(s) \tag{3.17}$$

У почетном тренутку нема адсорбованих молекула, па је

$$\mathcal{N}_a(s)(s + k_l + k_d) = \frac{k_l M_a}{s} \tag{3.18}$$

Коначно:

$$\mathcal{N}_a(s) = \frac{k_l M_a}{s(s + k_l + k_d)} \tag{3.19}$$

Даље решавање је непотребно јер се у таблици трансформационих парова Лапласове траансформације датој у додатку **В** може уочити да се ради о функцији експоненцијалног приближавања. Искористићемо и особине Лапласове трансформације.

$$\begin{aligned} N_a(t) &= \mathcal{L}^{-1}\left\{\mathcal{N}_a(s)\right\} = \mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{k_l M_a}{s(s + k_l + k_d)}\right\} = \mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{k_l M_a}{k_l + k_d}\frac{k_l + k_d}{s(s + k_l + k_d)}\right\} \\ &= \frac{k_l M_a}{k_l + k_d}\mathcal{L}^{-1}\left\{\frac{k_l + k_d}{s(s + k_l + k_d)}\right\} = \frac{k_l M_a}{k_l + k_d}\left(1 - e^{-(k_l + k_d)t}\right)u(t) \end{aligned} \tag{3.20}$$

У односу на решавање интеграљењем, ово је бржи начин а у случају вишекомпонентних мешавина гаса, свакако незаменљив.

Постојање разлике између броја адсорпционих центара кристалне решетке адсорбенса и броја адсорпционих места која молекули могу запосести на површи **не утиче** на поступак примене Лапласове трансформације при решавању система једначина дефинисаних математичким моделима. Та разлика је кључна за моделовање константи брзина за адсорпцију и десорпцију, а за примену Лапласове трансформације линеарност је од суштинске важности. Овде следи демонстрација поступка за двокомпонентну смешу гасова.

3.3.1 Адсорпција бинарне смеше гасова

У случају када се у околини адсорбенса налази бинарна смеша гасова чији су молекули упоредивих величина са молекулима који чине адсорпционе центре на површи, тако да је за обе компоненте у гасној смеши број места у максимално попуњеном монослоју на површи исти, полазни систем једначина дат изразом (3.10) у развијеном облику има изглед:

$$\begin{aligned}\frac{dN_{a_1}}{dt} &= k_{l_1}\left(M - N_{a_1} - N_{a_2}\right) - k_{d_1}N_{a_1}\\ \frac{dN_{a_2}}{dt} &= k_{l_2}\left(M - N_{a_1} - N_{a_2}\right) - k_{d_2}N_{a_2}\end{aligned} \tag{3.21}$$

Ако уведемо претпоставку да у почетном тренутку нема адсорбованих молекула, и применимо Лапласову трансформацију на овај систем линеарних диференцијалних једначина првог реда, добићемо систем линеарних алгебарских једначина у Лапласовом домену

$$\begin{aligned}s\mathcal{N}_{a_1}(s) - N_{a_1}(0) &= k_{l_1}\left(\frac{M}{s} - \mathcal{N}_{a_1}(s) - \mathcal{N}_{a_2}(s)\right) - k_{d_1}\mathcal{N}_{a_1}(s)\\ s\mathcal{N}_{a_2}(s) - N_{a_2}(0) &= k_{l_2}\left(\frac{M}{s} - \mathcal{N}_{a_1}(s) - \mathcal{N}_{a_2}(s)\right) - k_{d_2}\mathcal{N}_{a_2}(s)\end{aligned} \tag{3.22}$$

Кад групишемо чланове систем постаје

$$\begin{aligned}\mathcal{N}_{a_1}(s)\left(s + k_{l_1} + k_{d_1}\right) + k_{l_1}\mathcal{N}_{a_2}(s) &= \frac{k_{l_1}M}{s}\\ k_{l_2}\mathcal{N}_{a_1}(s) + \mathcal{N}_{a_2}(s)\left(s + k_{l_2} + k_{d_2}\right) &= \frac{k_{l_2}M}{s}\end{aligned} \tag{3.23}$$

Решење овог система линеарних једначина је

$$\begin{aligned}\mathcal{N}_{a_1}(s) &= \frac{Mk_{l_1}\left(s + k_{d_2}\right)}{s\left[s^2 + s\left(k_{l_1} + k_{d_1} + k_{l_2} + k_{d_2}\right) + \left(k_{l_2}k_{d_1} + k_{l_1}k_{d_2} + k_{d_1}k_{d_2}\right)\right]} = \frac{Mk_{l_1}\left(s + k_{d_2}\right)}{s\left[s^2 + bs + c\right]}\\ \mathcal{N}_{a_2}(s) &= \frac{Mk_{l_2}\left(s + k_{d_1}\right)}{s\left[s^2 + s\left(k_{l_1} + k_{d_1} + k_{l_2} + k_{d_2}\right) + \left(k_{l_2}k_{d_1} + k_{l_1}k_{d_2} + k_{d_1}k_{d_2}\right)\right]} = \frac{Mk_{l_2}\left(s + k_{d_1}\right)}{s\left[s^2 + bs + c\right]}\end{aligned} \tag{3.24}$$

$$b = k_{l_1} + k_{d_1} + k_{l_2} + k_{d_2} \qquad c = k_{l_2}k_{d_1} + k_{l_1}k_{d_2} + k_{d_1}k_{d_2}$$

Обе променљиве имају исти полином у имениоцу. Од нула тог полинома зависи природа решења у временском домену и број компонената у временском одзиву сваког појединачног гаса.

Од дискриминанте b^2-4c зависи да ли ће нуле у имениоцу полинома бити идентичне, реалне и различите или коњуговано-комплексне. Трансформисањем се израз за дискриминанту не може довести у форму из које је очигледно да она за све вредности константи брзина (које су реални позитивни бројеви) мора бити увек већа или једнака нули. Појава комплексних нула у имениоцу израза за број адсорбованих молекула у фреквентном домену указује на непригушене или пригушене, синусне или косинусне, осцилације у временском домену. То се види након разлагања израза на збир простијих количника и примене инверзне Лапласове трансформације коришћењем трансформационих парова који су дати у прилогу **B**. Међу појавама и ситуацијама које су биле изучаване током израде овога рада не постоји она код које се у фреквентном домену појављују комплексне нуле у имениоцу израза за број адсорбованих молекула. Наставак текста се односи на практичне ситуације о којима ће даље бити речи.

Под условом да је дискриминанта позитивна и да су корени квадратне једначине у имениоцу реални и различити, систем (3.23) се може представити као

$$\mathcal{N}_{a_1}(s)=\frac{Mk_{l_1}\left(s+k_{d_2}\right)}{s\left[s^2+bs+c\right]}=Mk_{l_1}\left[\frac{A_1}{s}+\frac{B_1}{(s+\sim)}+\frac{C_1}{(s+\quad)}\right]$$

$$\mathcal{N}_{a_2}(s)=\frac{Mk_{l_2}\left(s+k_{d_1}\right)}{s\left[s^2+bs+c\right]}=Mk_{l_2}\left[\frac{A_2}{s}+\frac{B_2}{(s+\sim)}+\frac{C_2}{(s+\quad)}\right] \tag{3.25}$$

α и β су корени полинома у имениоцу, исти за оба гаса

$$\begin{aligned}\sim &=\frac{1}{2}\left[-\left(k_{l_1}+k_{d_1}+k_{l_2}+k_{d_2}\right)+\sqrt{\left(k_{l_1}+k_{d_1}+k_{l_2}+k_{d_2}\right)^2-4\left(k_{l_2}k_{d_1}+k_{l_1}k_{d_2}+k_{d_1}k_{d_2}\right)}\right]\\ &=\frac{1}{2}\left[-\left(k_{l_1}+k_{d_1}+k_{l_2}+k_{d_2}\right)-\sqrt{\left(k_{l_1}+k_{d_1}+k_{l_2}+k_{d_2}\right)^2-4\left(k_{l_2}k_{d_1}+k_{l_1}k_{d_2}+k_{d_1}k_{d_2}\right)}\right]\end{aligned} \tag{3.26}$$

A_1, B_1, C_1, A_2, B_2 и C_2 су константе

$$A_1 = \frac{k_{d_2}}{c}, \qquad B_1 = \frac{c + k_{d_2}\left(\sim - b\right)}{c\left(\quad - \sim\right)}, \qquad C_1 = \frac{c + k_{d_2}\left(\quad - b\right)}{c\left(\sim - \quad\right)}$$
$$A_2 = \frac{k_{d_1}}{c}, \qquad B_2 = \frac{c + k_{d_1}\left(\sim - b\right)}{c\left(\quad - \sim\right)}, \qquad C_2 = \frac{c + k_{d_1}\left(\quad - b\right)}{c\left(\sim - \quad\right)} \qquad (3.27)$$

Инверзном Лапласовом трансформацијом израза (3.25) (или коришћењем таблице најчешће коришћених трансформационих парова, додатак **B**) добијамо изразе за временске еволуције броја адсорбованих молекула једног односно другог гаса у којима су јасно уочљиво да сваки гас има у временском одзиву једно стационарно стање и два транзијентна:

$$N_{a_1}\left(t\right) = Mk_{l_1}\left[A_1 + B_1 e^{-\sim t} + C_1 e^{- \quad t}\right]$$
$$N_{a_2}\left(t\right) = Mk_{l_2}\left[A_2 + B_2 e^{-\sim t} + C_2 e^{- \quad t}\right] \qquad (3.28)$$

На основу анализе добијеног решења видимо да гасови у смеши ˮједнаким кораком’ напредују ка успостављању равнотежног стања. То што су у имениоцима њихових решења у фреквентном Лапласовом домену идентични полиноми, значи да ће у временском домену након инверзне Лапласове трансформације сабирци који представљају компоненте прелазног решења имати исте временске константе у експоненту експоненцијалних чланова. Оно што се разликује је удео којим та прелазна компонента учествује у коначном одзиву сваког појединог гаса што се огледа у различитим константама којима се ти експоненцијални чланови множе.

Захваљујући линеарности диференцијалних једначина којима је описан систем, могућа је генерализација на случај произвољне смеше гасова. У Лапласовом домену ћемо и за произвољан број полазних међузависних диференцијалних једначина добити аналитички решив систем алгебарских једначина и лако одредити временске еволуције броја адсорбованих молекула за сваки од гасова у смеши. Ова решења су драгоцена зато што се на основу њих може стећи увид у то на који начин додати гасови утичу на динамику процеса, да ли гасови у мешавини истом брзином улазе у своја равнотежна стања или неки пре неки касније, која су њихова равнотежна стања кад су сами и колико има утицаја на то неки додати гас, под којим условима се може побољшати селективност или осетљивост сензора...

За истраживање селективности или осетљивости сензора је потребно утврдити везу између броја адсорбованих молекула појединих гасова у мешавини и величине битне за мерљиви излазни сигнал сензора. Пошто су сензори које разматрамо плазмонски, то значи да је код њих излазни сигнал индекс преламања односно релативна диелектрична пермитивност.

3.3.2 Адсорпција тернарне смеше гасова

У случају када се у околини адсорбенса налази тернарна смеша гасова чији су молекули упоредивих величина са молекулима који чине адсорпционе центре на површи, тако да је за сваку компонненту у гасној смеши број места у максимално попуњеном монослоју на површи исти, полазни систем једначина дат изразом (3.10) у развијеном облику има изглед:

$$\begin{aligned}
\frac{dN_{a_1}}{dt} &= k_{l_1}\left(M - N_{a_1} - N_{a_2} - N_{a_3}\right) - k_{d_1}N_{a_1} \\
\frac{dN_{a_2}}{dt} &= k_{l_2}\left(M - N_{a_1} - N_{a_2} - N_{a_3}\right) - k_{d_2}N_{a_2} \\
\frac{dN_{a_3}}{dt} &= k_{l_3}\left(M - N_{a_1} - N_{a_2} - N_{a_3}\right) - k_{d_3}N_{a_3}
\end{aligned} \tag{3.29}$$

Ако уведемо претпоставку да у почетном тренутку нема адсорбованих молекула, и применимо Лапласову трансформацију на овај систем линеарних диференцијалних једначина првог реда, добићемо систем линеарних алгебарских једначина у Лапласовом домену

$$\begin{aligned}
s\mathcal{N}_{a_1}(s) - N_{a_1}(0) &= k_{l_1}\left(\frac{M}{s} - \mathcal{N}_{a_1}(s) - \mathcal{N}_{a_2}(s) - \mathcal{N}_{a_3}(s)\right) - k_{d_1}\mathcal{N}_{a_1}(s) \\
s\mathcal{N}_{a_2}(s) - N_{a_2}(0) &= k_{l_2}\left(\frac{M}{s} - \mathcal{N}_{a_1}(s) - \mathcal{N}_{a_2}(s) - \mathcal{N}_{a_3}(s)\right) - k_{d_2}\mathcal{N}_{a_2}(s) \\
s\mathcal{N}_{a_3}(s) - N_{a_3}(0) &= k_{l_3}\left(\frac{M}{s} - \mathcal{N}_{a_1}(s) - \mathcal{N}_{a_2}(s) - \mathcal{N}_{a_3}(s)\right) - k_{d_3}\mathcal{N}_{a_3}(s)
\end{aligned} \tag{3.30}$$

Кад решимо овај систем линеарних једначина и урадимо инверзну ЛАпласову трансформацију помоћу табеле дате у прилогу **B** добију се експлицитни аналитички изрази за промену броја адсорбованих честица са временом за сваку компоненту у тернарној смеши и они имају следећи облик

$$\begin{aligned} N_{a_1}(t) &= Mk_{l_1}\left[A_1 + B_1 e^{-\sim t} + C_1 e^{-\ t} + D_1 e^{-\text{¥} t}\right] \\ N_{a_2}(t) &= Mk_{l_2}\left[A_2 + B_2 e^{-\sim t} + C_2 e^{-\ t} + D_2 e^{-\text{¥} t}\right] \\ N_{a_3}(t) &= Mk_{l_3}\left[A_3 + B_3 e^{-\sim t} + C_3 e^{-\ t} + D_3 e^{-\text{¥} t}\right] \end{aligned} \tag{3.31}$$

У претходној једначини фигуришу коренови полинома трећег реда $P_3(s) = s^3 + c_2 s^2 + c_1 s + c_0 = (s-\sim)(s-\ \ )(s-\text{¥})$. Коефицијенти полинома су

$$\begin{aligned} c_2 &= k_{l,1} + k_{l,2} + k_{l,3} + k_{d,1} + k_{d,2} + k_{d,3} \\ c_1 &= k_{l,1}\left(k_{d,2} + k_{d,3}\right) + k_{l,2}\left(k_{d,1} + k_{d,3}\right) + k_{l,3}\left(k_{d,2} + k_{d,1}\right) \\ &\quad + k_{d,1}k_{d,2} + k_{d,2}k_{d,3} + k_{d,1}k_{d,3} \\ c_0 &= k_{l,3}k_{d,1}k_{d,2} + k_{l,1}k_{d,3}k_{d,2} + k_{l,2}k_{d,1}k_{d,3} + k_{d,3}k_{d,1}k_{d,2} \end{aligned} \tag{3.32}$$

Стационарна стања за број адсорбованих честица сваке компоненте су

$$A_1 = \frac{-k_{d,2}k_{d,3}}{\sim\ \ \text{¥}} \qquad A_2 = \frac{-k_{d,1}k_{d,3}}{\sim\ \ \text{¥}} \qquad A_3 = \frac{-k_{d,2}k_{d,1}}{\sim\ \ \text{¥}} \tag{3.33}$$

Константе које одговарају компонентама прелазног одзива чије ишчезавање зависи од ~, за сваку компоненту у тернарној смеши су

$$B_1 = \frac{\left(\sim + k_{d,2}\right)\left(\sim + k_{d,3}\right)}{\sim\left(\sim -\ \ \right)\left(\sim - \text{¥}\right)} \quad B_2 = \frac{\left(\sim + k_{d,1}\right)\left(\sim + k_{d,3}\right)}{\sim\left(\sim -\ \ \right)\left(\sim - \text{¥}\right)} \quad B_3 = \frac{\left(\sim + k_{d,2}\right)\left(\sim + k_{d,1}\right)}{\sim\left(\sim -\ \ \right)\left(\sim - \text{¥}\right)} \tag{3.34}$$

Константе које одговарају компонентама прелазног одзива чије ишчезавање зависи од , за сваку компоненту у тернарној смеши су

$$C_1 = \frac{\left(\ \ + k_{d,2}\right)\left(\ \ + k_{d,3}\right)}{\left(\ \ - \sim\right)\left(\ \ - \text{¥}\right)} \quad C_2 = \frac{\left(\ \ + k_{d,1}\right)\left(\ \ + k_{d,3}\right)}{\left(\ \ - \sim\right)\left(\ \ - \text{¥}\right)} \quad C_3 = \frac{\left(\ \ + k_{d,2}\right)\left(\ \ + k_{d,1}\right)}{\left(\ \ - \sim\right)\left(\ \ - \text{¥}\right)} \tag{3.35}$$

Константе које одговарају компонентама прелазног одзива чије ишчезавање зависи од ¥, за сваку компоненту у тернарној смеши су

$$D_1 = \frac{\left(¥ + k_{d,2}\right)\left(¥ + k_{d,3}\right)}{¥\left(¥ - \sim\right)\left(¥ - \quad\right)} \qquad D_2 = \frac{\left(¥ + k_{d,1}\right)\left(¥ + k_{d,3}\right)}{¥\left(¥ - \sim\right)\left(¥ - \quad\right)} \qquad D_3 = \frac{\left(¥ + k_{d,2}\right)\left(¥ + k_{d,1}\right)}{¥\left(¥ - \sim\right)\left(¥ - \quad\right)} \quad (3.36)$$

Аналогним поступком се може добити аналитички израз за промену броја адсорбованих честица са временом за сваку компоненту у гасној смеши са произвољним бројем компоненти. На основу тих израза можемо анализирати излазни сигнал плазмонског сензора и одговарајућу мерну величину.

3.4 Адсорпција и излазни сигнал сензора

У литератури која се односи на плазмонске сензоре наведеној у уводу може се наћи о начинима побуђивања и детектовања површинских плазмона поларитона у различитим материјалима, под различитим условима, као и о електромагнетној теорији простирања површинских плазмона. У уводу је показано како је излазни сигнал плазмонског сензора оптичке природе и да је он условљен адсорпцијом односно сваком површинском променом која би могла утицати на успостављање и простирање SPP таласа. Излазни сигнал може бити било који параметар светлосног снопа одбијеног са површине. Ако меримо рефлексију, она ће бити висока на свим таласним дужинама сем оне која одговара осцилацијама SPP таласа. На тој таласној дужини ће се појавити изражен минимум у рефлексионом спектру. Свака површинска промена која утиче на формирање и простирање SPP таласа, доводи до померања тог минимума, те за детекцију може послужити мерење помераја те таласне дужине у рефлексионом спектру (или резонантне учестаности која јој одговара). Геометријски положај дифракционих шара се такође може посматрати и може се пратити померај угла под којим се светлост одбија. Сви параметри одбијеног електромагнетног зрачења су међусобно повезани и погодни да буду излазни сигнал који пратимо. Суштински, сви зависе од карактеристика материјала и медијума кроз који се зрачење простире а параметар којим карактеристике материјала и медијума моделујемо јесте индекс преламања и зато њега овде сматрамо мерном величином чија промена током времена чини одзив сензора.

За потребе истраживања у оквиру ове дисертације је неопходно истаћи важне чињенице:

Као што је показано на слици 1.1 у уводној глави, спрега површинских плазмона поларитона и околине је могућа оптичким путем. Побуда сензора и очитавање врше се светлосним снопом, дакле електромагнетским таласом који се простире кроз диелектричну средину. Овакви таласи не могу се директно спрегнути са површинским плазмоном поларитоном због неусклађености вредности њихових таласних вектора, већ је неопходно применити структуре за прилагођавање (нпр. оптичке призме у Кречмановој или Отоовој конфигурацији, низове апертура, браговске решетке итд). Присуство адсорбата мења вредност индекса преламања на површини и тиме модификује простирање површинског плазмона поларитона. То значи да за одзив плазмонских сензора чији је рад могућ захваљујући адсорпционо-десорпционим процесима, није битно само познавање временске еволуције броја адсорбованих молекула сваког појединачног гаса у мешавини, већ је битно знати и оптичке особине ових гасова.

Нека је индекс преламања околног медијума n_e, док је индекс преламања адсорбата n_A. Бројна вредност индекса преламања адсорбата не мора бити једнака вредностима које се односе на гасну фазу, зато што површинска густина адсорбованих честица може бити таква да индекс преламања одговара више кондензованој фази.

Мислимо на апсолутни индекс преламања – број који показује колико пута је брзина светлости (електромагнетног зрачења) у некој средини, c, мања од брзине светлости у вакууму, c_0, и који зависи од параметара средине кроз коју се зрачење простире по формули:

$$n = \frac{c_0}{c} = \sqrt{\frac{\mu\varepsilon}{\mu_0\varepsilon_0}} = \sqrt{\mu_r\varepsilon_r} \qquad (3.37)$$

При томе карактеристике средине представљене релативном магнетном пермеабилношћу μ_r и релативном електричном пермитивношћу ε_r нису исте за све таласне дужине електромагнетног таласа. Што је мања таласна дужина то је индекс преламања већи и талас се прелама под већим углом, нпр. у оптичком делу светлосног зрачења љубичаста светлост се прелама више од црвене. Индекс преламања зависи и од температуре: на вишим температурама се густина медијума смањује а брзина простирања зрачења кроз медијум расте што значи да индекс преламања опада са порастом температуре. Дакле, индекс преламања зависи и од врсте материјала, од конкретне супстанце кроз коју зрачење пролази и од таласне дужине тог зрачења и од услова при којима се то дешава (температура), а ми га овде кроз моделе, прорачуне и симулације користимо као константу. То је због тога што су мерења промене индекса преламања везана за таласну дужину која одговара осцилацијама SPP таласа и у њеној околини га можемо сматрати константним. Додатно, од тренутка када је сензор спреман за једно мерење (нпр. површина је грејањем очишћена од претходног адсорбата, сензор је постављен у средину са одређеним притиском, температуром, запремином...) до тренутка када се мерење заврши (сензор је у датим условима достигао стационарно стање), параметре средине такође сматрамо константним. То је реална претпоставка јер се и адсорпција гаса и оптичко очитавање одигравају брзо у поређењу са променама параметара средине.

Да би се израчунале оптичке особине система, неопходно је одредити ефективну вредност индекса преламања на плазмонској површини. За ово се користи метода ефективног медијума (EMA, Effective Medium Approximation), једна од основних техника одређивања макроскопских оптичких особина нанокомпозита [59]. Ово је нарочито важно у случају плазмонских метаматеријала, који представљају метал-диелектричне композите карактеристичних димензија знатно мањих од радне таласне дужине у вакууму. Зависно од конкретне геометрије, одређивање ефективних оптичких параметара може бити врло комплексно. За одређивање ефективних оптичких коефицијената танких филмова за TM поларизацију површинских електромагнетских таласа примењива је тзв. *формула простог мешања*.

Нека је $V_{\max}$ запремина коју би заузимао адсорбат у случају да у потпуности прекрије површ у монослоју. V_{ad} је нека стварна тренутна запремина коју заузимају тренутно адсорбованих N_a молекула. Када се теорија ефективног медијума примени на систем који ми у овом раду посматрамо, за ефективни индекс преламања се добије [60], [61]:

$$n_{eff} = \frac{1}{V_{\max}}\left[\left(V_{\max} - V_{ad}\right)n_e + V_{ad} n_A\right] = n_e + \left(n_A - n_e\right)\frac{V_{ad}}{V_{\max}}. \qquad (3.38)$$

Ако све запремине прикажемо преко запремине једног молекула важиће:

$$n_{eff} = n_e + \left(n_A - n_e\right)\frac{N_a V_{1ad}}{M V_{1ad}} = n_e + \frac{\left(n_A - n_e\right)}{M} N_a = n_e + \Delta n_{eff}. \qquad (3.39)$$

Из претходне једначине видимо да је промена ефективног индекса преламања Δn_{eff} пропорционална броју адсорбованих молекула:

$$\Delta n_{eff} = n_{eff} - n_e = \frac{\left(n_A - n_e\right)}{M} N_a = w N_a. \qquad (3.40)$$

Промена индекса преламања је, као и индекс преламања, бездимензиони број али се у литератури, посебно на графицима и дијаграмима може наићи на ознаку RIU, што значи јединица индекса преламања (refractive index unit). Фактор пропорционалности односно тежински фактор w је

$$w = \frac{\left(n_A - n_e\right)}{M}. \qquad (3.41)$$

У случају вишекомпонентне адсорпције еквивалентан израз за промену ефективног индекса преламања је

$$\Delta n_{eff} = \sum_{i=1}^{r} N_{a,i} \frac{\left(n_{Ai} - n_e\right)}{M} = \sum_{i=1}^{r} w_i N_{a,i} \qquad (3.42)$$

Овде је важно напоменути да генерализација на случај када постоје стерни ефекти и у општем случају, сваки гас у мешавини има различит број молекула у максимално попуњеном монослоју на површи $M_{a,i}$, доводи до једначине

$$\Delta n_{eff} = \sum_{i=1}^{r} N_{a,i} \frac{\left(n_{Ai} - n_e\right)}{M_{a,i}} = \sum_{i=1}^{r} w_i N_{a,i} \qquad (3.43)$$

Додатно, оптичке особине гаса у гасној фази нису исте као оптичке особине истог тог гаса у адсорбованој или кондензованој фази. О томе треба водити рачуна приликом избора нумеричких вредности за израчунавање тежинских фактора.

За комплетан увид у квалитет и прецизност рада сензора неопходно је размотрити и изворе и узроке флуктуација које су у реалним физичким системима неизбежне, поготово ако се ради о механизмима који су фундаментални за само функционисање сензорске компоненте (сопствени односно својствени (intrinsic) механизми). Те флуктуације граде унутрашњи (сопствени) шум и одређују граничне перформансе сензора.

4. СТОХАСТИЧКА АНАЛИЗА МОНОСЛОЈНЕ АДСОРПЦИЈЕ

4.1 Адсорпција и унутрашњи шум плазмонских сензора

Промена индекса преламања је величина која може да флуктуира. Узроци флуктуација промене индекса преламања могу бити многобројни. Могу бити оптичке природе (нпр. услед просторних или фреквентних флуктуација испитног снопа електромагнетног зрачења) [17] или електричне природе (нпр. флуктуације на излазу фотодетектора и у електронским колима којима вршимо даљу обраду детектованог сигнала) или могу бити последица флуктуација у броју адсорбованих честица. Флуктуације оптичке или електричне природе потичу од компонената које можемо унапредити (тако што употребимо квалитетнији ласер, бољу фотодиоду, напреднију мерну технику или процедуру за обраду мерног сигнала) и зато их називамо спољним изворима шума. Адсорпционо-десорпциони процеси су фундаментални за функционисање плазмонских сензора, они граде користан сигнал. Међутим, природа адсорпционо-десорпционих процеса је, као и за све природне појаве, у основи стохастичка. Флуктуације настале током адсорпционо-десорпционог процеса спадају у унутрашње изворе шума плазмонских сензора, и без њих се не може имати комплетна слика догађања у систему. Те флуктуације постоје у сваком тренутку. Број адсорбованих честица и у стационарном стању непрекидно флуктуира око неке стационарне вредности, мења се тополошки изглед површине али у просеку, прекривеност остаје иста. Што је тренутни број адсорбованих честица мањи, то су флуктуације приметније и од већег интереса.

Постоји више приступа моделовању адсорпционо-десорпционих флуктуација. Они су засновани на теорији вероватноће и математичкој статистици, развијеним научним областима са богатом литературом посвећеном методама, алатима и резултатима везаним за анализу случајних процеса уопште ([62]–[65], да поменемо само неке), или у некој конкретној области (физичка хемија, физика, техничке науке) [66]–[72]. Међутим, иако је литература везана за стохастику богата и разноврсна, велики број књига о стохастици покрива само стохастичку, а не и детерминистичку анализу посматраних процеса. Литература у којој се детерминистичка и стохастичка анализа појављују заједно је често уско фокусирана на неку конкретну појаву па су и закључци везани за конкретне резултате. Иако је ова дисертација посвећена анализи процеса монослојне адсорпције у плазмонским сензорима, генерални приступ је задржан где год је то било могуће и резултати се могу применити на све (адсорпционо-десорпционе) појаве за које важи исти математички модел.

Флуктуације броја адсорбованих честица и промене индекса преламања у времену ће бити рачунате на два начина. Један начин се односи на методу која се заснива на експлицитном рачунању генеришуће функције вероватноћа тих случајних променљивих. Испоставља се да је тај начин применљив на случај када адсорпционо-десорпциони процес посматрамо као реакцију првог реда [65], [73]. Други начин се односи на метод момената ([37], [70]). Методом момената долазимо до аналитичких израза за моменте посматране случајне променљиве и без познавања експлицитног израза за генеришућу функцију вероватноћа или густину расподеле вероватноће. Метод момената је применљив и на случај када адсорпционо-десорпциони процес посматрамо као реакцију другог реда. Показано је да су, у случају када су обе методе применљиве, добијени резултати исти. За испитивање динамике равнотежних флуктуација: спектралне густине снаге флуктуација броја адсорбованих честица и спектралне густине снаге флуктуација промене индекса преламања се може користити Ланжевенов метод ([70], [73]). Конкретно, у овом поглављу ће бити детаљно изложена примена поменутих метода на анализу флуктуација у временском домену у општем случају када се адсорпционо-десорпциони процес моделује основним нелинеарним моделом, а затим у посебном случају када се адсорпционо-десорпциони процес може описати линеарним кинетичким моделом реакције првог реда, и то најпре за монокомпонентну адсорпцију, па потом за двокомпонентну адсорпцију, након чега ће бити изложена генерализација за ситуацију у којој је број гасова у мешавини произвољан. Даље, у случају кинетичког модела реакције првог реда, биће разматран утицај стерних ефеката и могућност одређивања комплетне стохастичке слике система (свих момената). На крају ће бити дат начин рачунања флуктуација индекса преламања на основу познате еволуције флуктуација броја адсорбованих честица. У следећем поглављу су дате познате премисе о адсорпцији као случајном процесу, опис поступка стохастичке анализе и дефиниције неопходне за примену тог поступка на истраживање унутрашњег шума у плазмонским сензорима.

4.2 Монослојна адсорпција као случајан процес

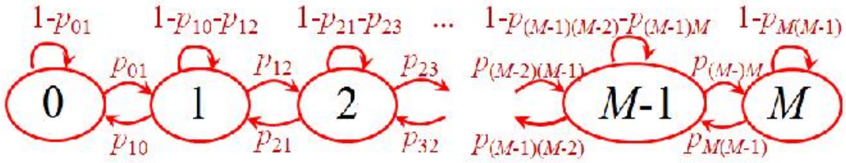
За разлику од детерминистичког приступа где посматрамо временску зависност конкретне променљиве величине, на пример адсорбоване количине честица на адсорбенсу, која за исте почетне услове у одређеним временским тренуцима има увек исту вредност, у стохастичкој анализи посматрамо **вероватноћу** да та иста посматрана променљива величина, сада посматрана као случајна променљива, има конкретну вредност. То значи да при истим почетним условима појединачне реализације процеса могу бити различите, и да су вредности посматране величине у конкретним временским тренуцима непредвидиве и непознате. Међутим, статистички посматран велики број појединачних реализација може може се окарактерисати параметрима као што су средња вредност, стандардна девијација и релативне флуктуације, тако да процес, у статистичком смислу, може бити предвидив. Случајна величина коју посматрамо, доступна мерењу (као што је нпр. промена индекса преламања), може бити последица мноштва случајних чинилаца чије нам је праћење понаособ немогуће. Увид у микроскопске чиниоце система није увек могућ али се њихов утицај огледа у чињеници да су посматране макроскопске величине стохастичке функције по времену. Стохастички приказ система помоћу макроскопских величина је назван макроскопски а у понекој литератури мезоскопски [70], иако се под тим појмом може подразумети и опис феномена који је на граници квантне и класичне механике [73].

Стохастичка анализа, исто као и детерминистичка, почиње увек дефинисањем процеса. Стохастичка анализа кинетике хемијских процеса је изучавана и резултати су дати у класичним радовима ([71], [74], [75]). Међутим, ни једно од коначних решења у поменутим референцама није директно применљиво за одређивање нивоа унутрашњег шума у плазмонским сензорима и дефинисање минималног детектабилног сигнала, те ће у овој глави стохастичка анализа адсорпционог процеса бити рађена поново, прилагођена за даљу примену на анализу унутрашњег шума плазмонских сензора, али по истом поступку и под истим претпоставкама о самој природи процеса. Адсорпционо-десорпциони процеси, као и многи природни процеси, хемијске реакције или друштвени и биолошки процеси у којима се посматра популација јединки или чинилаца, могу се сматрати Марковљевим процесима [72]. Главна особина Марковљевих процеса је да стање система у неком тренутку зависи само од претходног стања. Марковљев процес је, по дефиницији, у потпуности дефинисан тренутним вероватноћама стања и вероватноћама прелаза између тих стања.

Да бисмо цео процес могли да посматрамо као Марковљев, временски тренуци посматрања морају да буду довољно велики да се процес прелаза између тих вредности комплетно одигра, а опет довољно блиски да би реализација неке вредности заиста зависила од прве (суседне) претходне вредности.

Случајна променљива коју ми посматрамо је број адсорбованих честица на површини, задржаћемо ознаку N_a. Она је последица колективног дејства независних случајних догађаја (адсорпције или десорпције појединачних честица). То је дискретна случајна променљива: ако се на површини може адсорбовати максимално M честица, онда постоји $M + 1$ могућих вредности за N_a ($0, 1, ... M$). Временски интервал између два суседна тренутка, обележимо га са Δt, је много мањи од укупног времена посматрања, довољно мали да се у времену између та два тренутка може одиграти највише једна елементарна промена: адсорпција једне честице, десорпција једне честице. На тај начин дискретна случајна променљива коју представља број адсорбованих честица из трена у трен, формира Марковљев процес са дискретним стањима, такозвани Марковљев низ (Markov chain). Могућа стања на површи (број адсорбованих честица) су елементи скупа $\{0,\ldots,M\}$. Прелази између тих стања се виде на дијаграму (слика 4.1). Кругови означавају стања, број у кругу означава број адсорбованих молекула тог стања а уз стрелице су назначене вероватноће да систем из стања на почетку стрелице током интервала Δt пређе у стање на крају стрелице. Малим словима p

су обележене вероватноће прелаза између појединих стања. При томе је нпр. p_{01} вероватноћа да систем пређе из почетног стања са 0 адсорбованих честица у суседно стање са једном адсорбованом честицом, p_{23} вероватноћа да систем пређе из стања са 2 адсорбоване честице у суседно стање са три адсорбоване честице итд. Ако дође до промене (адсорпцијом или десорпцијом), из једног стања може се прећи само у суседна (зато што је врменски интервал толико кратак да стигне да се одигра само једна промена) и то је приказано стрелицама које излазе из посматраног стања ка суседнима, а ако се у посматраном интервалу није десила ни једна промена систем остаје у стању у ком је био што је приказано стрелицом која полази и завршава у истом стању. Укупан збир вероватноћа на стрелицама које излазе из стања (рачунајући и ону која се у исто стање враћа) мора бити 1.



Сл. 4.1 Дијаграм стања за број адсорбованих честица на површини. Кругови су стања, број у кругу је број адсорбованих молекула тог стања а уз стрелице су назначене вероватноће да систем из стања на почетку стрелице током интервала Δt пређе у стање на крају стрелице.

У литератури (референце [67], [73]) је описан начин формирања *главне једначине* на основу које се врши анализа свих случајних процеса (независно од тога да ли су Марковљеви или не). У [37] је стохастичком анализом адсорпционо-десорпционог процеса том методом одређена временска еволуција броја адсорбованих молекула за случај монокомпонентне адсорпције моделоване основним нелинеарним моделом монослојне адсорпције. Тај поступак ће бити коришћен и овде.

Пошто се у једно стање може стићи само из суседних, вероватноћа $P_{N_a}\left(t+\Delta t\right)$ да систем у тренутку t + Δt буде у стању N_a је једнака збиру вероватноћа да је систем из претходних суседних стања адсорпцијом или десорпцијом једне честице прешао у посматрано стање у току периода Δt и вероватноће да је у том стању већ био, па се током периода Δt није променио:

$$P_{N_a}(t+\Delta t) = P_{N_a-1}(t)\, p(N_a - 1 \to N_a) + P_{N_a+1}(t)\, p(N_a + 1 \to N_a) + P_{N_a}(t)\, p(N_a \to N_a) \tag{4.1}$$

$P_{N_a-1}(t)$ је вероватноћа да је систем у тренутку t био у стању N_a – 1, а $P_{N_a+1}(t)$ је вероватноћа да је систем у тренутку t био у стању N_a + 1. При томе је вероватноћа да се у неком стању остане једнака вероватноћи да се из њега не оде:

$$P_{N_a}(t+\Delta t) = P_{N_a-1}(t)\, p(N_a - 1 \to N_a) + P_{N_a+1}(t)\, p(N_a + 1 \to N_a) + P_{N_a}(t)\left[1 - p(N_a \to N_a - 1) - p(N_a \to N_a + 1)\right] \tag{4.2}$$

Вероватноћа прелаза је производ вероватноће прелаза у јединици времена, обележимо је са W, и посматраног временског интервала Δt. Нпр:

$$p(N_a - 1 \to N_a) = W(N_a - 1 \to N_a)\Delta t \tag{4.3}$$

Једначину (4.2) је сад могуће написати у следећем облику

$$\frac{P_{N_a}(t+\Delta t) - P_{N_a}(t)}{\Delta t} = P_{N_a-1}(t) W(N_a - 1 \to N_a) + P_{N_a+1}(t) W(N_a + 1 \to N_a) - P_{N_a}(t)\left[W(N_a \to N_a - 1) + W(N_a \to N_a + 1)\right] \tag{4.4}$$

Посматрање граничног случаја када временски период тежи нули доводи до диференцијалне једначине:

$$\frac{dP_{N_a}(t)}{dt} = P_{N_a-1}(t) W(N_a - 1 \to N_a) + P_{N_a+1}(t) W(N_a + 1 \to N_a) - P_{N_a}(t)\left[W(N_a \to N_a - 1) + W(N_a \to N_a + 1)\right] \tag{4.5}$$

Пошто смо посматрали Марковљев процес првог реда у коме су битни само прелази између суседних стања имамо на десној страни два позитивна сабирка са вероватноћама доласка у стање N_a и два негативна члана са вероватноћама одласка из стања N_a.

Од начина на који се дефинишу вероватноће прелаза између суседних стања зависи облик главне једначине којом почиње свака примена овог метода на конкретну ситуацију па самим тим и многи стохастички параметри и закључци до којих се касније долази. У овом раду разматрамо два детерминистичка модела монослојне адсорпције (описани су у претходним поглављима, у даљем тексту се појављују под називом линеарни односно нелинеарни модел), те ће и стохастичка анализа касније бити дата одвојено. За решавање главне једначине, овде је то једначина (4.5), у оба случаја се користи генеришућа функција вероватноћа.

Генеришућа функција вероватноћа (у наставку – ГФВ) је дефинисана за дискретне случајне промењливе као бесконачан степени ред ([37], [63], [65], [67]), у извођењима датим касније користимо тај израз:

$$F(s,t) = \sum_{N_a=0}^{\infty} P_{N_a}(t) s^{N_a} = P_0(t) + P_1(t)s + P_2(t)s^2 + P_3(t)s^3 + \dots \quad |s| \le 1 \tag{4.6}$$

Промењљива s је бездимензиона величина која служи да обезбеди конвергенцију (зато је неопходно ограничење по апсолутној вредности). На основу генеришуће финкције вероватноћа могу се добити све вероватноће у сваком тренутку као и сви моменти посматране стохастичке промењљиве. Нпр. први извод генеришуће функције по промењљивој s је

$$\frac{\partial F(s,t)}{\partial s} = P_1(t) + 2sP_2(t) + 3P_3(t)s^2 + \dots = \sum_{N_a=1}^{\infty} N_a P_{N_a}(t) s^{N_a-1} \quad |s| \le 1 \tag{4.7}$$

У извођењима која следе појављиваће се суме у којима фигуришу $P_{N_a-1}(t)$ и $P_{N_a+1}(t)$, у којима такође можемо препознати парцијални извод ГФВ за случајну промењљиву N_a, јер важи:

$$\frac{\partial F(s,t)}{\partial s} = \sum_{N_a=0}^{\infty} N_a P_{N_a}(t) s^{N_a-1} = \sum_{N_a=0}^{\infty} (N_a-1) P_{N_a-1}(t) s^{N_a-2}$$

$$= \sum_{N_a=0}^{\infty} (N_a+1) P_{N_a+1}(t) s^{N_a} \quad |s| \le 1 \tag{4.7a}$$

У случају када у суми фигурише $P_{N_a-1}(t)$, подразумевамо да је вероватноћа $P_{-1}(t)$ у првом члану $-P_{-1}(t)/s^2$ једнака нули јер је то вероватноћа да систем буде у непостојећем стању сви остали чланови се уклапају у развој из израза (4.7).

Први извод генеришуће функције по промењљивој s у тачки s = 1 представља средњу тј. очекивану вредност случајне промењљиве у времену

$$\overline{N_a} = E\left\{N_a\left(t\right)\right\} = \left.\frac{\partial F\left(s,t\right)}{\partial s}\right|_{s=1} \tag{4.8}$$

Други централни момент случајне променљиве се такође може добити из генеришуће функције вероватноћа. Други извод генеришуће функције по променљивој *s* је

$$\frac{\partial^2 F\left(s,t\right)}{\partial s^2} = \sum_{N_a=0}^{\infty} N_a\left(N_a-1\right)P_{N_a}\left(t\right)s^{N_a-2} \quad \left|s\right| \le 1 \tag{4.9}$$

За s = 1, претходни израз је

$$\left.\frac{\partial^2 F\left(s,t\right)}{\partial s^2}\right|_{s=1} = \sum_{N_a=0}^{\infty} N_a^2 P_{N_a}\left(t\right) - \sum_{N_a=0}^{\infty} N_a P_{N_a}\left(t\right) = \overline{N_a{}^2} - \overline{N_a} \tag{4.9a}$$

Зато се до варијансе долази на основу израза:

$$D\left\{N_a\left(t\right)\right\} = \overline{N_a{}^2} - \overline{N_a}^2 = \left.\frac{\partial^2 F\left(s,t\right)}{\partial s^2}\right|_{s=1} + \left.\frac{\partial F\left(s,t\right)}{\partial s}\right|_{s=1} - \left(\left.\frac{\partial F\left(s,t\right)}{\partial s}\right|_{s=1}\right)^2 \tag{4.10}$$

Релативне флуктуације се добијају по дефиницији:

$$¢\left\{N_a\left(t\right)\right\} = \sqrt{\frac{D\left\{N_a\left(t\right)\right\}}{E\left\{N_a\left(t\right)\right\}^2}} \tag{4.11}$$

У случају када посматрамо више случајних променљивих истовремено (као нпр. у случају мултикомпонентне адсорпције) генеришућа функција вероватноћа зависи од здружене расподеле вероватноћа. Нпр. у случају да посматрамо две случајне променљиве, генеришућа функција вероватноћа се формира двоструком сумом у којој свака случајна променљива има свој индекс а уместо обичне вероватноће дефинише се здружена расподела вероватноћа $P_{N_{a1},N_{a2}}\left(t\right)$ да у неком тренутку буде тачно N_{a1} адсорбованих честица једне врсте и тачно N_{a2} адсорбованих честица друге врсте:

$$F\left(s_1, s_2, t\right) = \sum_{N_{a1}=0}^{\infty} \sum_{N_{a2}=0}^{\infty} P_{N_{a1},N_{a2}}\left(t\right) s_1^{N_{a1}} s_2^{N_{a2}} \quad \left|s_1\right|, \left|s_2\right| \le 1 \tag{4.12}$$

Током извођења стохастичке анализе користићемо парцијалне изводе

$$\frac{\partial F\left(s_1,s_2,t\right)}{\partial s_1}=\sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}}\sum_{N_{a1}=0}^{M}N_{a1}P_{N_{a1},N_{a2}}\left(t\right)s_1^{N_{a1}-1}s_2^{N_{a2}}\Bigg|_{s_1,s_2=1}=\overline{N_{a1}} \tag{4.13}$$

$$\frac{\partial F\left(s_1,s_2,t\right)}{\partial s_2}=\sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}}\sum_{N_{a1}=0}^{M}N_{a2}P_{N_{a1},N_{a2}}\left(t\right)s_1^{N_{a1}}s_2^{N_{a2}-1}\Bigg|_{s_1,s_2=1}=\overline{N_{a2}} \tag{4.14}$$

$$\begin{gathered}\frac{\partial^2 F\left(s_1,s_2,t\right)}{\partial s_1\partial s_2}=\frac{\partial^2 F\left(s_1,s_2,t\right)}{\partial s_2\partial s_1}=\\ \sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}}\sum_{N_{a1}=0}^{M}N_{a1}N_{a2}P_{N_{a1},N_{a2}}\left(t\right)s_1^{N_{a1}-1}s_2^{N_{a2}-1}\Bigg|_{s_1,s_2=1}=\overline{N_{a1}N_{a2}}\neq\overline{N_{a1}}\cdot\overline{N_{a2}}\end{gathered} \tag{4.15}$$

Дефинисање генеришуће функције вероватноћа и њено коришћење за налажење момената посматраних случајних променљивих у генералном случају мултикомпонентне адсорпције је аналогно дефинисању и изразима датим за случај једне и две случајне променљиве.

Поступак спровођења стохастичке анализе примењује се следећим редом:

Ради повезивања вероватноћа суседних стања $P_{N_a}\left(t\right)$, $P_{N_a-1}\left(t\right)$ и $P_{N_a+1}\left(t\right)$ у изразу главне једначине којом почиње стохастичка анализа, овде је то једначина (4.5), цела једначина се помножи бесконачним степеним редом променљиве s. Након тога се добије израз у коме је могуће препознати блокове који се односе на генеришућу функцију вероватноћа (ГФВ) и она постаје парцијална диференцијална једначина по ГФВ. Решавањем добијене парцијалне диференцијалне једначине, стохастичка слика процеса постаје у потпуности позната.

Да би се описани поступак демонстрирао примером, потребно је дефинисати вероватноће прелаза у главној једначини а оне се разликују, зависно од изабраног модела монослојне адсорпције.

4.3. Нелинеарни модел

Примена описаног поступка стохастичке анализе на адсорпционо-десорпционе процесе за које се мора користити нелинеарни модел доводи до парцијалне диференцијалне једначине по ГФВ за коју тренутно не постоји решење у аналитичком облику па је неопходно користити метод момената ([37], [70]) који даје аналитичка решења за средње вредности посматраних величина, дисперзију и флуктуације, али не даје експлицитни израз за генеришућу функцију и функцију вероватноће.

Број честица у гасној фази N_g и број честица адсорбата N_a се могу посматрати као две случајне променљиве, као што је урађено у [37]. Вероватноћу тог догађаја (да у тренутку t буде N_a адсорбованих честица и N_g честица у гасној фази) обележимо са $P(N_g, N_a, t)$. Те случајне променљиве су повезане тако што свако повећавање броја честица у гасној фази десорпцијом једне честице истовремено значи смањење броја адсорбованих честица за један односно свако смањење броја честица у гасној фази адсорпцијом истовремено значи повећање броја адсорбованих честица за један. Као и до сада, посматрамо довољно мали временски интервал у коме се може десити једна или ни једна промена, те се у свако стање прилико адсорпције или десорпције може стићи само из суседних стања. Аналогно једначини (4.2), вероватноћа да систем буде у стању са (N_g, N_a) честица у тренутку (t+Δt) зависи од претходног стања:

$$\begin{aligned} P_{N_g,N_a}(t+\Delta t) = &P_{N_g+1,N_a-1}(t)\,p(N_a-1\to N_a)+P_{N_g-1,N_a+1}(t)\,p(N_a+1\to N_a) \\ &+P_{N_g,N_a}(t)\left[1-p(N_a\to N_a-1)-p(N_a\to N_a+1)\right] \end{aligned} \tag{4.16}$$

Вероватноће прелаза су у овом случају

$$p(N_a-1\to N_a)=k_a(N_g+1)\left[M-(N_a-1)\right]\Delta t$$
$$p(N_a+1\to N_a)=k_d(N_a+1)\Delta t$$

$$\begin{aligned} p(N_a\to N_a+1)&=k_aN_g(M-N_a)\Delta t \\ p(N_a\to N_a-1)&=k_dN_a\Delta t \end{aligned} \tag{4.17}$$

k_a је константа брзине за адсорпцију а k_d је константа брзине за десорпцију. Комбиновањем једначине за вероватноћу $P(N_g, N_a, t+\Delta t)$ и израза за вероватноће прелаза између суседних стања (4.17) долази се до једначине

$$\begin{aligned} \frac{P_{N_g,N_a}(t+\Delta t)-P_{N_g,N_a}(t)}{\Delta t} = &P_{N_g+1,N_a-1}(t)k_a(N_g+1)\left[M-(N_a-1)\right] \\ &+P_{N_g-1,N_a+1}(t)k_d(N_a+1)-P_{N_g,N_a}(t)\left[k_aN_g(M-N_a)+k_dN_a\right] \end{aligned} \tag{4.18}$$

У граничном случају када посматрани интервал тежи нули добија се

$$\frac{dP_{N_g,N_a}(t)}{dt}=P_{N_g+1,N_a-1}(t)k_a\left(N_g+1\right)\left[M-\left(N_a-1\right)\right] \\ +P_{N_g-1,N_a+1}(t)k_d\left(N_a+1\right)-P_{N_g,N_a}(t)\left[k_aN_g\left(M-N_a\right)+k_dN_a\right] \tag{4.19}$$

Аналогно једначини (4.12), генеришућа функција у овом случају је

$$F\left(s_g,s_a,t\right)=\sum_{N_g=N_0}^{N_0-M}\sum_{N_a=0}^{M}P_{N_g,N_a}(t){s_g}^{N_g}{s_a}^{N_a} \quad \left|s_g\right|,\left|s_a\right|\le 1 \tag{4.20}$$

Множењем једначине (4.19) са ${s_g}^{N_g}{s_a}^{N_a}$ и сумирањем по N_g и N_a добије се

$$\begin{aligned}&\frac{d}{dt}\sum_{N_g=N_0}^{N_0-M}\sum_{N_a=0}^{M}P_{N_g,N_a}(t){s_g}^{N_g}{s_a}^{N_a}= \\ &k_a\sum_{N_g=N_0}^{N_0-M}\sum_{N_a=0}^{M}\left(N_g+1\right)\left[M-\left(N_a-1\right)\right]P_{N_g+1,N_a-1}(t){s_g}^{N_g}{s_a}^{N_a} \\ &+k_d\sum_{N_g=N_0}^{N_0-M}\sum_{N_a=0}^{M}\left(N_a+1\right)P_{N_g-1,N_a+1}(t){s_g}^{N_g}{s_a}^{N_a} \\ &-\sum_{N_g=N_0}^{N_0-M}\sum_{N_a=0}^{M}\left[k_aN_g\left(M-N_a\right)+k_dN_a\right]P_{N_g,N_a}(t){s_g}^{N_g}{s_a}^{N_a}\end{aligned} \tag{4.21}$$

У складу са овом нотацијом и особинама генеришуће функције датим у (4.13) – (4.15), у једначини (4.21) се променљиве могу прегруписати тако да је у њој могуће издвојити целине које се односе на генеришућу функцију вероватноћа и њене парцијалне изводе:

$$\begin{aligned}&\frac{d}{dt}\sum_{N_g=N_0}^{N_0-M}\sum_{N_a=0}^{M}P_{N_g,N_a}(t){s_g}^{N_g}{s_a}^{N_a}=k_aMs_a\sum_{N_g=N_0}^{N_0-M}\sum_{N_a=0}^{M}\left(N_g+1\right)P_{N_g+1,N_a-1}(t){s_g}^{N_g}{s_a}^{N_a-1} \\ &-k_as_a^2\sum_{N_g=N_0}^{N_0-M}\sum_{N_a=0}^{M}\left(N_g+1\right)\left(N_a-1\right)P_{N_g+1,N_a-1}(t){s_g}^{N_g}{s_a}^{N_a-2} \\ &+k_ds_g\sum_{N_g=N_0}^{N_0-M}\sum_{N_a=0}^{M}\left(N_a+1\right)P_{N_g-1,N_a+1}(t){s_g}^{N_g}{s_a}^{N_a}-k_aMs_g\sum_{N_g=N_0}^{N_0-M}\sum_{N_a=0}^{M}N_gP_{N_g,N_a}(t){s_g}^{N_g-1}{s_a}^{N_a}\end{aligned}$$

$$+k_a s_g s_a \sum_{N_g=N_0}^{N_0-M} \sum_{N_a=0}^{M} N_g N_a P_{N_g,N_a}(t) s_g^{N_g-1} s_a^{N_a-1} - k_d s_a \sum_{N_g=N_0}^{N_0-M} \sum_{N_a=0}^{M} N_a P_{N_g,N_a}(t) s_g^{N_g} s_a^{N_a-1}$$
(4.22)

Израз (4.22) у зависности од генеришуће функције вероватноћа (ГФВ) је

$$\frac{dF}{dt} = k_a M s_a \frac{\partial F}{\partial s_g} - k_a s_a^2 \frac{\partial^2 F}{\partial s_g \partial s_a} + k_d s_g \frac{\partial F}{\partial s_a} - k_a M s_g \frac{\partial F}{\partial s_g} + k_a s_g s_a \frac{\partial^2 F}{\partial s_g \partial s_a} - k_d s_a \frac{\partial F}{\partial s_a} \quad (4.23)$$

У сређеном облику, парцијална диференцијална једначина по ГФВ је

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \left(s_a - s_g\right)\left[k_a M \frac{\partial F}{\partial s_g} - k_a s_a \frac{\partial^2 F}{\partial s_g \partial s_a} - k_d \frac{\partial F}{\partial s_a}\right] \quad (4.24)$$

Ова парцијална диференцијална једначина другог реда, колико је познато, није решена тако да експлицитни израз за ГФВ, на основу кога би се добили сви моменти, немамо. Међутим, у већини ситуација од практичног значаја није неопходно познавање експлицитног израза за генеришућу функцију. За рачунање средње вредности посматране величине, средњих одступања и релативних флуктуација, довољно је познавање првог и другог момента посматраних случајних променљивих. Метода момената се спроводи на следећи начин:

Ако се тражи први момент неке случајне променљиве онда се парцијална диференцијална једначина по ГФВ диференцира једном по одговарајућој променљивој *s*. За одређивање временске еволуције средњег броја адсорбованих честица посматра се променљива s_a:

$$\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial F}{\partial s_a} =$$

$$\left(s_a - s_g\right)\frac{\partial}{\partial s_a}\left[k_a M \frac{\partial F}{\partial s_g} - k_a s_a \frac{\partial^2 F}{\partial s_g \partial s_a} - k_d \frac{\partial F}{\partial s_a}\right] + \left[k_a M \frac{\partial F}{\partial s_g} - k_a s_a \frac{\partial^2 F}{\partial s_g \partial s_a} - k_d \frac{\partial F}{\partial s_a}\right] \quad (4.25)$$

Новонасталу једначину посматрамо за вредност $s_g = s_a = 1$:

$$\left.\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial F}{\partial s_a}\right|_{s_a=s_g=1} = k_a M \left.\frac{\partial F}{\partial s_g}\right|_{s_a=s_g=1} - k_a s_a \left.\frac{\partial^2 F}{\partial s_g \partial s_a}\right|_{s_a=s_g=1} - k_d \left.\frac{\partial F}{\partial s_a}\right|_{s_a=s_g=1} \quad (4.25a)$$

У њој се препознају моменти у складу са дефиницијама.

$$\frac{d\overline{N_a}}{dt} = k_a M\overline{N_g} - k_a\overline{N_g N_a} - k_d\overline{N_a} \tag{4.26}$$

Ова једначина у многим случајевим постаје диференцијална једначина по моментима која се даље решева методама за решавање обичних диференцијалних једначина. У случајевима када нема интеракција између честица адсорбоване и гасне фазе, односно када се случајне променљиве N_g и N_a могу посматрати као независне, важиће

$$P_{N_g,N_a}(t) \approx P_{N_g}(t) P_{N_a}(t) \tag{4.27}$$

из чега следи да је

$$\overline{N_g N_a} = \overline{N_g} \cdot \overline{N_a} \tag{4.27a}$$

У том случају једначина (4.26) постаје

$$\frac{d\overline{N_a}}{dt} = k_a\overline{N_g}\left(M - \overline{N_a}\right) - k_d\overline{N_a} \tag{4.28}$$

Овај облик је еквивалентан једначини која на детерминистички начин описује адсорпционо-десорпциони процес. Ова обична диференцијална једначина је решива и решење се поклапа са детерминистичким решењем за еволуцију броја адсорбованих честица.

Поступак одређивања другог централног момента (дисперзије односно варијансе) броја адсорбованих честица је аналоган: једначина (4.24) се диференцира два пута по променљивој s_a, а затим се у новонасталој обичној диференцијалној једначини посматраној за вредност $s_g = s_a = 1$, препознају моменти.

Када се генеришућа функција диференцира два пута по s_a добије се

$$\frac{\partial^2 F(s_a, s_g, t)}{\partial s_a^2} = \sum_{N_g=0}^{M-N_{a1}} \sum_{N_a=0}^{M} N_a (N_a - 1) P_{N_{a1},N_{a2}}(t) s_a^{N_a-2} s_g^{N_g} \Bigg|_{s_a,s_g=1} = \overline{N_a^2} - \overline{N_a} \tag{4.29}$$

Након диференцирања једначине (4.24) двапута по s_a, уз услов из претходне једначине добије се диференцијална једначина у којој је непозната други момент броја адсорбованих честица.

$$\begin{aligned}&\frac{d\overline{N_a^2}}{dt}+2\left[k_d+k_a\left(N_0-\overline{N_a}\right)\right]\overline{N_a^2}=\\&k_aMN_0-\left[k_d+k_a\left(2MN_0-N_0-M\right)\right]\overline{N_a}-k_a\left(2M-1\right)\overline{N_a^2}\end{aligned}\tag{4.30}$$

Приликом решавања ове једначине, користимо решење за први момент $\overline{N_a}$ које је једнако детерминистичком решењу добијеном у поглављу о детерминистичкој анализи, једначине (3.9)-(3.11)

$$N_a\left(t\right)=\frac{N_0M\left[1-e^{-k_a\left(\yen-\ \right)t}\right]}{\yen-\quad e^{-k_a\left(\yen-\ \right)t}}\tag{4.31}$$

У њему је значење ознака исто као и у поглављу о детерминистичкој анализи: k_a је константа брзине за адсорпцију а ¥ и   су:

$$\yen=\frac{1}{2}\left[\frac{k_d}{k_a}+N_0+M+\sqrt{\left(\frac{k_d}{k_a}+N_0+M\right)^2-4N_0M}\right]\tag{4.32}$$

$$=\frac{1}{2}\left[\frac{k_d}{k_a}+N_0+M-\sqrt{\left(\frac{k_d}{k_a}+N_0+M\right)^2-4N_0M}\right]\tag{4.33}$$

Поштујемо почетни услов да други момент $\overline{N_a^2}$ у почетном тренутку буде нула. Након тога се добије израз за дисперзију:

$$D\left\{N_a\right\}=\overline{N_a^2}-\overline{N_a}^2=\frac{N_0M\left[1-e^{-k_a\left(\yen-\ \right)t}\right]}{\yen-\quad e^{-k_a\left(\yen-\ \right)t}}\left(1-\frac{N_0\left[1-e^{-k_a\left(\yen-\ \right)t}\right]}{\yen-\quad e^{-k_a\left(\yen-\ \right)t}}\right)\tag{4.34}$$

У њему се може препознати веза између дисперзије и средње вредности.

$$D\left\{N_a\right\}=\overline{N_a^2}-\overline{N_a}^2=\overline{N_a}\left(1-\frac{\overline{N_a}}{M}\right)\tag{4.35}$$

Израз за релативне флуктуације је затим

$$¢\left\{N_a\right\}=\sqrt{\frac{D\left\{N_a\right\}}{\overline{N_a}^2}}=\sqrt{\left(\frac{1}{\overline{N_a}}-\frac{1}{M}\right)}\tag{4.36}$$

Значи, под условима када средња вредност броја честица одговара броју честица у детерминистичком изразу за брзину процеса, други централни момент (дисперзија) и релативне флуктуације се могу израчунати на основу познате средње вредности броја адсорбованих честица.

4.4 Линеарни модел

4.4.1 Линеарни модел – монокомпонентна адсорпција

По овом моделу, где се број гасних честица сматра константним, вероватноћа прелаза приликом адсорпције је:

$$p\left(N_a-1 \rightarrow N_a\right)=k_l\left(M-\left(N_a-1\right)\right) \Delta t \tag{4.37}$$

Вероватноћа прелаза приликом десорпције је:

$$p\left(N_a+1 \rightarrow N_a\right)=k_d\left(N_a+1\right) \Delta t \tag{4.38}$$

Вероватноћа да се не догоди промена у временском интервалу Δt је

$$p\left(N_a \rightarrow N_a\right)=1-k_l\left(M-N_a\right) \Delta t-k_d N_a \Delta t \tag{4.39}$$

k_l је константа брзине за адсорпцију према линеарном моделу, k_d је константа брзине за десорпцију према линеарном моделу, Δt временски интервал између два тренутка посматрања система, а M је број адсорпционих центара на површи. Главна једначина, на основу које следи даљи поступак стохастичке анализе у случају монокомпонентне адсорпције моделоване линеарним моделом је:

$$\begin{aligned} \frac{dP_{N_a}(t)}{dt} = & P_{N_a-1}(t) k_l\left[M-\left(N_a-1\right)\right] \\ & +P_{N_a+1}(t) k_d\left(N_a+1\right) \\ & -P_{N_a}(t)\left[k_l\left(M-N_a\right)+k_d N_a\right] \end{aligned} \tag{4.40}$$

У овој једначини се јављају вероватноће $P_{N_a}(t)$, $P_{N_a-1}(t)$ и P_{N_a+1} које нису исте, али су повезане помоћу генеришуће функције која повезује те суседне чланове. Најпре помножимо израз (4.40) са s^{N_a}. Затим сумирајмо све изразе у којима се N_a креће од 0 до ∞. Након сумирања израз постаје:

$$\sum_{N_a=0}^{\infty} s^{N_a} \frac{dP_{N_a}(t)}{dt}=\sum_{N_a=0}^{\infty} s^{N_a} P_{N_a-1}(t) k_l\left[M-\left(N_a-1\right)\right]$$

$$+\sum_{N_a=0}^{\infty} s^{N_a} P_{N_a+1}(t) k_d (N_a+1) - \sum_{N_a=0}^{\infty} s^{N_a} P_{N_a}(t)\left[k_l (M-N_a) + k_d N_a\right] \tag{4.41}$$

На десној страни претходне једначине је потребно чланове прилагодити изгледу генеришуће функције и њених извода

$$\begin{aligned}\frac{d\left(\sum_{N_a=0}^{\infty} s^{N_a} P_{N_a}(t)\right)}{dt} &= Mk_l s \sum_{N_a=0}^{\infty} s^{N_a-1} P_{N_a-1}(t) - k_l s^2 \sum_{N_a=0}^{\infty} s^{N_a-2} P_{N_a-1}(t)(N_a-1)\\ &+k_d \sum_{N_a=0}^{\infty} s^{N_a} P_{N_a+1}(t)(N_a+1)\\ &-k_l M \sum_{N_a=0}^{\infty} s^{N_a} P_{N_a}(t) + (k_l-k_d) s \sum_{N_a=0}^{\infty} s^{N_a-1} P_{N_a}(t) N_a\end{aligned} \tag{4.42}$$

Сада се сетимо да све вероватноће које се односе на стања ван скупа (0, 1, ... *M*) немају физичког смисла, те су једнаке нули и суме у претходном реду можемо тумачити у складу са дефиницијом за генеришућу функцију

$$\begin{aligned}\frac{dF(s,t)}{dt} &= Mk_l sF(s,t) - k_l s^2 \frac{\partial F(s,t)}{\partial s} + k_d \frac{\partial F(s,t)}{\partial s}\\ &-k_l MF(s,t) + (k_l-k_d) s \frac{\partial F(s,t)}{\partial s}\end{aligned} \tag{4.43}$$

Добили смо следећу парцијалну диференцијалну једначину

$$\frac{\partial F(s,t)}{\partial t} = Mk_l (s-1) F(s,t) - (s-1)(k_d + k_l s) \frac{\partial F(s,t)}{\partial s} \tag{4.44}$$

Гранични услови за (4.43) односно (4.44) су:

$$F(1,t) = 1 \qquad\qquad F(s,0) = 1 \tag{4.45}$$

Решавањем парцијалне диференцијалне једначине (4.44) уз граничне услове (4.45) се добија ГФВ а на основу ње, комплетна стохастичка слика система – сви моменти, дисперзија броја адсорбованих честица, релативне флуктуације... Иако су суме у претходним једначинама ишле до ∞, што је у складу са дефиницијом (4.6), коначно решење за ГФВ не мора бити бесконачан ред. Сви чланови реда који се односе на N_a ван опсега (0,... *M*) морају бити једнаки нули јер немају физичког смисла. Зато решење тражимо у облику коначног реда и у првом покушају проверавамо да ли ће се решење добити употребом биномне формуле

$$F(s,t) = P^M = [1+Q]^M = [1+(s-1)G]^M \tag{4.46}$$

P и *Q* су полиноми по *s* изабрани тако да генеришућа функција задовољава граничне услове. О функцији *G* за сад не знамо ништа.

Треба доказати да решење парцијалне диференцијалне једначине (4.44) може бити израз облика (4.46) и утврдити која је функција *G* у том изразу. Да бисмо избегли гломазне изразе, посматрајмо најпре само леви део једначине (4.44), парцијални извод ГФВ по времену:

$$\frac{\partial F(s,t)}{\partial t} = MP^{M-1}(s-1)\frac{\partial G}{\partial t} \tag{4.47}$$

Парцијални извод ГФВ по *s* је

$$\frac{\partial F}{\partial s} = MP^{M-1}\left[\frac{\partial G}{\partial s}(s-1)+G\right] \tag{4.48}$$

Када се ГФВ дата изразом (4.46), њен парцијални извод ГФВ по *s* (4.48), и њен парцијални извод по времену из израза (4.47) уврсте у парцијалну диференцијалну једначину (4.44), добије се израз у коме се могу скратити бином (*s*-1) и *M*:

$$\begin{aligned} & \cancel{M}\, P^{M-1}\cancel{(s-1)}\frac{\partial G}{\partial t} = \\ & k_l \cancel{M}\cancel{(s-1)}P^M - \cancel{(s-1)}(k_d + k_l s)\cancel{M}\, P^{M-1}\left[\frac{\partial G}{\partial s}(s-1)+G\right] \end{aligned} \tag{4.49}$$

Након скраћивања полинома P^{M-1} добије се:

$$\frac{\partial G}{\partial t} = k_l P - (k_d + k_l s)\left[\frac{\partial G}{\partial s}(s-1)+G\right] \tag{4.50}$$

Заменимо израз за полином *P*, у складу са предложеним изразом (4.50)

$$\frac{\partial G}{\partial t} = k_l\left[1+(s-1)G\right] - (k_d + k_l s)\left[\frac{\partial G}{\partial s}(s-1)+G\right] \tag{4.51}$$

Добили смо нову парцијалну диференцијалну једначину. Да бисмо је решили, пођимо од најједноставнијег случаја, *G* је функција која не зависи од *s*

$$\frac{\partial G}{\partial t} = k_l\left[1+(s-1)G\right] - (k_d + k_l s)G \tag{4.52}$$

Након прегруписавања чланова у претходној једначини, добије се

$$\frac{\partial G}{\partial t} = k_l(1-G) - k_d G \tag{4.53}$$

Претпоставка је оправдана, функција G не зависи од s. Када се (4.53) помножи са M, добије се диференцијална једначина у складу са Лагергреновим моделом монослојне монокомпонентне адсорпције описаним у првом поглављу, овде датим поново ради прегледности:

$$\frac{dN_a}{dt} = k_l\left(M - N_a\right) - k_d N_a \tag{4.54}$$

У прилогу **Б** је показано како се долази до решења

$$N_a\left(t\right) = \frac{k_l M}{k_l + k_d}\left[1 - e^{-\left(k_l + k_d\right)t}\right] \tag{4.55}$$

Коначно, након нормирања, дељењем израза (4.55) са M, за G добијамо:

$$G\left(t\right) = \frac{k_l}{k_l + k_d}\left[1 - e^{-\left(k_l + k_d\right)t}\right] \tag{4.56}$$

Када се (4.56) уврсти у (4.46), добије се израз за ГФВ који задовољава парцијалну диференцијалну једначину (4.44) и граничне услове (4.45).

$$F\left(s,t\right) = \left[1 + \left(s-1\right)\frac{k_l}{k_l + k_d}\left[1 - e^{-\left(k_l + k_d\right)t}\right]\right]^M \tag{4.57}$$

По Биномној формули, два сабирка, нпр. a и b дигнута на M-ти степен се могу представити као ред [76]:

$$\left[a+b\right]^M = \sum_{N_a=0}^{M}\binom{M}{N_a} a^{M-N_a} b^{N_a} \tag{4.58}$$

Да би израз (4.57) применом биномног обрасца могао да се развије у коначан ред који је у складу са дефиницијом генеришуће функције (4.6), потребно је унутар заграда издвојити сабирке тако да у једном фигурише s а у другом не.

$$F\left(s,t\right) = \left[\frac{k_l e^{-\left(k_l + k_d\right)t} + k_d}{k_l + k_d} + s\frac{k_l\left(1 - e^{-\left(k_l + k_d\right)t}\right)}{k_l + k_d}\right]^M =$$

$$\sum_{N_a=0}^{M}\binom{M}{N_a}\left(\frac{k_l e^{-(k_a+k_d)t}+k_d}{k_l+k_d}\right)^{M-N_a}\left(\frac{k_l\left(1-e^{-(k_l+k_d)t}\right)}{k_l+k_d}\right)^{N_a} s^{N_a} \tag{4.59}$$

На основу (4.6) и (4.59) произлази да је вероватноћа да у неком тренутку буде N_a адсорбованих честица на површи:

$$P_{N_a}(t)=\binom{M}{N_a}\left(\frac{k_l e^{-(k_a+k_d)t}+k_d}{k_l+k_d}\right)^{M-N_a}\left(\frac{k_l\left(1-e^{-(k_l+k_d)t}\right)}{k_l+k_d}\right)^{N_a} \tag{4.60}$$

На основу (4.59) и дефиниције (4.8) средњи број адсорбованих честица је

$$\overline{N_a}=\frac{k_l M}{k_l+k_d}\left(1-e^{-(k_l+k_d)t}\right) \tag{4.61}$$

Варијансу (дисперзију) и релативне флуктуације добијамо на основу (4.10) и (4.11):

$$D\{N_a(t)\}=\frac{Mk_l\left(1-e^{-(k_l+k_d)t}\right)\left(k_d+k_l e^{-(k_l+k_d)t}\right)}{\left(k_l+k_d\right)^2}=\overline{N_a}\left(1-\frac{\overline{N_a}}{M}\right) \tag{4.62}$$

$$¢\{N_a(t)\}=\sqrt{\frac{k_d+k_l e^{-(k_l+k_d)t}}{k_l M\left(1-e^{-(k_l+k_d)t}\right)}}=\sqrt{\frac{1}{\overline{N_a}}-\frac{1}{M}} \tag{4.63}$$

Средњи број адсорбованих честица је формално идентичан детерминистичком решењу. У складу са закључцима који важе за све реакције првог реда (чији су детерминистички модели представљени линеарним диференцијалним једначинама првог реда), видећемо касније да је средњи број адсорбованих честица идентичан детерминистичком броју адсорбованих честица сваког гаса у мешавини и кад имамо *r* паралелних међузависних адсорпционо-десорпционих процеса за које важи апроксимативни линеарни математички модел. Напишимо сада генеришућу функцију вероватноћа (4.46) као

$$F(s,t)=\left[1+\frac{k_l}{k_l+k_d}\left(1-e^{-(k_l+k_d)t}\right)(s-1)\right]^M=\left[1+\frac{\overline{N_a}}{M}(s-1)\right]^M \tag{4.64}$$

Анализирање генеришуће функције вероватноћа, написане у овом облику, са тачке гледишта физички могућих ситуација у пракси је омогућило да се дође до генерализације овог резултата на општи случај моделовања флуктуација у процесу адсорпције и десорпције честица мешавине произвољног броја гасова. Пре него што одмах буде дат израз за генеришућу функцију вероватноћа у општем случају мултикомпонентне моноцентарске адсорпције, биће дат поступак за моделовање флуктуација у адсорпцији смесе 2 гаса.

4.4.2 Линеарни модел - адсорпција бинарне смеше гасова

Разматрамо случај када се у околини адсорбенса налази бинарна смеша упоредивих величина молекула тако да је за оба исти број адсорпционих центара на површи адсорбенса, и поново посматрамо систем у временском интервалу тако кратком да може да се догоди једна транзиција – адсорпција или десорпција једног молекула. Означимо са N_a број адсорбованих молекула и посматрајмо вероватноћу да у тренутку $t + \Delta t$ систем буде у стању са N_{a1} адсорбованих молекула гаса обележеног индексом 1 и N_{a2} адсорбованих молекула гаса обележеног индексом 2. У то стање се може доћи на 5 начина:

- недостајао је и адсорбовао се један молекул гаса обележеног индексом 1
- недостајао је и адсорбовао се један молекул гаса обележеног индексом 2
- био је вишак и десорбовао се један молекул гаса обележеног индексом 1
- био је вишак и десорбовао се један молекул гаса обележеног индексом 2
- систем је већ био у посматраном стању и није се десила никаква промена

Запишимо то једначином:

$$
\begin{aligned}
P_{N_{a1},N_{a2}}(t+\Delta t) = {} & P_{N_{a1}-1,N_{a2}}(t)\, p\left(\left(N_{a1}-1\right)\to N_{a1}\right) \\
& + P_{N_{a1},N_{a2}-1}(t)\, p\left(\left(N_{a2}-1\right)\to N_{a2}\right) \\
& + P_{N_{a1}+1,N_{a2}}(t)\, p\left(\left(N_{a1}+1\right)\to N_{a1}\right) \\
& + P_{N_{a1},N_{a2}+1}(t)\, p\left(\left(N_{a2}+1\right)\to N_{a2}\right) \\
& + P_{N_{a1},N_{a2}}(t)\Big[1 - p\left(N_{a1}\to\left(N_{a1}-1\right)\right) - p\left(N_{a1}\to\left(N_{a1}+1\right)\right) \\
& \qquad - p\left(N_{a2}\to\left(N_{a2}-1\right)\right) - p\left(N_{a2}\to\left(N_{a2}+1\right)\right)\Big]
\end{aligned}
\tag{4.65}
$$

Вероватноће прелаза приликом адсорпције су, као и у случају монокомпонентне адсорпције, пропорционалне броју слободних места, времену посматрања и константи брзине за адсорпцију. Ако са M означимо максималан број адсорпционих центара на површи адсорбенса, вероватноће прелаза из претходне једначине се могу представити на следећи начин:

$$
\begin{aligned}
&p\left(\left(N_{a1}-1\right)\to N_{a1}\right)=k_{l1}\left(M-\left(N_{a1}-1\right)-N_{a2}\right)\Delta t \qquad p\left(\left(N_{a1}+1\right)\to N_{a1}\right)=k_{d1}\left(N_{a1}+1\right)\Delta t\\
&p\left(\left(N_{a2}-1\right)\to N_{a2}\right)=k_{l2}\left(M-N_{a1}-\left(N_{a2}-1\right)\right)\Delta t \qquad p\left(\left(N_{a2}+1\right)\to N_{a2}\right)=k_{d2}\left(N_{a2}+1\right)\Delta t\\
&p\left(N_{a1}\to\left(N_{a1}+1\right)\right)=k_{l1}\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right)\Delta t \qquad p\left(N_{a1}\to\left(N_{a1}-1\right)\right)=k_{d1}N_{a1}\Delta t\\
&p\left(N_{a2}\to\left(N_{a2}+1\right)\right)=k_{l2}\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right)\Delta t \qquad p\left(N_{a2}\to\left(N_{a2}-1\right)\right)=k_{d2}N_{a2}\Delta t
\end{aligned}
\tag{4.66}
$$

Уврстимо ове изразе за вероватноће прелаза у главну једначину.

$$
\begin{aligned}
\frac{dP_{N_{a1},N_{a2}}(t)}{dt}&=P_{N_{a1}-1,N_{a2}}(t)k_{l1}\left(M-\left(N_{a1}-1\right)-N_{a2}\right)\\
&+P_{N_{a1},N_{a2}-1}(t)k_{l2}\left(M-\left(N_{a1}-1\right)-N_{a2}\right)\\
&+P_{N_{a1}+1,N_{a2}}(t)k_{d1}\left(N_{a1}+1\right)+P_{N_{a1},N_{a2}+1}(t)k_{d2}\left(N_{a2}+1\right)\\
&-P_{N_{a1},N_{a2}}(t)\left(k_{d1}N_{a1}+k_{l1}\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right)+k_{d2}N_{a2}+k_{l2}\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right)\right)
\end{aligned}
\tag{4.67}
$$

Помножимо диференцијалну једначину (4.67) најпре $s_1^{N_{a1}}$, па просумирамо по свим могућим вредностима N_{a1}, тј. од 0 до *M*:

$$
\begin{aligned}
\frac{d\sum\limits_{N_{a1}=0}^{M}s_1^{N_{a1}}P_{N_{a1},N_{a2}}(t)}{dt}&=\sum_{N_{a1}=0}^{M}s_1^{N_{a1}}P_{N_{a1}-1,N_{a2}}(t)k_{l1}\left(M-\left(N_{a1}-1\right)-N_{a2}\right)\\
&+\sum_{N_{a1}=0}^{M}s_1^{N_{a1}}P_{N_{a1},N_{a2}-1}(t)k_{l2}\left(M-\left(N_{a1}-1\right)-N_{a2}\right)\\
&+\sum_{N_{a1}=0}^{M}s_1^{N_{a1}}P_{N_{a1}+1,N_{a2}}(t)k_{d1}\left(N_{a1}+1\right)+\sum_{N_{a1}=0}^{M}s_1^{N_{a1}}P_{N_{a1},N_{a2}+1}(t)k_{d2}\left(N_{a2}+1\right)\\
&-\sum_{N_{a1}=0}^{M}s_1^{N_{a1}}P_{N_{a1},N_{a2}}(t)\left(k_{d1}N_{a1}+k_{l1}\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right)+k_{d2}N_{a2}+k_{l2}\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right)\right)
\end{aligned}
\tag{4.68}
$$

а затим (4.68) помножимо са $s_2^{N_{a2}}$ и просумирамо по N_{a2} при чему N_{a2} узима вредности од 0 до $M-N_{a1}$

$$
\frac{d\left[\sum\limits_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}}s_2^{N_{a2}}\sum\limits_{N_{a1}=0}^{M}s_1^{N_{a1}}P_{N_{a1},N_{a2}}(t)\right]}{dt}=
$$

$$
\begin{aligned}
&\sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}} s_2^{N_{a2}} \sum_{N_{a1}=0}^{M} s_1^{N_{a1}} P_{N_{a1}-1,N_{a2}}(t) k_{l1}\left(M-\left(N_{a1}-1\right)-N_{a2}\right) \\
&+\sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}} s_2^{N_{a2}} \sum_{N_{a1}=0}^{M} s_1^{N_{a1}} P_{N_{a1},N_{a2}-1}(t) k_{l2}\left(M-\left(N_{a1}-1\right)-N_{a2}\right) \\
&+\sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}} s_2^{N_{a2}} \sum_{N_{a1}=0}^{M} s_1^{N_{a1}} P_{N_{a1}+1,N_{a2}}(t) k_{d1}\left(N_{a1}+1\right) \\
&+\sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}} s_2^{N_{a2}} \sum_{N_{a1}=0}^{M} s_1^{N_{a1}} P_{N_{a1},N_{a2}+1}(t) k_{d2}\left(N_{a2}+1\right)- \\
&\sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}} s_2^{N_{a2}} \sum_{N_{a1}=0}^{M} s_1^{N_{a1}} P_{N_{a1},N_{a2}}(t)\left(k_{d1}N_{a1}+k_{l1}\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right)+k_{d2}N_{a2}\right. \\
&\qquad\qquad \left.+k_{l2}\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right)\right)
\end{aligned} \tag{4.69}
$$

У претходној једначини треба прегруписати чланове тако да се могу уочити они који одговарају генеришућој функцији или њеним изводима тако да можемо искористити дефиниције дате изразима (4.12) – (4.15).

$$
\frac{dF\left(s_1,s_2,t\right)}{dt}=k_{l1}M\sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}}\sum_{N_{a1}=0}^{M} P_{N_{a1}-1,N_{a2}}(t) s_1^{N_{a1}} s_2^{N_{a2}}
$$

$$
-k_{l1}\sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}}\sum_{N_{a1}=0}^{M}\left(N_{a1}-1\right)P_{N_{a1}-1,N_{a2}}(t) s_1^{N_{a1}} s_2^{N_{a2}}-k_{l1}\sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}}\sum_{N_{a1}=0}^{M} N_{a2}P_{N_{a1}-1,N_{a2}}(t) s_1^{N_{a1}} s_2^{N_{a2}}
$$

$$
+k_{l2}M\sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}}\sum_{N_{a1}=0}^{M} P_{N_{a1},N_{a2}-1}(t) s_1^{N_{a1}} s_2^{N_{a2}}-k_{l2}\sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}}\sum_{N_{a1}=0}^{M} N_{a1}P_{N_{a1},N_{a2}-1}(t) s_1^{N_{a1}} s_2^{N_{a2}}
$$

$$
-k_{l2}\sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}}\sum_{N_{a1}=0}^{M}\left(N_{a2}-1\right)P_{N_{a1},N_{a2}-1}(t) s_1^{N_{a1}} s_2^{N_{a2}}
$$

$$
+k_{d1}\sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}}\sum_{N_{a1}=0}^{M}\left(N_{a1}+1\right)P_{N_{a1}+1,N_{a2}}(t) s_1^{N_{a1}} s_2^{N_{a2}}
$$

$$
+k_{d2}\sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}}\sum_{N_{a1}=0}^{M}\left(N_{a2}+1\right)P_{N_{a1},N_{a2}+1}(t) s_1^{N_{a1}} s_2^{N_{a2}}
$$

$$
+\left(k_{l1}+k_{l2}-k_{d1}\right)\sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}}\sum_{N_{a1}=0}^{M} N_{a1}P_{N_{a1},N_{a2}}(t) s_1^{N_{a1}} s_2^{N_{a2}}
$$

$$
\begin{aligned}
&+\left(k_{l1}+k_{l2}-k_{d2}\right)\sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}}\sum_{N_{a1}=0}^{M} N_{a2}P_{N_{a1},N_{a2}}\left(t\right)s_1^{N_{a1}}s_2^{N_{a2}} \\
&-\left(k_{l1}+k_{l2}\right)M\sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}}\sum_{N_{a1}=0}^{M} P_{N_{a1},N_{a2}}\left(t\right)s_1^{N_{a1}}s_2^{N_{a2}}
\end{aligned}
\tag{4.70}
$$

Треба напоменути да обе суме могу да иду до бесконачности али да у тим бесконачним развојима све вероватноће чији су индекси ван опсега који има физичког смисла морају бити једнаке нули. Подесимо сад експоненте уз променљиву *s*

$$
\begin{aligned}
\frac{dF\left(s_1,s_2,t\right)}{dt} &= k_{l1}Ms_{a1}\sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}}\sum_{N_{a1}=0}^{M} P_{N_{a1}-1,N_{a2}}\left(t\right)s_1^{N_{a1}-1}s_2^{N_{a2}} \\
&-k_{l1}s_1^2\sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}}\sum_{N_{a1}=0}^{M}\left(N_{a1}-1\right)P_{N_{a1}-1,N_{a2}}\left(t\right)s_1^{N_{a1}-2}s_2^{N_{a2}} \\
&-k_{l1}s_1s_2\sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}}\sum_{N_{a1}=0}^{M} N_{a2}P_{N_{a1}-1,N_{a2}}\left(t\right)s_1^{N_{a1}-1}s_2^{N_{a2}-2} \\
&+k_{l2}Ms_2\sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}}\sum_{N_{a1}=0}^{M} P_{N_{a1},N_{a2}-1}\left(t\right)s_1^{N_{a1}}s_2^{N_{a2}-1} \\
&-k_{l2}s_1s_2\sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}}\sum_{N_{a1}=0}^{M} N_{a1}P_{N_{a1},N_{a2}-1}\left(t\right)s_1^{N_{a1}-1}s_2^{N_{a2}-1} \\
&-k_{l2}s_2^2\sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}}\sum_{N_{a1}=0}^{M}\left(N_{a2}-1\right)P_{N_{a1},N_{a2}-1}\left(t\right)s_1^{N_{a1}}s_2^{N_{a2}-2} \\
&+k_{d1}\sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}}\sum_{N_{a1}=0}^{M}\left(N_{a1}+1\right)P_{N_{a1}+1,N_{a2}}\left(t\right)s_1^{N_{a1}}s_2^{N_{a2}} \\
&+k_{d2}\sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}}\sum_{N_{a1}=0}^{M}\left(N_{a2}+1\right)P_{N_{a1},N_{a2}+1}\left(t\right)s_1^{N_{a1}}s_2^{N_{a2}} \\
&+\left(k_{l1}+k_{l2}-k_{d1}\right)s_1\sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}}\sum_{N_{a1}=0}^{M} N_{a1}P_{N_{a1},N_{a2}}\left(t\right)s_1^{N_{a1}-1}s_2^{N_{a2}} \\
&+\left(k_{l1}+k_{l2}-k_{d2}\right)s_2\sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}}\sum_{N_{a1}=0}^{M} N_{a2}P_{N_{a1},N_{a2}}\left(t\right)s_1^{N_{a1}}s_2^{N_{a2}-1}
\end{aligned}
$$

$$-\left(k_{l1}+k_{l2}\right)M\sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}}\sum_{N_{a1}=0}^{M}P_{N_{a1},N_{a2}}\left(t\right)s_1^{N_{a1}}s_2^{N_{a2}} \tag{4.71}$$

Сада се у сабирцима израза (4.71) могу препознати генеришућа функција вероватноћа и њени изводи

$$\begin{aligned}\frac{dF\left(s_1,s_2,t\right)}{dt}&=k_{l1}Ms_1F\left(s_1,s_2,t\right)-k_{l1}s_1^2\frac{\partial F\left(s_1,s_2,t\right)}{\partial s_1}-k_{l1}s_1s_2\frac{\partial F\left(s_1,s_2,t\right)}{\partial s_2}\\&+k_{l2}Ms_2F\left(s_1,s_2,t\right)-k_{l2}s_1s_2\frac{\partial F\left(s_1,s_2,t\right)}{\partial s_1}-k_{l2}s_2^2\frac{\partial F\left(s_1,s_2,t\right)}{\partial s_2}\\&+k_{d1}\frac{\partial F\left(s_1,s_2,t\right)}{\partial s_1}+k_{d2}\frac{\partial F\left(s_1,s_2,t\right)}{\partial s_2}+\left(k_{l1}+k_{l2}-k_{d1}\right)s_1\frac{\partial F\left(s_1,s_2,t\right)}{\partial s_1}\\&+\left(k_{l1}+k_{l2}-k_{d2}\right)s_2\frac{\partial F\left(s_1,s_2,t\right)}{\partial s_2}-\left(k_{l1}+k_{l2}\right)MF\left(s_1,s_2,t\right)\end{aligned} \tag{4.72}$$

Ово је парцијална диференцијална једначина, аналогна једначини (4.44) за монокомпонентни случај. Групишимо најпре чланове

$$\begin{aligned}\frac{dF\left(s_1,s_2,t\right)}{dt}&=\left(k_{l1}Ms_1+k_{l2}Ms_2-\left(k_{l1}+k_{l2}\right)M\right)F\left(s_1,s_2,t\right)\\&+\left(\left(k_{l1}+k_{l2}-k_{d1}\right)s_1+k_{d1}-k_{l1}s_1^2-k_{l2}s_1s_2\right)\frac{\partial F\left(s_1,s_2,t\right)}{\partial s_1}\\&+\left(\left(k_{l1}+k_{l2}-k_{d2}\right)s_2+k_{d2}-k_{l2}s_2^2-k_{l1}s_1s_2\right)\frac{\partial F\left(s_1,s_2,t\right)}{\partial s_2}\end{aligned} \tag{4.73}$$

односно, мало другачије написано:

$$\begin{aligned}\frac{\partial F\left(s_1,s_2,t\right)}{\partial t}&=M\left[k_{l1}\left(s_1-1\right)+k_{l2}\left(s_2-1\right)\right]F\left(s_1,s_2,t\right)\\&+\left[k_{l1}s_1\left(1-s_1\right)+k_{l2}s_1\left(1-s_2\right)+k_{d1}\left(1-s_1\right)\right]\frac{\partial F\left(s_1,s_2,t\right)}{\partial s_1}\\&+\left[k_{l1}s_2\left(1-s_1\right)+k_{l2}s_2\left(1-s_2\right)+k_{d2}\left(1-s_2\right)\right]\frac{\partial F\left(s_1,s_2,t\right)}{\partial s_2}\end{aligned} \tag{4.74}$$

Добили смо једначину на основу које можемо доћи до израза за генеришућу функцију и средњу вредност броја адсорбованих молекула првог односно другог гаса. У претходном излагању смо видели како у случају једног гаса детерминистичко решење гради генеришућу функцију и последично, све моменте. Нема разлога да у двокомпонентној смеши гасова стохастичка природа различитих гасова буде другачија. Такође, развој генеришуће функције има смисла само за вредности у којима број адсорбованих честица било ког гаса у смеси може имати вредност од 0 до M, при чему су бројеви адсорбованих честица различитих гасова међусобно условљени: у сваком тренутку њихов збир сабран са бројем слободних места мора да буде једнак укупном броју адсорпционих центара. Функција која се уклапа у овај оквир је поново биномни образац, овог пута за више променљивих:

$$F\left(s_1, s_2, t\right) = \left[1 + G_1\left(s_1 - 1\right) + G_2\left(s_2 - 1\right)\right]^M = \left[\left(1 - G_1 - G_2\right) + G_1 s_1 + G_2 s_2\right]^M$$
$$= \sum_{N_{a1}=0}^{M} \sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}} \binom{M}{N_{a1}, N_{a2}} \left(1 - G_1 - G_2\right)^{M-N_{a1}-N_{a2}} \left(G_1 s_1\right)^{N_{a1}} \left(G_2 s_2\right)^{N_{a2}} \quad (4.75)$$

Решење (4.79) мора да задовољи следеће граничне услове:

$$F(s_1,s_2,0) = 1 \qquad F(1,1,t) = 1 \quad (4.76)$$

а функције G_1 и G_2 су као и код монокомпонентне адсорпције моделоване линеарним моделом, добијене тако што се решења полазног система детерминистичких једначина који смо користили за моделовање процеса, система једначина (2.5), поделе бројем адсорпционих центара M. Детерминистички систем у овом случају има две једначине.

$$\frac{dN_{a,i}}{dt} = k_{l,i} N_{f,i} - k_{d,i} N_{a,i} = k_{l,i}\left(M - \sum_{j=1}^{2} N_{a,j}\right) - k_{d,i} N_{a,i} \qquad i = 1,2 \quad (4.77)$$

У изразу (4.75) може се уочити здружена расподела вероватноће

$$P_{N_{a1},N_{a2}}\left(t\right) = \frac{M!}{N_{a1}!N_{a2}!\left(M - N_{a1} - N_{a2}\right)!}\left(1 - G_1 - G_2\right)^{M-N_{a1}-N_{a2}} G_1^{N_{a1}} G_2^{N_{a2}} \quad (4.78)$$

У додатку **Г** је дат тај доказ да предложени израз (4.78) задовољава диференцијалну једначину (4.67) која описује динамику вероватноће у случају двокомпонентне монослојне адсорпције моделоване линеарним моделом..

Следи доказ за општи случај када смеша садржи произвољан број гасова.

4.4.3 Линеарни модел – вишекомпонентна смеша гасова

Разматрамо случај вишекомпонентне монослојне адсорпције моделоване Лагергреновим кинетичким моделом реакције првог реда (која постоји када је константа равнотеже мала или када је у било ком тренутку за било коју врсту гаса укупан број честица много већи од тренутног броја адсорбованих $N_0 >> N_a$). Аналогно претходним случајевима, једначина која описује динамику вероватноће се добија следећим резоновањем:

Посматран у малим временским интервалима, процес вишекомпонентне адсорпције се може представити Марковљевим ланцем у коме су могуће само транзиције између суседних стања. Процес се може наћи у неком одређеном стању само након доласка из суседних стања или у случају да је претходно био у том стању па у међувремену није дошло до промене. Пошто су вероватноће прелаза адсорпцијом једнаке производу тренутне адсорпционе брзине и интервала Δt, а вероватноће прелаза десорпцијом једнаке производу тренутне брзине десорпције и интервала Δt, једначина која описује промену вероватноће у општем случају (случају вишекомпонентне адсорпције са кинетиком првог реда) је:

$$\frac{dP_{N_{a1},\dots,N_{ar}}(t)}{dt} = \sum_{i=1}^{r} P_{N_{a1},\dots N_{ai}-1,\dots N_{ar}}(t) k_{li} \left(M - \sum_{j=1}^{r} N_{aj} + 1 \right) \tag{4.79}$$

$$+\sum_{i=1}^{r} P_{N_{a1},\dots N_{ai}+1,\dots N_{ar}}(t) k_{di} \left(N_{ai} + 1 \right) - P_{N_{a1},\dots,N_{ar}}(t) \left\{ \sum_{i=1}^{r} k_{li} \left(M - \sum_{j=1}^{r} N_{aj} \right) + \sum_{i=1}^{r} k_{di} N_{ai} \right\}$$

У складу са претходно изнетим резоновањем, ГФВ је тада

$$\begin{aligned} F(s_1,\dots s_r,t) &= \left[1 + G_1(s_1 - 1) + \dots + G_r(s_r - 1) \right]^M = \left[G_f + \sum_{i=1}^{r} G_i s_i \right]^M \\ &= \sum_{N_{a1}+\dots N_{ar}+N_{af}=M} \binom{M}{N_{a1},\dots N_{ar}, N_{af}} \left(G_f \right)^{N_{af}} \prod_{i=1}^{r} \left(G_i s_i \right)^{N_{ai}} \end{aligned} \tag{4.80}$$

где је

$$G_f = \left(1 - \sum_{i=1}^{r} G_i \right) \qquad N_{af} = M - \sum_{i=1}^{r} N_{ai} \tag{4.81}$$

а гранични услови су

$$F\left(s_1, s_2, \dots, 0\right) = 1 \qquad F\left(1,1,\dots,t\right) = 1 \qquad (4.82)$$

На основу дефиниције ГФВ и развоја реда у (4.80) имамо да је

$$P_{N_{a1},\dots N_{ar}}\left(t\right) = \frac{M!}{N_{af}!\cdot\prod_{i=1}^{r} N_{ai}!} G_f^{\,N_{af}} \prod_{i=1}^{r} G_i^{\,N_{ai}} \qquad (4.83)$$

Израз за здружену густину вероватноће (4.83) се уклапа у једначину (4.79). На левој страни (4.79) је први извод израза (4.83) по времену

$$\frac{dP_{N_{a1},\dots N_{ar}}\left(t\right)}{dt} = \frac{M!}{N_{af}!\prod_{i=1}^{r} N_{ai}!}\left\{G_f^{N_{af}} \frac{d}{dt}\left(\prod_{i=1}^{r} G_i^{N_{ai}}\right) + \left[\frac{d}{dt}\left(G_f^{N_{af}}\right)\right]\left[\prod_{i=1}^{r} G_i^{N_{ai}}\right]\right\}$$

$$= \frac{M!}{N_{af}!\prod_{i=1}^{r} N_{ai}!}\left\{G_f^{N_{af}} \sum_{j=1}^{r} N_{aj} G_j^{\,N_{aj}-1} \frac{dG_j}{dt} \prod_{\substack{i=1\\ i\neq j}}^{r} G_i^{N_{ai}} + \left[\prod_{i=1}^{r} G_i^{N_{ai}}\right] N_{af} G_f^{\,N_{af}-1} \frac{dG_f}{dt}\right\}$$

$$= \frac{M!}{N_{af}!\prod_{i=1}^{r} N_{ai}!}\left\{G_f^{N_{af}} \sum_{j=1}^{r} N_{aj} G_j^{\,N_{aj}-1} \frac{dG_j}{dt} \prod_{\substack{i=1\\ i\neq j}}^{r} G_i^{N_{ai}} - \left[\prod_{i=1}^{r} G_i^{N_{ai}}\right] N_{af} G_f^{\,N_{af}-1} \sum_{j=1}^{r} \frac{dG_j}{dt}\right\}$$

$$= \frac{M!G_f^{N_{af}} \prod_{i=1}^{r} G_i^{N_{ai}}}{N_{af}!\prod_{i=1}^{r} N_{ai}!}\left\{\sum_{j=1}^{r} \frac{N_{aj}}{G_j} \frac{dG_j}{dt} - \frac{N_{af}}{G_f^{N_{af}}} \sum_{j=1}^{r} \frac{dG_j}{dt}\right\} \qquad (4.84)$$

У изразу (4.84) фигурише здружена вероватноћа дата изразом (4.83)

$$\frac{dP_{N_{a1},\dots N_{ar}}\left(t\right)}{dt} = P_{N_{a1},\dots N_{ar}}\left(t\right)\left\{\sum_{j=1}^{r} \frac{N_{aj}}{G_j} \frac{dG_j}{dt} - \frac{N_{af}}{G_f^{N_{af}}} \sum_{j=1}^{r} \frac{dG_j}{dt}\right\} \qquad (4.85)$$

Ради поједностављивања израза искористићемо чињеницу да су вероватноће у овој расподели рекурзивно повезане па ћемо изразити све вероватноће које се појављују у (4.79) преко вероватноће дате изразом (4.83).

$$P_{N_{a1},..N_{ai}-1,..N_{ar}}(t)=$$

$$\frac{M!G_f^{N_{af}+1}G_1^{N_{a1}}\cdot\cdot G_i^{N_{ai}-1}\cdots G_3^{N_{a3}}}{N_{a1}!\cdots(N_{ai}-1)!\cdots N_{ar}!(N_{af}+1)!}=\frac{N_{ai}G_f}{(N_{af}+1)G_i}P_{N_{a1},...N_{ar}}(t) \qquad 1<i\le r \qquad (4.86)$$

$$P_{N_{a1},..N_{ai}+1,..N_{ar}}(t)=$$

$$\frac{M!G_1^{N_{a1}}\cdots G_i^{N_{ai}+1}\cdots G_r^{N_{ar}}G_f^{N_{af}-1}}{N_{a1}!\cdots(N_{ai}+1)!\cdots N_{ar}!(N_{af}-1)!}=\frac{G_iN_{af}}{G_f(N_{ai}+1)}P_{N_{a1},...N_{ai}}(t) \qquad 1\le i<r \qquad (4.87)$$

Увршћавањем (4.84)-(4.87) у (4.79) добија се

$$P_{N_{a1},...N_{ar}}(t)\left\{\sum_{i=1}^{r}\frac{N_{ai}}{G_i}\frac{dG_j}{dt}-\frac{N_{af}}{G_f^{N_{af}}}\sum_{i=1}^{r}\frac{dG_i}{dt}\right\}=$$

$$\sum_{i=1}^{r}\frac{N_{ai}G_f}{(N_{af}+1)G_i}P_{N_{a1},...N_{ar}}(t)k_{li}\left(M-\sum_{j=1}^{r}N_{aj}+1\right)+\sum_{i=1}^{r}\frac{G_iN_{af}}{G_f(N_{ai}+1)}P_{N_{a1},...N_{ai}}(t)k_{di}(N_{ai}+1)$$

$$-P_{N_{a1},...,N_{ar}}(t)\left\{\sum_{i=1}^{r}k_{li}\left(M-\sum_{j=1}^{r}N_{aj}\right)+\sum_{i=1}^{r}k_{di}N_{ai}\right\} \qquad (4.88)$$

После скраћивања и прегруписавања чланова (4.88) се трансформише у:

$$\sum_{i=1}^{r}\left(\frac{N_{ai}}{G_i}-\frac{N_{af}}{G_f}\right)\frac{dG_1}{dt}=$$

$$\sum_{i=1}^{r}k_{li}\left[\left(M-\sum_{j=1}^{r}N_{aj}+1\right)\frac{N_{ai}G_f}{(N_{af}+1)G_i}-\left(M-\sum_{j=1}^{r}N_{aj}\right)\right]+\sum_{i=1}^{r}k_{di}\left(\frac{G_iN_{af}}{G_f}-N_{ai}\right) \qquad (4.89)$$

(4.89) представља систем од r диференцијалних једначина:

$$\left(\frac{N_{ai}}{G_i}-\frac{N_{af}}{G_f}\right)\frac{dG_i}{dt}=k_{li}G_f\left\{\frac{N_{ai}}{G_i}-\frac{N_{af}}{G_f}\right\}-k_{di}G_i\left\{\frac{N_{ai}}{G_i}-\frac{N_{af}}{G_f}\right\} \qquad 1<i<r \qquad (4.90)$$

Систем једначина (4.90) је еквивалентан следећем систему једначина:

$$\frac{dG_i}{dt}=k_{li}G_f-k_{di}G_i \qquad 1<i<r \qquad (4.91)$$

Ако се (4.91) помножи са M, добија се систем детерминистичких једначина:

$$\frac{dN_{a,i}}{dt}=k_{l,i}\left(M-\sum_{j=1}^{r}N_{a,j}\right)-k_{d,i}N_{a,i} \qquad i=1,...,r \qquad (4.92)$$

Тиме је доказано да се решења детерминистичких једначина динамике система могу искористити за формирање генеришуће функције вероватноћа и да свака здружена вероватноћа добијена из тако формулисане ГФВ представља решење једначине (4.79) која одговара овом процесу (вишекомпонентна монослојна адсорпција са кинетиком првог реда).

4.4.4 Утицај величине молекула на монослојну адсорпцију

Случај вишекомпонентне монослојне адсорпције са кинетиком првог реда у коме је за бар један од гасова потребно узети у обзир модификован број слободних места услед диспропорције између величине молекула и расположивог места око једног адсорпционог места на површи, можемо посматрати на сличан начин као и до сад.

Посматрамо детерминистичку једначину система (2.10). Њу можемо написати у мало промењеном облику, тако да фигуришу површина сензора S и површинске густине адсорбованих честица. Као и до сад, максималан број адсорпционих места на адсорбенсу за i-ти гас је једнак производу површине и површинске густине адсорбованих честица тога гаса $M_{a,i} = \chi_i S$.

$$\begin{aligned}\frac{dN_{a,i}}{dt} &= k_{l,i}\left(M_{a,i} - \sum_{j=1}^{r}\frac{\chi_i}{\chi_j}N_{a,j}\right) - k_{d,i}N_{a,i} \\ &= k_{l,i}\chi_i\left(S - \sum_{j=1}^{r}\frac{N_{a,j}}{\chi_j}\right) - k_{d,i}N_{a,i}\end{aligned} \qquad i = 1,\ldots r \qquad (4.93)$$

Прилагођавањем израза се ништа није променило суштински, али је у новој верзији израза површина S заједнички/исти параметар за све гасове, па систем једначина постаје једноставнији. Свака од једначина у систему (4.93) се може поделити површинском густином адсорбованих честица оног гаса на који се односи:

$$\frac{d\,\dfrac{N_{a,i}}{\chi_i}}{dt} = k_{l,i}\left(S - \sum_{j=1}^{r}\frac{N_{a,j}}{\chi_j}\right) - k_{d,i}\,\frac{N_{a,i}}{\chi_i} \qquad i = 1,...r \tag{4.94}$$

Број адсорбованих честица неког гаса подељен површинском густином адсорбованих честица која њему одговара N_{ai}/χ_i, представља део површине коју је тај гас заузео приликом адсорпције. Обележимо је са $\bar{}_i$. Систем једначина који на детерминистички начин описује динамику промене површи заузете појединим гасовима у мешавини сада има облик

$$\frac{d\bar{}_i}{dt} = k_{l,i}\left(\mathrm{S} - \sum_{j=1}^{r}\bar{}_j\right) - k_{d,i}\,\bar{}_i \qquad i = 1,...r \tag{4.95}$$

Овај систем се у математичком смислу уопште не разликује од система једначина којим се описује динамика адсорпционо-десорпционог процеса кад нема стерних ефеката а систем се може представити линеарним моделом. У овом поглављу је тај систем линеарних диференцијалних једначина поново дат изразом (4.92), раније изразом (2.5). У физичком смислу, систем се разликује утолико што се сада више не ради о бездимензионим величинама (као што су то били бројеви адсорбованих честица појединих гасова и број адсорпционих ценатра) већ о величинама које имају димензију површине. Систем је решив. Сва решења дата у поглављу о детерминистичкој анализи процеса код којих нема стерних ефеката а моделована су линеарним моделом могу се искористити за решавање случаја у коме стерни ефекти постоје: тамо где је ознака N_a треба ставити ¯, а тамо где је ознака M треба ставити S. Сви поступци коришћени за налажење решења процеса код којих нема стерних ефеката моделованих линеарним моделом (интеграљење, Лапласова трансформација...) који су важили за природне бројеве (N_{ai}, M) важе и за реалне (то су сад $\bar{}_i$ и M). На основу тако добијених израза за еволуције површине заузете појединим гасом лако је поново се вратити на број адсорбованих честица (поновним множењем сваког $\bar{}_i$ одговарајућом површинском густином адсорбованих честица χ_i). Тако добијено решење је идентично са решењем проистеклим из израза и поступака у поглављу које се односи на детерминистичку анализу и додацима који се на то поглавље односе. Међутим, иако су променљиве у једначинама континуалне, сам процес адсорпције је и даље дискретан: ако је за адсорпцију неког молекула потребно 4 адсорпциона центра онда постојање 1, 2, 3 или 4 удаљена негруписана центра не обезбеђују услове да се адсорпција догоди. Такве ситуације је потребно посебно моделовати. Зато горњи изрази важе за случај када површ није поптпуно попуњена. Што је број центара које покрива један молекул већи, то је проблем већи.

Што се тиче стохастичке анализе, део површи запоседнут неким гасом је такође случајна величина, такође дискретна, са истим бројем могућих стања као и број адсорбованих честица, само што стања сада нису дефинисана природним бројевима него реалним: (0, $1/\chi_i$, $2/\chi_i$,..., S). Међутим, то није довољна сличност да се може са сигурношћу знати да ли стерни ефекти утичу на стохастичке особине процеса (особину да се детерминистичко решење и средња вредност посматране величине поклапају, да се сви моменти могу изразити преко детерминистичког решења). Преузимање резултата стохастичке анализе добијених решавањем проблема везаних за адсорпционе процесе без стерних ефеката, моделоване линеарним моделом, није могуће на начин на који је то могуће када су детерминистичка решења у питању.

4.4.4.1 Пример двокомпонентне смеше гасова

Вероватноће прелаза не могу бити дате као у изразима који описују вероватноће прелаза приликом двокомпонентне адсорпције без стерних ефеката (4.66), већ другачије. Да бисмо дефинисали прелазне вероватноће, морамо знати тренутне брзине адсорпције и десорпције.

Напишимо систем (4.93) за случај мешавине 2 гаса и додатно га модификујмо.

$$\frac{dN_{a,i}}{dt}=\frac{k_{l,i}\chi_i}{\chi_1\chi_2}\left(S\chi_1\chi_2-\chi_2 N_{a1}-\chi_1 N_{a2}\right)-k_{d,i}N_{a,i}\qquad i=1,2 \tag{4.96}$$

Ради јаснијег записа уведимо променљиве $\underline{M}$ и $\underline{k_{l,i}}$.

$$\underline{M}=S\chi_1\chi_2\qquad \underline{k_{l,1}}=\frac{k_{l,1}}{\chi_2}\qquad \underline{k_{l,2}}=\frac{k_{l,2}}{\chi_1} \tag{4.97}$$

Посматрајмо вероватноће да се прелази из претходне једначине догоде у неком веома кратком временском периоду Δt. Поново је вероватноћа прелаза при адсорпцији једнака производу тренутне брзине адсорпције и временског интервала у коме се та транзиција одиграла. Вероватноћа прелаза при десорпцији једнака је производу тренутне брзине десорпције и временског интервала у коме се десорпција одиграла. Имамо:

$$\begin{aligned}
&P\left(\left(N_{a1}-1\right)\to N_{a1}\right)=\underline{k_{l,1}}\left(\underline{M}-\left(N_{a1}-1\right)\chi_2-N_{a2}\chi_1\right)\Delta t\\
&P\left(\left(N_{a2}-1\right)\to N_{a2}\right)=\underline{k_{l,2}}\left(\underline{M}-N_{a1}\chi_2-\left(N_{a2}-1\right)\chi_1\right)\Delta t\\
&P\left(N_{a1}\to\left(N_{a1}+1\right)\right)=\underline{k_{l,1}}\left(\underline{M}-N_{a1}\chi_2-N_{a2}\chi_1\right)\Delta t\\
&P\left(N_{a2}\to\left(N_{a2}+1\right)\right)=\underline{k_{l,2}}\left(\underline{M}-N_{a1}\chi_2-N_{a2}\chi_1\right)\Delta t\\
&P\left(\left(N_{a1}+1\right)\to N_{a1}\right)=k_{d1}\left(N_{a1}+1\right)\Delta t\\
&P\left(\left(N_{a2}+1\right)\to N_{a2}\right)=k_{d2}\left(N_{a2}+1\right)\Delta t\\
&P\left(N_{a1}\to\left(N_{a1}-1\right)\right)=k_{d1}N_{a1}\Delta t\\
&P\left(N_{a2}\to\left(N_{a2}-1\right)\right)=k_{d2}N_{a2}\Delta t
\end{aligned} \tag{4.98}$$

Када уврстимо изразе из (4.98) у једначину аналогну са (4.65) добићемо:

$$\begin{aligned}
P\left(N_{a1},N_{a2},t+\Delta t\right)&=P\left(N_{a1}-1,N_{a2},t\right)\underline{k_{l,1}}\left(\underline{M}-\left(N_{a1}-1\right)\chi_2-N_{a2}\chi_1\right)\Delta t\\
&+P\left(N_{a1},N_{a2}-1,t\right)\underline{k_{l,2}}\left(\underline{M}-N_{a1}\chi_2-\left(N_{a2}-1\right)\chi_1\right)\Delta t\\
&+P\left(N_{a1}+1,N_{a2},t\right)k_{d1}\left(N_{a1}+1\right)\Delta t+P\left(N_{a1},N_{a2}+1,t\right)k_{d2}\left(N_{a2}+1\right)\Delta t\\
&+P\left(N_{a1},N_{a2},t\right)\Big(1-k_{d1}N_{a1}\Delta t-\underline{k_{l,1}}\left(\underline{M}-N_{a1}\chi_2-N_{a2}\chi_1\right)\Delta t-k_{d2}N_{a2}\Delta t\\
&-\underline{k_{l,2}}\left(\underline{M}-N_{a1}\chi_2-N_{a2}\chi_1\right)\Delta t\Big)
\end{aligned} \tag{4.99}$$

Ако се сад $P(N_{a1}, N_{a2}, t)$ премести са десне на леву страну, све подели са Δt, а онда посматра лимес за случај кад Δt тежи бесконачности, добије се:

$$\begin{aligned}\frac{dP(N_{a1},N_{a2},t)}{dt} &= P(N_{a1}-1,N_{a2},t)\underline{k_{l,1}}\left(\underline{M}-(N_{a1}-1)\chi_2-N_{a2}\chi_1\right)\\ &+P(N_{a1},N_{a2}-1,t)\underline{k_{l,2}}\left(\underline{M}-N_{a1}\chi_2-(N_{a2}-1)\chi_1\right)\\ &+P(N_{a1}+1,N_{a2},t)k_{d1}(N_{a1}+1)+P(N_{a1},N_{a2}+1,t)k_{d2}(N_{a2}+1)\\ &-P(N_{a1},N_{a2},t)\left(k_{d1}N_{a1}+\left(\underline{k_{l,1}}+\underline{k_{l,2}}\right)\left(\underline{M}-N_{a1}\chi_2-N_{a2}\chi_1\right)+k_{d2}N_{a2}\right)\end{aligned} \tag{4.100}$$

Помножимо једначину (4.100) најпре са $s_1^{N_{a1}}$ и просумирамо по N_{a1} при чему N_{a1} узима вредности од 0 до бесконачно

$$\begin{aligned}&\frac{d\sum_{N_{a1}=0}^{\infty} s_1^{N_{a1}}P(N_{a1},N_{a2},t)}{dt} =\\ &\sum_{N_{a1}=0}^{\infty} s_1^{N_{a1}}P(N_{a1}-1,N_{a2},t)\underline{k_{l,1}}\left(\underline{M}-(N_{a1}-1)\chi_2-N_{a2}\chi_1\right)\\ &\qquad+\sum_{N_{a1}=0}^{M} s_1^{N_{a1}}P(N_{a1},N_{a2}-1,t)\underline{k_{l,2}}\left(\underline{M}-N_{a1}\chi_2-(N_{a2}-1)\chi_1\right)\\ &+\sum_{N_{a1}=0}^{\infty} s_1^{N_{a1}}P(N_{a1}+1,N_{a2},t)k_{d1}(N_{a1}+1)+\sum_{N_{a1}=0}^{M} s_1^{N_{a1}}P(N_{a1},N_{a2}+1,t)k_{d2}(N_{a2}+1)\\ &-\sum_{N_{a1}=0}^{\infty} s_1^{N_{a1}}P(N_{a1},N_{a2},t)\left(k_{d1}N_{a1}+\left(\underline{k_{l,1}}+\underline{k_{l,2}}\right)\left(\underline{M}-N_{a1}\chi_2-N_{a2}\chi_1\right)+k_{d2}N_{a2}\right)\end{aligned} \tag{4.101}$$

Сада (4.101) помножимо са $s_2^{N_{a2}}$ и просумирамо по N_{a2} при чему N_{a2} узима вредности од 0 до бесконачно

$$\begin{aligned}&\frac{d\left[\sum_{N_{a2}=0}^{\infty} s_2^{N_{a2}}\sum_{N_{a1}=0}^{\infty} s_1^{N_{a1}}P(N_{a1},N_{a2},t)\right]}{dt} =\\ &\sum_{N_{a2}=0}^{\infty} s_2^{N_{a2}}\sum_{N_{a1}=0}^{\infty} s_1^{N_{a1}}P(N_{a1}-1,N_{a2},t)\underline{k_{l,1}}\left(\underline{M}-(N_{a1}-1)\chi_2-N_{a2}\chi_1\right)\\ &+\sum_{N_{a2}=0}^{\infty} s_2^{N_{a2}}\sum_{N_{a1}=0}^{\infty} s_1^{N_{a1}}P(N_{a1},N_{a2}-1,t)\underline{k_{l,2}}\left(\underline{M}-N_{a1}\chi_2-(N_{a2}-1)\chi_1\right)\\ &+\sum_{N_{a2}=0}^{\infty} s_2^{N_{a2}}\sum_{N_{a1}=0}^{\infty} s_1^{N_{a1}}P(N_{a1}+1,N_{a2},t)k_{d1}(N_{a1}+1)\end{aligned}$$

$$+\sum_{N_{a2}=0}^{\infty} s_2^{N_{a2}} \sum_{N_{a1}=0}^{\infty} s_1^{N_{a1}} P(N_{a1}, N_{a2}+1, t) k_{d2}(N_{a2}+1)$$

$$-\sum_{N_{a2}=0}^{\infty} s_2^{N_{a2}} \sum_{N_{a1}=0}^{\infty} s_1^{N_{a1}} P(N_{a1}, N_{a2}, t)\left(k_{d1}N_{a1} + k_{d2}N_{a2} + \left(\underline{k_{l,1}} + \underline{k_{l,2}}\right)\left(\underline{M} - N_{a1}\chi_2 - N_{a2}\chi_1\right)\right)$$

(4.102)

Дефиниције за генеришућу функцију вероватноћа и њене изводе дате изразима (4.12) – (4.15) важе и за овај случај. У претходној једначини треба прегруписати чланове тако да се могу уочити они који одговарају генеришућој функцији или њеним изводима

$$\begin{aligned}
\frac{dF(s_1,s_2,t)}{dt} &= \underline{k_{l,1}}\underline{M} \sum_{N_{a2}=0}^{\infty}\sum_{N_{a1}=0}^{\infty} P(N_{a1}-1, N_{a2}, t) s_1^{N_{a1}} s_2^{N_{a2}} \\
&-\underline{k_{l,1}}\chi_2 \sum_{N_{a2}=0}^{\infty}\sum_{N_{a1}=0}^{\infty} (N_{a1}-1) P(N_{a1}-1, N_{a2}, t) s_1^{N_{a1}} s_2^{N_{a2}} \\
&-\underline{k_{l,1}}\chi_1 \sum_{N_{a2}=0}^{\infty}\sum_{N_{a1}=0}^{\infty} N_{a2} P(N_{a1}-1, N_{a2}, t) s_1^{N_{a1}} s_2^{N_{a2}} \\
&+\underline{k_{l,2}}\underline{M} \sum_{N_{a2}=0}^{\infty}\sum_{N_{a1}=0}^{\infty} P(N_{a1}, N_{a2}-1, t) s_1^{N_{a1}} s_2^{N_{a2}} \\
&-\underline{k_{l,2}}\chi_2 \sum_{N_{a2}=0}^{\infty}\sum_{N_{a1}=0}^{\infty} N_{a1} P(N_{a1}, N_{a2}-1, t) s_1^{N_{a1}} s_2^{N_{a2}} \\
&-\underline{k_{l,2}}\chi_1 \sum_{N_{a2}=0}^{\infty}\sum_{N_{a1}=0}^{\infty} (N_{a2}-1) P(N_{a1}, N_{a2}-1, t) s_1^{N_{a1}} s_2^{N_{a2}} \\
&+k_{d1} \sum_{N_{a2}=0}^{\infty}\sum_{N_{a1}=0}^{\infty} (N_{a1}+1) P(N_{a1}+1, N_{a2}, t) s_1^{N_{a1}} s_2^{N_{a2}} \\
&+k_{d2} \sum_{N_{a2}=0}^{\infty}\sum_{N_{a1}=0}^{\infty} (N_{a2}+1) P(N_{a1}, N_{a2}+1, t) s_1^{N_{a1}} s_2^{N_{a2}} \\
&+\left(\left(\underline{k_{l,1}} + \underline{k_{l,2}}\right)\chi_2 - k_{d1}\right) \sum_{N_{a2}=0}^{\infty}\sum_{N_{a1}=0}^{\infty} N_{a1} P(N_{a1}, N_{a2}, t) s_1^{N_{a1}} s_2^{N_{a2}} \\
&+\left(\left(\underline{k_{l,1}} + \underline{k_{l,2}}\right)\chi_1 - k_{d2}\right) \sum_{N_{a2}=0}^{\infty}\sum_{N_{a1}=0}^{\infty} N_{a2} P(N_{a1}, N_{a2}, t) s_1^{N_{a1}} s_2^{N_{a2}} \qquad (4.103) \\
&-\left(\underline{k_{l,1}} + \underline{k_{l,2}}\right)\underline{M} \sum_{N_{a2}=0}^{\infty}\sum_{N_{a1}=0}^{\infty} P(N_{a1}, N_{a2}, t) s_1^{N_{a1}} s_2^{N_{a2}}
\end{aligned}$$

Подесимо сад експоненте уз фиктивну промењьиву s

$$\frac{dF(s_1,s_2,t)}{dt}=\underline{k_{l,1}}\underline{M}s_1\sum_{N_{a2}=0}^{\infty}\sum_{N_{a1}=0}^{\infty}P(N_{a1}-1,N_{a2},t)s_1^{N_{a1}-1}s_{a2}^{N_{a2}}$$
$$-\underline{k_{l,1}}\chi_2 s_1^2\sum_{N_{a2}=0}^{\infty}\sum_{N_{a1}=0}^{\infty}(N_{a1}-1)P(N_{a1}-1,N_{a2},t)s_1^{N_{a1}-2}s_2^{N_{a2}}$$
$$-\underline{k_{l,1}}\chi_1 s_1 s_2\sum_{N_{a2}=0}^{\infty}\sum_{N_{a1}=0}^{\infty}N_{a2}P(N_{a1}-1,N_{a2},t)s_1^{N_{a1}-1}s_2^{N_{a2}-2}$$
$$+\underline{k_{l,2}}\underline{M}s_{a2}\sum_{N_{a2}=0}^{\infty}\sum_{N_{a1}=0}^{\infty}P(N_{a1},N_{a2}-1,t)s_1^{N_{a1}}s_2^{N_{a2}-1}$$
$$-\underline{k_{l,2}}\chi_2 s_1 s_2\sum_{N_{a2}=0}^{\infty}\sum_{N_{a1}=0}^{\infty}N_{a1}P(N_{a1},N_{a2}-1,t)s_1^{N_{a1}-1}s_2^{N_{a2}-1}$$
$$-\underline{k_{l,2}}\chi_1 s_2^2\sum_{N_{a2}=0}^{\infty}\sum_{N_{a1}=0}^{\infty}(N_{a2}-1)P(N_{a1},N_{a2}-1,t)s_1^{N_{a1}}s_2^{N_{a2}-2}$$
$$+k_{d1}\sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}}\sum_{N_{a1}=0}^{M}(N_{a1}+1)P(N_{a1}+1,N_{a2},t)s_{a1}^{N_{a1}}s_{a2}^{N_{a2}}$$
$$+k_{d2}\sum_{N_{a2}=0}^{\infty}\sum_{N_{a1}=0}^{\infty}(N_{a2}+1)P(N_{a1},N_{a2}+1,t)s_1^{N_{a1}}s_2^{N_{a2}}$$
$$+\left(\left(\underline{k_{l,1}}+\underline{k_{l,2}}\right)\chi_2-k_{d1}\right)s_1\sum_{N_{a2}=0}^{\infty}\sum_{N_{a1}=0}^{\infty}N_{a1}P(N_{a1},N_{a2},t)s_1^{N_{a1}-1}s_2^{N_{a2}}$$
$$+\left(\left(\underline{k_{l,1}}+\underline{k_{l,2}}\right)\chi_1-k_{d2}\right)s_2\sum_{N_{a2}=0}^{\infty}\sum_{N_{a1}=0}^{\infty}N_{a2}P(N_{a1},N_{a2},t)s_1^{N_{a1}}s_2^{N_{a2}-1} \tag{4.104}$$
$$-\left(\underline{k_{l,1}}+\underline{k_{l,2}}\right)\underline{M}\sum_{N_{a2}=0}^{\infty}\sum_{N_{a1}=0}^{\infty}P(N_{a1},N_{a2},t)s_1^{N_{a1}}s_2^{N_{a2}}$$

Сада у сабирцима треба препознати генеришућу функцију и њене изводе

$$\frac{\partial F(s_1,s_2,t)}{\partial t}=$$
$$\underline{k_{l,1}}\underline{M}s_1F(s_1,s_2,t)-\underline{k_{l,1}}\chi_2 s_1^2\frac{\partial F(s_1,s_2,t)}{\partial s_1}-\underline{k_{l,1}}\chi_1 s_1 s_2\frac{\partial F(s_1,s_2,t)}{\partial s_2}$$
$$+\underline{k_{l,2}}\underline{M}s_2F(s_1,s_2,t)-\underline{k_{l,2}}\chi_2 s_1 s_2\frac{\partial F(s_1,s_2,t)}{\partial s_1}-\underline{k_{l,2}}\chi_1 s_2^2\frac{\partial F(s_1,s_2,t)}{\partial s_2}$$
$$+k_{d1}\frac{\partial F(s_1,s_2,t)}{\partial s_1}+k_{d2}\frac{\partial F(s_1,s_2,t)}{\partial s_2}+\left(\left(\underline{k_{l,1}}+\underline{k_{l,2}}\right)\chi_2-k_{d1}\right)s_1\frac{\partial F(s_1,s_2,t)}{\partial s_1}$$

$$+\left(\left(k_{l,1}+k_{l,2}\right)\chi_1-k_{d2}\right)s_2\frac{\partial F\left(s_1,s_2,t\right)}{\partial s_2}-\left(k_{l,1}+k_{l,2}\right)MF\left(s_1,s_2,t\right) \quad (4.105)$$

Добили смо једначину из које је могуће доћи до израза за ГФВ:

$$\frac{\partial F\left(s_1,s_2,t\right)}{\partial t}=M\left[k_{l,1}\left(s_1-1\right)+k_{l,2}\left(s_2-1\right)\right]F\left(s_1,s_2,t\right)$$

$$+\left[k_{l,1}\chi_2 s_1\left(1-s_1\right)+k_{l,2}\chi_2 s_1\left(1-s_2\right)+k_{d1}\left(1-s_1\right)\right]\frac{\partial F\left(s_1,s_2,t\right)}{\partial s_1}$$

$$+\left[k_{l,1}\chi_1 s_2\left(1-s_1\right)+k_{l,2}\chi_1 s_2\left(1-s_2\right)+k_{d2}\left(1-s_2\right)\right]\frac{\partial F\left(s_1,s_2,t\right)}{\partial s_2} \quad (4.106)$$

На основу (4.106) можемо доћи до израза за генеришућу функцију и средњу вредност броја адсорбованих молекула једног односно другог гаса у бинарној смеши за случај адсорпције са стерним ефектима. Она се разликује од парцијалне диференцијалне једначине за генеришућу функцију вероватноћа дату изразом (4.74) коју смо добили анализирајући адсорпцију бинарне смеше гасова код којих се не манифестују стерни ефекти. Решење се мора потражити помоћу методе момената. У прилогу **Д** је дат пример примене методе момената за израчунавање средњих вредности броја адсорбованих молекула сваког од два гаса у смеши за ситуације када приликом адсорпције њихови молекули захватају више од једног адсорпционог центра. Резултати добијени методом момената указују на то да су и у случају двокомпонентне монослојне адсорције са стерним ефектима детерминистичко решење и средња вредност броја адсорбованих честица једнаки.

4.5 Резултати стохастичке анализе

Као што је показано на примеру стохастичке анализе адсорпције гаса моделоване кинетичким моделом другог реда у [37], до момената се може доћи и само на основу парцијалне диференцијалне једначине по генеришућој функцији вероватноћа броја адсорбованих честица, а без решеног израза за саму ГФВ. Стохастичка анализа методом момената у случају адсорпције једног гаса моделоване апроксимативним моделом је дата у прилогу **Ђ**. Добијени резултати за средњу вредност, дисперзију и релативне флуктуације броја адсорбованих честица су у сагласности са решењима у овом поглављу: (4.61) – (4.63).

Додатак **Е** садржи примену методе момената за израчунавање средњих вредности броја адсорбованих молекула сваког од два гаса у смеши у ситуацији када стерни ефекти не долазе до изражаја. На основу додатка **Е** могуће је поређење резултата добијених применом методе момената и резултата приказаних у поглављу 4.4.2, једначине (4.65) – (4.77) . У оба случаја резултат је исти што говори о исправности примењених аналитичких поступака.

У следећој табели су резимирани резултати из овог поглавља:

Табела 1 Резултати стохастичке анализе за разне случајеве

ЛИНЕАРНИ МОДЕЛ 1 гас, $\frac{\partial F(s,t)}{\partial t} = Mk_l (s-1) F(s,t) - (s-1)(k_d + k_l s)\frac{\partial F(s,t)}{\partial s}, F(1,t)=1 \quad F(s,0)=1$ $F(s,t) = \left[1+(s-1)\frac{N_a}{M}\right]^M = \left[1+(s-1)G\right]^M$ $P_{N_a}(t) = \binom{M}{N_a}\left(1-\frac{N_a}{M}\right)^{M-N_a}\left(\frac{N_a}{M}\right)^{N_a} = \binom{M}{N_a}(1-G)^{M-N_a}(G)^{N_a}$ $N_a = \overline{N_a} = \frac{k_l M}{k_l + k_d}\left(1-e^{-(k_l+k_d)t}\right) = MG$ потврђено методом момената, $D = \frac{k_l M\left(1-e^{-kt}\right)\left(k_d + k_l e^{-kt}\right)}{\left(k_l + k_d\right)^2} = \overline{N_a}\left(1-\frac{\overline{N_a}}{M}\right)$ потврђено методом момената $¢ = \sqrt{\frac{D\{X(t)\}}{E\{X(t)\}^2}} = \sqrt{\frac{\overline{N_a}\left(1-\overline{N_a}/M\right)}{\overline{N_a}^2}} = \sqrt{\frac{\left[k_d + k_l e^{-kt}\right]}{Mk_l\left(1-e^{-kt}\right)}}$ потврђено, додатак **Ј**
ЛИНЕАРНИ МОДЕЛ 2 гаса, без стерних ефеката $F(s_1,s_2,t) = \left[1+\frac{N_{a1}}{M}(s_1-1)+\frac{N_{a2}}{M}(s_2-1)\right]^M$, $F(s_1,s_2,0) = 1 \quad F(1,1,t) = 1$ $P_{N_{a1},N_{a2}}(t) = \frac{M!}{N_{a1}!N_{a2}!(M-N_{a1}-N_{a2})!}(1-G_1-G_2)^{M-N_{a1}-N_{a2}} G_1^{N_{a1}} G_2^{N_{a2}}$

$\frac{d\overline{N_{a1}}}{dt} = k_{l1}\left(M - \overline{N_{a1}} - \overline{N_{a2}}\right) - k_{d1}\overline{N_{a1}}$ $\frac{d\overline{N_{a_2}}}{dt} = k_{l2}\left(M - \overline{N_{a1}} - \overline{N_{a2}}\right) - k_{d2}\overline{N_{a2}}$ потврђено методом момената $\overline{N_{a1}} = N_{a1}$ $D\{N_{a1}\} = \overline{N_{a1}}\left(1 - \overline{N_{a1}}/M\right)$ $\text{¢}\{N_{a1}\} = \sqrt{1/\overline{N_{a1}} - 1/M}$ $\overline{N_{a2}} = N_{a2}$ $D\{N_{a2}\} = \overline{N_{a2}}\left(1 - \overline{N_{a2}}/M\right)$ $\text{¢}\{N_{a3}\} = \sqrt{1/\overline{N_{a3}} - 1/M}$

ЛИНЕАРНИ МОДЕЛ 3 гаса, без стерних ефеката

$$F\left(s_1, s_2, t\right) = \left[1 + G_1\left(s_1 - 1\right) + G_2\left(s_2 - 1\right) + G_3\left(s_3 - 1\right)\right]^M ,$$

$F(s_1, s_2, s_3, 0) = 1$ $F(1,1,1,t) = 1$

$$P_{N_{a1},N_{a2},N_{a3}}(t) = \frac{M!}{N_{af}!\cdot\prod_{i=1}^{3} N_{ai}!} G_f^{\,N_{af}} \prod_{i=1}^{3} G_i^{N_{ai}} \quad G_f = \left(1 - \sum_{i=1}^{3} G_i\right) \quad N_{af} = M - \sum_{i=1}^{3} N_{ai}$$

$\overline{N_{a1}} = N_{a1} = MG_1$ $D\{N_{a1}\} = \overline{N_{a1}}\left(1 - \overline{N_{a1}}/M\right)$ $\text{¢}\{N_{a1}\} = \sqrt{1/\overline{N_{a1}} - 1/M}$

$\overline{N_{a2}} = N_{a2} = MG_2$ $D\{N_{a2}\} = \overline{N_{a2}}\left(1 - \overline{N_{a2}}/M\right)$ $\text{¢}\{N_{a2}\} = \sqrt{1/\overline{N_{a2}} - 1/M}$

$\overline{N_{a3}} = N_{a3} = MG_3$ $D\{N_{a3}\} = \overline{N_{a3}}\left(1 - \overline{N_{a3}}/M\right)$ $\text{¢}\{N_{a3}\} = \sqrt{1/\overline{N_{a3}} - 1/M}$

$$G_1(t) = \frac{-k_{l,1}k_{d,2}k_{d,3}}{\underline{z}_1\underline{z}_2\underline{z}_3} + e^{\underline{z}_1 t}\frac{k_{l,1}\left(\underline{z}_1 + k_{d,2}\right)\left(\underline{z}_1 + k_{d,3}\right)}{\underline{z}_1\left(\underline{z}_1 - \underline{z}_2\right)\left(\underline{z}_1 - \underline{z}_3\right)}$$

$$+e^{\underline{z}_2 t}\frac{k_{l,1}\left(\underline{z}_2 + k_{d,2}\right)\left(\underline{z}_2 + k_{d,3}\right)}{\underline{z}_2\left(\underline{z}_2 - \underline{z}_1\right)\left(\underline{z}_2 - \underline{z}_3\right)} + e^{\underline{z}_3 t}\frac{k_{l,1}\left(\underline{z}_3 + k_{d,2}\right)\left(\underline{z}_3 + k_{d,3}\right)}{\underline{z}_3\left(\underline{z}_3 - \underline{z}_1\right)\left(\underline{z}_3 - \underline{z}_2\right)}$$

$$G_2(t) = \frac{-k_{l,2}k_{d,1}k_{d,3}}{\underline{z}_1\underline{z}_2\underline{z}_3} + e^{\underline{z}_1 t}\frac{k_{l,2}\left(\underline{z}_1 + k_{d,1}\right)\left(\underline{z}_1 + k_{d,3}\right)}{\underline{z}_1\left(\underline{z}_1 - \underline{z}_2\right)\left(\underline{z}_1 - \underline{z}_3\right)}$$

$$+e^{\underline{z}_2 t}\frac{k_{l,2}\left(\underline{z}_2 + k_{d,1}\right)\left(\underline{z}_2 + k_{d,3}\right)}{\underline{z}_2\left(\underline{z}_2 - \underline{z}_1\right)\left(\underline{z}_2 - \underline{z}_3\right)} + e^{\underline{z}_3 t}\frac{k_{l,2}\left(\underline{z}_3 + k_{d,1}\right)\left(\underline{z}_3 + k_{d,3}\right)}{\underline{z}_3\left(\underline{z}_3 - \underline{z}_1\right)\left(\underline{z}_3 - \underline{z}_2\right)}$$

$$G_3(t) = \frac{-k_{l,3}k_{d,2}k_{d,1}}{\underline{z}_1\underline{z}_2\underline{z}_3} + e^{\underline{z}_1 t}\frac{k_{l,3}\left(\underline{z}_1 + k_{d,2}\right)\left(\underline{z}_1 + k_{d,1}\right)}{\underline{z}_1\left(\underline{z}_1 - \underline{z}_2\right)\left(\underline{z}_1 - \underline{z}_3\right)}$$

$$+e^{\underline{z}_2 t}\frac{k_{l,3}\left(\underline{z}_2 + k_{d,2}\right)\left(\underline{z}_2 + k_{d,1}\right)}{\underline{z}_2\left(\underline{z}_2 - \underline{z}_1\right)\left(\underline{z}_2 - \underline{z}_3\right)} + e^{\underline{z}_3 t}\frac{k_{l,3}\left(\underline{z}_3 + k_{d,2}\right)\left(\underline{z}_3 + k_{d,1}\right)}{\underline{z}_3\left(\underline{z}_3 - \underline{z}_1\right)\left(\underline{z}_3 - \underline{z}_2\right)}$$

Промењљиве $\underline{z}_1$, $\underline{z}_2$ и $\underline{z}_3$ које се користе у претходним изразима су нуле полинома трећег реда $P_3(s)$ који се појављује у имениоцу током примене Лапласове трансформације: $P_3(s) = s^3 + c_2 s^2 + c_1 s + c_0 = (s - \underline{z_1})(s - \underline{z_2})(s - \underline{z_3})$

У том полиному коефицијенти су

$$c_2 = k_{l,1} + k_{l,2} + k_{l,3} + k_{d,1} + k_{d,2} + k_{d,3}$$

$$c_1 = k_{l,1}\left(k_{d,2} + k_{d,3}\right) + k_{l,2}\left(k_{d,1} + k_{d,3}\right) + k_{l,3}\left(k_{d,2} + k_{d,1}\right) + k_{d,1}k_{d,2} + k_{d,2}k_{d,3} + k_{d,1}k_{d,3}$$

$$c_0 = k_{l,3}k_{d,1}k_{d,2} + k_{l,1}k_{d,3}k_{d,2} + k_{l,2}k_{d,1}k_{d,3} + k_{d,3}k_{d,1}k_{d,2}$$

ЛИНЕАРНИ МОДЕЛ r гасова, без стерних ефеката

$$\frac{\mathrm{d}N_{a,i}}{\mathrm{d}t} = k_{l,i}N_{f,i} - k_{d,i}N_{a,i} = k_{l,i}\left(M - \sum_{j=1}^{r} N_{a,j}\right) - k_{d,i}N_{a,i} \qquad i = 1,\ldots r$$

$$F(s_1,\ldots s_r,t) = \left[1 + G_1(s_1 - 1) + \ldots + G_r(s_r - 1)\right]^M = \left[G_f + \sum_{i=1}^{r} G_i s_i\right]^M$$

$$= \sum_{N_{a1}+\ldots N_{ar}+N_{af}=M} \binom{M}{N_{a1},\ldots N_{ar}, N_{af}} \left(G_f\right)^{N_{af}} \prod_{i=1}^{r} \left(G_i s_i\right)^{N_{ai}}$$

а гранични услови су $F(s_1, s_2, \ldots, 0) = 1 \qquad F(1,1,\ldots,t) = 1$

$$G_f = \left(1 - \sum_{i=1}^{r} G_i\right) \qquad N_{af} = M - \sum_{i=1}^{r} N_{ai}$$

На основу дефиниције ГФВ и развоја реда у (4.77) имамо да је

$$P_{N_{a1},\ldots N_{ar}}(t) = \frac{M!}{N_{af}! \cdot \prod_{i=1}^{r} N_{ai}!} G_f^{N_{af}} \prod_{i=1}^{r} G_i^{N_{ai}}$$

$$\overline{N_{a1}} = N_{a1} = MG_1 \qquad D\{N_{a1}\} = \overline{N_{a1}}\left(1 - \overline{N_{a1}}/M\right) \qquad ¢\{N_{a1}\} = \sqrt{1/\overline{N_{a1}} - 1/M}$$

$$\ldots \qquad \ldots \qquad \ldots$$

$$\overline{N_{ar}} = N_{ar} = MG_r \qquad D\{N_{ar}\} = \overline{N_{ar}}\left(1 - \overline{N_{ar}}/M\right) \qquad ¢\{N_{ar}\} = \sqrt{1/\overline{N_{ar}} - 1/M}$$

ЛИНЕАРНИ МОДЕЛ 2 гаса, постоје стерни ефекти

$$\frac{d\overline{N_{a1}}}{dt} = k_{l1}\left(S\chi_1 - \overline{N_{a1}} - \frac{\chi_1}{\chi_2}\overline{N_{a2}}\right) - k_{d1}\overline{N_{a1}}$$

$$\frac{d\overline{N_{a2}}}{dt} = k_{l2}\left(S\chi_2 - \frac{\chi_2}{\chi_1}\overline{N_{a1}} - \overline{N_{a2}}\right) - k_{d2}\overline{N_{a2}}$$

добијено методом момената

и овде се поклапају детерминистичка решења и средње вредности

НЕЛИНЕАРНИ МОДЕЛ 1 гас

$\frac{dN_a}{dt} = k_a N_0 M - \left(k_d + k_a\left(M + N_0\right)\right) N_a + k_a N_a^2$ детерминистичка једначина

$\frac{d\overline{N_a}}{dt} = k_a N_0 M - \left(k_d + k_a\left(M + N_0\right)\right)\overline{N_a} + k_a \overline{N_a}^2$ потврђено методом момената за случај када су бројеви честица у гасној и адсорбованој фази статистички независни

Моменти се добијају на основу израза изведених у овом поглављу. Изложено решење је генерално, важи за случај произвољне смеше гасова.

4.6 Флуктуације индекса преламања

Плазмонски сензори спадају у оптичке сензоре. Побуда SPP таласа је оптичка а оно што се код њих мери је промена индекса преламања. У поглављу о детерминистичкој анализи смо видели да је веза између тренутне вредности ефективне промене индекса преламања и броја адсорбованих молекула услед којих је та промена настала линеарна

$$\Delta n_{eff} = N_a \frac{\left(\mathrm{n_A} - \mathrm{n_e}\right)}{M} = wN_a \qquad (4.107)$$

n_e је индекс преламања околног медијума, n_A индекс преламања адсорбата (гаса у адсорбованом стању), M је број адсорпционих центара на површи сензора а тежински фактор w је:

$$w = \frac{\left(\mathrm{n_A} - \mathrm{n_e}\right)}{M}. \qquad (4.108)$$

У случају вишекомпонентне адсорпције еквивалентан израз за промену ефективног индекса преламања је [77]:

$$\Delta n_{eff} = \sum_{i=1}^{r} N_{a,i} \frac{\left(n_{Ai} - n_e\right)}{M} = \sum_{i=1}^{r} w_i N_{a,i} \qquad (4.109)$$

Пошто је број адсорбованих молекула стохастичка величина, и промена индекса преламања такође мора бити стохастичка величина, добијена сумирањем r независних стохастичких величина (чије вредности се могу наћи између 0 и M) помножених реалним позитивним тежинским факторима. Промена индекса преламања је реална стохастичка величина, али и даље дискретна. На пример, у случају двокомпонентне смеше гасова она може имати неку од $(M+1)^2$ вредности из следећег скупа [78]:

$$\{0, w_1, w_2, w_1 + w_2, ..., Mw_1, ...Mw_2, ..., M\left(w_1 + w_2\right)\} \qquad (4.110)$$

Њено очекивање, односно средња вредност, њен први момент добија се сумирањем по свим тим могућим комбинацијама.

На пример, независно од модела по ком је рачунат средњи број адсорбованих молекула, очекивање ефективне промене индекса преламања мора бити

$$E\left\{\Delta n_{eff}\right\} = \sum_{i=1}^{r} w_i E\left\{N_{a,i}\right\} \qquad (4.111)$$

Варијанса или дисперзија, квадрат стандардне девијације је затим

$$D\left\{\Delta n_{eff}\right\} = E\left\{\left(\Delta n_{eff}\right)^2\right\} - \left(E\left\{\Delta n_{eff}\right\}\right)^2 \qquad (4.112)$$

Релативне флуктуације промене индекса преламања се рачунају у складу са дефиницијом, коришћењем израза (4.111) и (4.112)

$$¢\left\{\Delta n_{eff}\right\} = \sqrt{\frac{D\left\{\Delta n_{eff}\right\}}{E\left\{\Delta n_{eff}\right\}^2}}\ . \qquad (4.113)$$

Сви ови претходни изрази (очекивање, дисперзија и релативне флуктуације) код система у којима се одвија монослојна адсорпција без стерних ефеката а са кинетиком првог реда, могу се представити и преко детерминистичких решења. Покажимо то на примерима моно-, дво- и тро-компонентне мешавине гасова.

4.6.1 Монокомпонентна адсорпција – линеарни модел

Већ смо показали да је средња вредност броја адсорбованих честица једнака детерминистичком решењу. На основу табеле 1 и једначине (3.32), средња вредност односно очекивање промене индекса преламања је:

$$E\left\{\Delta n_{eff}\right\} = E\left\{wN_a\right\} = wE\left\{N_a\right\} = wMG \qquad (4.114)$$

Слично, пошто је фактор пропорционалности w у контексту који смо описали у поглављу 3.4 о индексу преламања као мерној величини (индекс преламања је током мерења на таласним дужинама близу оне која одговара резонантним осцилацијама SPP таласа) константан, дисперзија индекса преламања је пропорционална дисперзији броја адсорбованих честица. Дисперзију броја адсорбованих честица нађимо користећи дефиницију (4.10) и израз за генеришућу функцију вероватноћа (ГФВ) (4.57). Први извод ГФВ по s у тачки $s = 1$ је:

$$\left.\frac{\partial F(s,t)}{\partial s}\right|_{s=1} = \left.\frac{\partial}{\partial s}\left[1+(s-1)G\right]^{M}\right|_{s=1} = \left.M\left[1+(s-1)G\right]^{M-1}\overline{G}\right|_{s=1} = MG = \overline{N_a} \quad (4.115)$$

Други извод ГФВ по s у тачки $s = 1$ је:

$$\left.\frac{\partial^2 F(s,t)}{\partial s^2}\right|_{s=1} = \left.\frac{\partial}{\partial s}\left\{M\left[1+(s-1)\overline{G}\right]^{M-1}\overline{G}\right\}\right|_{s=1} = \overline{G}^2 M(M-1) \quad (4.116)$$

Дисперзија броја адсорбованих честица у овом случају је:

$$\begin{aligned} D\{N_a\} &= \left.\frac{\partial^2 F(s,t)}{\partial s^2}\right|_{s=1} + \left.\frac{\partial F(s,t)}{\partial s}\right|_{s=1} - \left(\left.\frac{\partial F(s,t)}{\partial s}\right|_{s=1}\right)^2 = \\ G^2 M(M-1) &+ MG - M^2G^2 = MG(1-G) = \overline{N_a}\left(1-\frac{\overline{N_a}}{M}\right) \end{aligned} \quad (4.117)$$

И релативне флуктуације се могу изразити преко првог момента:

$$¢\{N_a\} = \sqrt{\frac{D\{N_a\}}{E\{N_a\}^2}} = \sqrt{\frac{\overline{N_a}\left(1-\frac{\overline{N_a}}{M}\right)}{\overline{N_a}^2}} = \sqrt{\frac{1}{\overline{N_a}} - \frac{1}{M}} \quad (4.118)$$

Статистички параметри промене индекса преламања су:

$$E\{\Delta n_{eff}\} = w\overline{N_a} \qquad D\{\Delta n_{eff}\} = w^2 D\{N_a\} = w^2\overline{N_a}\left(1-\frac{\overline{N_a}}{M}\right)$$

$$¢\{\Delta n_{eff}\} = \sqrt{\frac{1}{\overline{N_a}} - \frac{1}{M}} \quad (4.119)$$

Видимо да релативне флуктуације промене индекса преламања не зависе од оптичких параметара адсорбата.

4.6.2 Двокомпонентна адсорпција – линеарни модел

У овом случају је очекивање индекса преламања:

$$E\left\{\Delta n_{eff}\right\} = E\left\{w_1 N_{a1} + w_2 N_{a2}\right\} = w_1 MG_1 + w_2 MG_2 = w_1 \overline{N_{a1}} + w_2 \overline{N_{a2}} \tag{4.120}$$

Дисперзију броја адсорбованих честица нађимо користећи (4.112)

$$\begin{aligned} D\left\{\Delta n_{eff}\right\} &= E\left\{\left(w_1 N_{a1} + w_2 N_{a2}\right)^2\right\} - \left(w_1 \overline{N_{a1}} + w_2 \overline{N_{a2}}\right)^2 \\ &= w_1^2 \overline{N_{a1}^2} + w_2^2 \overline{N_{a2}^2} + 2w_1 w_2 \overline{N_{a1} N_{a2}} - \left(w_1^2 \overline{N_{a1}}^2 + w_2^2 \overline{N_{a2}}^2 + 2w_1 w_2 \overline{N_{a1}}\,\overline{N_{a2}}\right) \\ &= w_1^2 D\left\{N_{a1}\right\} + w_2^2 D\left\{N_{a2}\right\} + 2w_1 w_2 \left(\overline{N_{a1} N_{a2}} - \overline{N_{a1}}\,\overline{N_{a2}}\right) \end{aligned} \tag{4.121}$$

Средња вредност производа у претходном изразу се добија из (4.15)

$$\overline{N_{a1} N_{a2}} = \left.\frac{\partial^2 F}{\partial s_1 \partial s_2}\right|_{s_1 = s_2 = 1} = \left.\frac{\partial^2}{\partial s_1 \partial s_2}\left[\left(1 - G_1 - G_2\right) + s_1 G_1 + s_2 G_2\right]^M\right|_{s_1 = s_2 = 1} =$$

$$\left.\frac{\partial}{\partial s_2}\left\{M\left[\left(1 - G_1 - G_2\right) + s_1 G_1 + s_2 G_2\right]^{M-1} G_1\right\}\right|_{s_1 = s_2 = 1} =$$

$$\left.M\left(M-1\right)\left[\left(1 - G_1 - G_2\right) + s_1 G_1 + s_2 G_2\right]^{M-2} G_1 G_2\right|_{s_1 = s_2 = 1}$$

$$= M\left(M-1\right) G_1 G_2 \neq \overline{N_{a1}} \cdot \overline{N_{a2}} \tag{4.122}$$

Видимо да се у овом случају дисперзија промене индекса преламања може изразити преко првог момента броја адсорбованих честица

$$D\left\{\Delta n_{eff}\right\} = w_1^2 \overline{N_{a1}}\left(1 - \frac{\overline{N_{a1}}}{M}\right) + w_2^2 \overline{N_{a2}}\left(1 - \frac{\overline{N_{a2}}}{M}\right) + \frac{2w_1 w_2}{M}\overline{N_{a1}}\,\overline{N_{a2}} \tag{4.123}$$

Видимо: релативне флуктуације зависе од оптичких параметара адсорбата

$$\begin{aligned} ¢\left\{\Delta n_{eff}\right\} &= \sqrt{\frac{w_1^2 MG_1\left(1 - G_1\right) + w_2^2 MG_2\left(1 - G_2\right) + 2w_1 w_2 MG_1 G_2}{\left(w_1 MG_1 + w_2 MG_2\right)^2}} \\ &= \sqrt{\frac{w_1^2 MG_1 + w_2^2 MG_2 + 2w_1 w_2 MG_1 G_2 - w_1^2 MG_1^2 - w_2^2 MG_2^2}{\left(w_1 MG_1 + w_2 MG_2\right)^2}} \\ &= \sqrt{\frac{w_1^2 MG_1 + w_2^2 MG_2}{\left(w_1 MG_1 + w_2 MG_2\right)^2} - \frac{1}{M}} \end{aligned} \tag{4.124}$$

Следи анализа за тернарну смешу гасова.

4.6.3 Трокомпонентна адсорпција – линеарни модел

За пример трокомпонентне смесе важи следећи израз за очекивање промене индекса преламања

$$E\left\{\Delta n_{eff}\right\} = w_1 MG_1 + w_2 MG_2 + w_3 MG_3 \tag{4.125}$$

Израз за дисперзију је

$$\begin{aligned}
D\left\{\Delta n_{eff}\right\} &= E\left\{\left(w_1 N_{a1} + w_2 N_{a2} + w_3 N_{a3}\right)^2\right\} - \left(w_1 \overline{N_{a1}} + w_2 \overline{N_{a2}} + w_3 \overline{N_{a3}}\right)^2 \\
&= w_1^2 \overline{N_{a1}^2} + w_2^2 \overline{N_{a2}^2} + w_3^2 \overline{N_{a3}^2} + 2w_1 w_2 \overline{N_{a1}N_{a2}} + 2w_1 w_3 \overline{N_{a1}N_{a3}} + 2w_3 w_2 \overline{N_{a3}N_{a2}} \\
&- \left(w_1^2 \overline{N_{a1}}^2 + w_2^2 \overline{N_{a2}}^2 + w_2^2 \overline{N_{a2}}^2 + 2w_1 w_2 \overline{N_{a1}}\,\overline{N_{a2}} + 2w_1 w_3 \overline{N_{a1}}\,\overline{N_{a3}} + 2w_3 w_2 \overline{N_{a3}}\,\overline{N_{a2}}\right) \\
&= w_1^2 D\left\{N_{a1}\right\} + w_2^2 D\left\{N_{a2}\right\} + w_3^2 D\left\{N_{a3}\right\} + 2w_1 w_2\left(\overline{N_{a1}N_{a2}} - \overline{N_{a1}}\,\overline{N_{a2}}\right) \\
&+2w_1 w_3\left(\overline{N_{a1}N_{a3}} - \overline{N_{a1}}\,\overline{N_{a3}}\right) + 2w_3 w_2\left(\overline{N_{a3}N_{a2}} - \overline{N_{a3}}\,\overline{N_{a2}}\right)
\end{aligned} \tag{4.126}$$

Средња вредност производа $N_{a1}N_{a2}$ у претходном изразу се добија из

$$\begin{aligned}
\overline{N_{a1}N_{a2}} &= \left.\frac{\partial^2 F}{\partial s_1 \partial s_2}\right|_{s_1=s_2=1} = \left.\frac{\partial^2}{\partial s_1 \partial s_2}\left[\left(1-G_1-G_2-G_3\right)+s_1G_1+s_2G_2+s_3G_3\right]^M\right|_{s_1=s_2=1} = \\
&\left.\frac{\partial}{\partial s_2}\left\{M\left[\left(1-G_1-G_2-G_3\right)+s_1G_1+s_2G_2+s_3G_3\right]^{M-1}G_1\right\}\right|_{s_1=s_2=1} = \\
&M\left(M-1\right)\left[\left(1-G_1-G_2-G_3\right)+s_1G_1+s_2G_2+s_3G_3\right]^{M-2}G_1G_2\Big|_{s_1=s_2=1} \\
&= M\left(M-1\right)G_1G_2 \neq \overline{N_{a1}} \cdot \overline{N_{a2}}
\end{aligned} \tag{4.127}$$

Средња вредност производа $N_{a3}N_{a2}$ у изразу (4.127) се добија из

$$\begin{aligned}
\overline{N_{a3}N_{a2}} &= \left.\frac{\partial^2 F}{\partial s_3 \partial s_2}\right|_{s_3=s_2=1} = \left.\frac{\partial^2}{\partial s_3 \partial s_2}\left[\left(1-G_1-G_2-G_3\right)+s_1G_1+s_2G_2+s_3G_3\right]^M\right|_{s_3=s_2=1} = \\
&\left.\frac{\partial}{\partial s_2}\left\{M\left[\left(1-G_1-G_2-G_3\right)+s_1G_1+s_2G_2+s_3G_3\right]^{M-1}G_3\right\}\right|_{s_3=s_2=1} = \\
&M\left(M-1\right)\left[\left(1-G_1-G_2-G_3\right)+s_1G_1+s_2G_2+s_3G_3\right]^{M-2}G_3G_2\Big|_{s_3=s_2=1} \\
&= M\left(M-1\right)G_3G_2 \neq \overline{N_{a3}} \cdot \overline{N_{a2}}
\end{aligned} \tag{4.128}$$

Средња вредност производа $N_{a1}N_{a3}$ у (4.127)изразу се добија из

$$\overline{N_{a1}N_{a3}} = \left.\frac{\partial^2 F}{\partial s_1 \partial s_3}\right|_{s_1=s_3=1} = \frac{\partial^2}{\partial s_1 \partial s_3}\left[\left(1-G_1-G_2-G_3\right)+s_1G_1+s_2G_2+s_3G_3\right]^M\Big|_{s_1=s_3=1} =$$

$$\frac{\partial}{\partial s_3}\left\{M\left[\left(1-G_1-G_2-G_3\right)+s_1G_1+s_2G_2+s_3G_3\right]^{M-1}G_1\right\}\Big|_{s_1=s_3=1} =$$

$$M\left(M-1\right)\left[\left(1-G_1-G_2-G_3\right)+s_1G_1+s_2G_2+s_3G_3\right]^{M-2}G_1G_3\Big|_{s_1=s_3=1} \quad (4.129)$$

$$= M\left(M-1\right)G_1G_3 \neq \overline{N_{a1}} \cdot \overline{N_{a3}}$$

Испоставља се да је сада дисперзија промене индекса преламања:

$$D\left\{\Delta n_{eff}\right\} = w_1^2 MG_1\left(1-G_1\right)+w_2^2 MG_2\left(1-G_2\right)+w_3^2 MG_3\left(1-G_3\right)$$
$$-2M\left[w_1w_2G_1G_2+w_1w_3G_1G_3+w_3w_2G_3G_2\right] \quad (4.130)$$

У изразима (4.125) – (1.130) користе се нормализована детерминистичка решења. До њих се долази када се решења добијена детерминистичком анализом, поглавље 3.3.2, изрази (3.31) – (3.36), поделе са бројем адсорпционих места *M*.

На аналоган начин се добијају изрази за средњу вредност, дисперзију и релативне флуктуације ефективне промене индекса преламања услед флуктуација броја адсорбованих молекула у случају било које смесе произвољног броја гасова.

5 ПРИМЕНЕ

5.1 Нумерички експерименти и тумачење резултата

Изнесени теоријски резултати се могу применити на структуре и ситуације код којих се одвија реверзибилна монослојна адсорпција честица на активну површину, при чему нема додатних хемијских реакција (дисоцијације адсорбованих честица или међусобног реаговања неадсорбованих честица). На основу приказаних теоријских резултата је развијен софтвер којим је омогућено истраживање адсорпционо-десорпционих процеса помоћу нумеричких симулација (тзв. нумеричких експеримената). Исходи нумеричких експеримената утичу на важне закључке у оквиру квалитативне и квантитативне анализе.

Стога је, пре самих закључака који су изнети у овом поглављу, пажња најпре посвећена тумачењу нумеричких резултата и особеностима софтвера.

Савремени софтверски пакети за математичке примене као што су нпр. MATLAB, Mathematica, Mapple и сл. континуално се развијају и по правилу нуде сложене и моћне алатке за симболичку математику (решавање система линеарних/диференцијалних једначина, Лапласова директна и инверзна трансформација,). Међутим, као што ће се видети из примера који следе, понекад се искључивим коришћењем тих алата изгуби увид у физичкохемијску суштину проблема, те је стога за овај рад изабран метод циљаног извођења аналитичких израза коме су софтверски алати провера, потврда или допуна.

Као илустрацију једног од проблема на које се наилази, размотримо сл. 5.1 на којој је приказано симболичко решавање система линеарних диференцијалних једначина у временском домену, за случај трокомпонентне смеше гасова, добијено софтверским пакетом MATLAB 2012b symbolic toolbox, компаније Mathworks.

Са инжењерске тачке гледишта, ово решење је слабо употребљиво. Биолошке смеше за аеробни или анаеробни раст садрже три гаса, медицинске гасне смеше за пулмолошка испитивања могу имати до 5 а стандард за природни нафтни гас се односи на смешу од 9 гасова.

```
>> syms  M kl1  kl2 kd1 kd2 y1  y2  Na1 Na2
>> [y1,y2]=dsolve('Dy1==kl1*M-kl1*y1-kl1*y2-kd1*y1','Dy2==kl2*M-kl2*y2-kl2*y2-kd2*y2','y1(0)=0','y2(0)=0')
y1 =
(exp(-t*(kd1  + kl1))*exp(-t*(kd2  + 2*kl2))*(kd2*exp(t*(kd2  + 2*kl2))*((M*kl1^2  + M*kd1*kl1  - M*kd2*kl1  - M*kl1*kl2)/((kd1
+ kl1)*(kd1  - kd2 + kl1  - 2*kl2)) - (M*kl1*exp(kd1*t  +kl1*t)*(kd1  - kd2 + kl1  - kl2))/((kd1  + kl1)*(kd1  - kd2 + kl1  - 2*kl2))) -
kd1*exp(t*(kd2  + 2*kl2))*((M*kl1^2  + M*kd1*kl1  - M*kd2*kl1  - M*kl1*kl2)/((kd1   + kl1)*(kd1  - kd2 + kl1  - 2*kl2)) -(M*kl1*
exp(kd1*t  + kl1*t)*(kd1  - kd2 + kl1  - kl2))/((kd1  + kl1)*(kd1  - kd2 + kl1  - 2*kl2))) - kl1*exp(t*(kd2  + 2*kl2))*((M*kl1^2  +
M*kd1*kl1  - M*kd2*kl1  - M*kl1*kl2)/((kd1   + kl1)*(kd1  - kd2 + kl1  - 2*kl2)) - (M*kl1*exp(kd1*t  + kl1*t)*(kd1  - kd2 + kl1  -
kl2))/((kd1  + kl1)*(kd1  - kd2 + kl1  - 2*kl2))) + 2*kl2*exp(t*(kd2  + 2*kl2))*((M*kl1^2  + M*kd1*kl1  - M*kd2*kl1  - M*kl1
*kl2)/((kd1  + kl1)*(kd1  - kd2 + kl1  - 2*kl2)) - (M*kl1*exp(kd1*t  + kl1*t)*(kd1  - kd2 + kl1  - kl2))/((kd1  + kl1)*(kd1  - kd2 + kl1  -
2*kl2))) + kl1*exp(t*(kd1  + kl1))*((M*kl2)/(kd2  + 2*kl2) - (M*kl2*exp(kd2*t)*exp(2*kl2*t))/(kd2  + 2*kl2))))/(kd1  - kd2 + kl1  -
2*kl2)
y2 =
-exp(-t*(kd2 + 2*kl2))*((M*kl2)/(kd2  + 2*kl2) - (M*kl2*exp(kd2*t)*exp(2*kl2*t))/(kd2  + 2*kl2))
```

Сл. 5.1 Процедура за решавање Лагергренових једначина у временском домену програмским пакетом MATLAB, 3-компонентна смеша.

На основу примера са сл. 5.1 види се да су већ за случај двокомпонентне смеше изрази непрегледни, тешко је раздвојити појединачне логичке функционалне целине (као на пример: стационарна и транзијентна стања) ради даље анализе утицаја физичких параметара на време одзива и стационарни одзив.

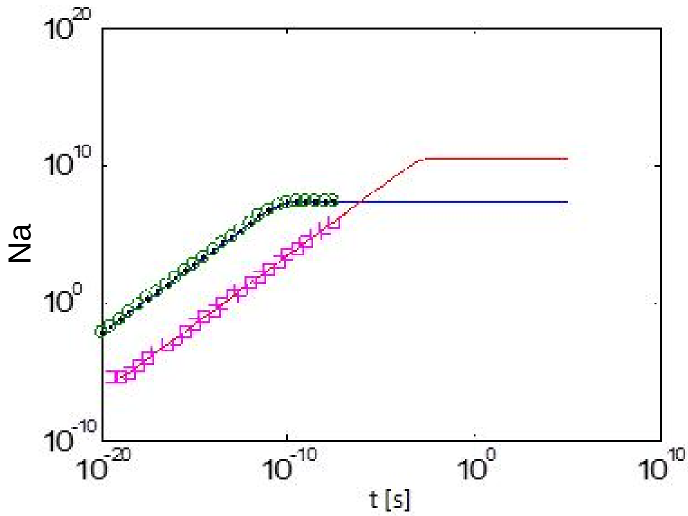
До временских еволуција је помоћу рачунара могуће доћи и на други начин: користећи решења у комплексном Лапласовом домену, слика 5.2

```
>> syms  M kl1  kl2 kd1 kd2 y1  y2  Na1 Na2 w
>> [Na1,Na2]=solve('w*Na1=kl1*(M/w-Na1-Na2)-kd1*Na1','w*Na2=kl2*(M/w-Na1-Na2)-kd2*Na2',Na1,Na2)
Na1 =
(M*kl1*(kd2 + w))/(w*(kd1*kd2  + kd1*kl2 + kd2*kl1 + kd1*w + kd2*w + kl1*w + kl2*w + w^2))
Na2 =
(M*kl2*(kd1  + w))/(w*(kd1*kd2  + kd1*kl2 + kd2*kl1 + kd1*w + kd2*w + kl1*w + kl2*w + w^2))
>> ilaplace(Na1,w)
ans =
(M*kd2*kl1)/(kd1*kd2  + kd1*kl2  + kd2*kl1) - (M*kd2*kl1*exp(-w*(kd1/2  + kd2/2 + kl1/2  + kl2/2))*(cosh(w*(kd1^2/4  - (kd1
*kd2)/2 + (kd1*kl1)/2  - (kd1*kl2)/2  + kd2^2/4 - (kd2*kl1)/2  + (kd2*kl2)/2  + kl1^2/4 + (kl1*kl2)/2  + kl2^2/4)^(1/2))  - (sinh(w*(kd1
^2/4 - (kd1*kd2)/2 + (kd1*kl1)/2  - (kd1*kl2)/2  + kd2^2/4 - (kd2*kl1)/2  + (kd2*kl2)/2 + kl1^2/4 + (kl1*kl2)/2  + kl2^
2/4)^(1/2))*(kd1/2 + kd2/2 + kl1/2 + kl2/2 - (M*kl1*kd2^2 + M*kl1*kl2*kd2  - M*kd1*kl1*kl2)/(M*kd2*kl1)))/(kd1^2/4  - (kd1
*kd2)/2 + (kd1*kl1)/2  - (kd1*kl2)/2  + kd2^2/4 - (kd2*kl1)/2 + (kd2*kl2)/2  + kl1^2/4 + (kl1*kl2)/2  + kl2^2/4)^(1/2)))/(kd1*kd2  +
kd1*kl2 + kd2*kl1)
>> ilaplace(Na2,w)
ans =
(M*kd1*kl2)/(kd1*kd2  + kd1*kl2  + kd2*kl1) - (M*kd1*kl2*exp(-w*(kd1/2  + kd2/2 + kl1/2  + kl2/2))*(cosh(w*(kd1^2/4  - (kd1
*kd2)/2 + (kd1*kl1)/2  - (kd1*kl2)/2  + kd2^2/4 - (kd2*kl1)/2  + (kd2*kl2)/2  + kl1^2/4 + (kl1*kl2)/2  + kl2^2/4)^(1/2))  - (sinh(w*(kd1
^2/4 - (kd1*kd2)/2 + (kd1*kl1)/2  - (kd1*kl2)/2  + kd2^2/4 - (kd2*kl1)/2  + (kd2*kl2)/2 + kl1^2/4 + (kl1*kl2)/2  + kl2^
2/4)^(1/2))*(kd1/2 + kd2/2 + kl1/2 + kl2/2 - (M*kl2*kd1^2 + M*kl1*kl2*kd1  - M*kd2*kl1*kl2)/(M*kd1*kl2)))/(kd1^2/4  - (kd1
*kd2)/2 + (kd1*kl1)/2  - (kd1*kl2)/2  + kd2^2/4 - (kd2*kl1)/2 + (kd2*kl2)/2  + kl1^2/4 + (kl1*kl2)/2  + kl2^2/4)^(1/2)))/(kd1*kd2  +
kd1*kl2 + kd2*kl1)
```

Сл. 5.2 Софтверско решавање Лагергренових једначина у комплексном домену, двокомпонентни аналит, окружење MATLAB

Лапласова комплексна променљива је обележена са w. Након урађене Лапласове трансформације систем диференцијалних је сведен на систем алгебарских једначина. Њих софтвер решава и на добијена решења примењује инверзну Лапласову трансформацију. Сенчењем/заокруживањем су истакнуте хиперболичке функције које чешће узрокују простирање нумеричких грешака него експоненцијалне.

У математичком смислу добијена решења су еквивалентна решењима датим у овом раду али након замене бројних вредности не дају исте резултате. На слици 5.3 су дате временске еволуције за појединачни допринос броју адсорбованих молекула у двокомпонентној смеши сачињеној од метана на парцијалном притиску од 1 Pa (плава линија је добијена применом аналитичког решења изведеног у овом раду а зелени кругови таквог решења добијеног аутоматски симболичким софтвером) и бензена на парцијалном притиску од 0.1mPa (црвена линија је добијена применом аналитичког решења датог у овом раду, за љубичасте симболе је коришћен софтверски добијен израз), црне тачке представљају укупан број адсорбованих молекула. Тамо где симболи не постоје, рачунар није могао да нађе решење.

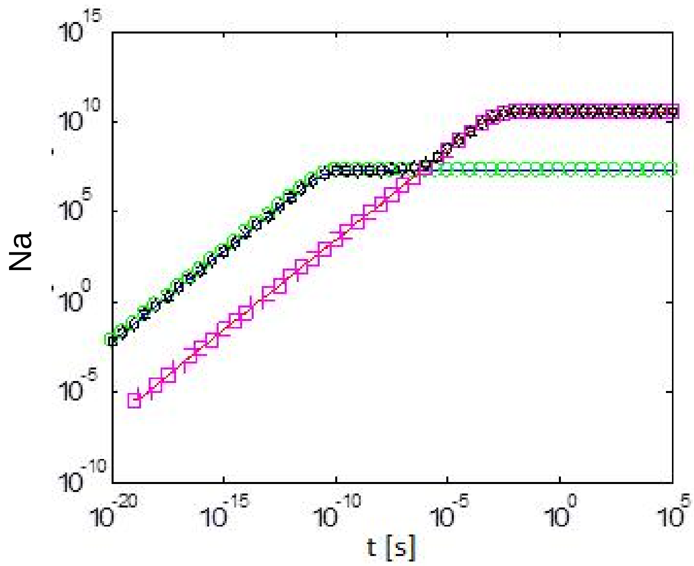


Сл. 5.3 Временска еволуција броја адсорбованих молекула двокомпонентне смеше. Метан на парцијалном притиску од 1 Pa и бензен на парцијалном притиску од 0.1 mPa Линије су добијене на основу аналитичких израза а симболи на основу решења Symbolic Toolbox пакета MATLAB

Будући да смо упућени у физичку природу проблема који решавамо, познат нам је значај нула полинома у имениоцу израза добијеног Лапласовом трансформацијом. Због тога бирамо решавање корак по корак: најпре изразе за решавање испишемо у облику у коме је полином факторисан тако да у њему фигуришу те нуле, сл. 5.4. На тај начин долазимо до решења које се поклапа са аналитичким решењем рачунатим у овом раду без употребе софтвера. На крају се добија дијаграм са сл. 5.5 у коме нема назнака простирања нумеричких грешака.

```
>> syms M kl1 kl2 kd1 kd2 y1 y2 Na1 Na2 z1 z2
>> Na1=(kl1*M*(s+kd2))/(s*(s-z1)*(s-z2));
>> Na2=(kl2*M*(s+kd1))/(s*(s-z1)*(s-z2));
>> ilaplace(Na1)
ans =
(exp(t*z1)*(M*kd2*kl1 + M*kl1*z1))/(z1*(z1 - z2)) - (exp(t*z2)*(M*kd2*kl1 + M*kl1*z2))/(z2*(z1 - z2)) + (M*kd2*kl1)/(z1*z2)
>> ilaplace(Na2)
ans =
(exp(t*z1)*(M*kd1*kl2 + M*kl2*z1))/(z1*(z1 - z2)) - (exp(t*z2)*(M*kd1*kl2 + M*kl2*z2))/(z2*(z1 - z2)) + (M*kd1*kl2)/(z1*z2)
```

Сл. 5.4 Решавање факторизованих Лагергренових једначина у комплексном домену помоћу Symbolic Toolbox, MATLAB – 2-компонентна смеша.



Сл. 5.5 Временске еволуције за број адсорбованих молекула према изразима у којима фугуришу експоненцијалне функције уместо хиперболичких

У случају смеше са 3 и више компоненти, рачун је много сложенији а важно је имати поуздане резултате јер од њих зависе сви закључци проистекли из нумеричких експеримената (решења детерминистичких једначина утичу и на закључке проистекле из стохастичке анализе). Коришћене су три различите процедуре за софтверско решавање Лагергренових једначина у MATLAB окружењу

- директно решавање у временском домену (наредба *dsolve*)
- тро-етапна процедура:
  - o задавање Лагергренових једначина у Лапласовом домену,
  - o софтверско решавање система алгебарских једначина и
  - o инверзне Лапласове трансформације
- 4-етапна процедура:
  - o задавање Лагергренових једначина у Лапласовом домену,
  - o софтверско решавање система алгебарских једначина,
  - o трансформација у факторизован облик,
  - o софтвером инверзна Лапласова трансформација

Закључак је да последња процедура даје најбоље резултате.

Што се тиче ситуација у којима не важи Лагергренов модел већ основни нелинеарни, анализа софтверских решења има још већи значај. Слика 5.6 приказује софтвером добијено решење за еволуцију броја адсорбованих честица у случају монокомпонентне мешавине које је сложеније од аналитичког решења.

```
>>  syms M kl1 kl2 kd1 kd2 N1 N2 eqn1 eqn2 N01 N02
>>  eqn1='DN1=kl1*(N0-N1)*(M-N1)-kd1*N1';
>> N1=dsolve(eqn1,'N1(0)=0')
N1 =
(kd1 + M*kl1 + N0*kl1 + tan(((t - (atan((kd1*i + M*kl1*i + N0*kl1*i)/(M^2*kl1^2 - 2*M*N0*kl1^2 + 2*M*kd1*kl1 + N0^2*kl1^2 + 2*N0*kd1*kl1 + kd1^2)^(1/2))*2*i)/(M^2*kl1^2 - 2*M*N0*kl1^2 + 2*M*kd1*kl1 + N0^2*kl1^2 + 2*N0*kd1*kl1 + kd1^2)^(1/2))*(M^2*kl1^2 - 2*M*N0*kl1^2 + 2*M*kd1*kl1 + N0^2*kl1^2 + 2*N0*kd1*kl1 + kd1^2)^(1/2)*i)/2)*(M^2*kl1^2 - 2*M*N0*kl1^2 + 2*M*kd1*kl1 + N0^2*kl1^2 + 2*N0*kd1*kl1 + kd1^2)^(1/2)*i)/(2*kl1)
>> simplify(N1)
M/2 + N0/2 + kd1/(2*kl1) + (tan(atan((kd1*i + M*kl1*i + N0*kl1*i)/(M^2*kl1^2 - 2*M*N0*kl1^2 + 2*M*kd1*kl1 + N0^2*kl1^2 + 2*N0*kd1*kl1 + kd1^2)^(1/2)) + (t*(M^2*kl1^2 - 2*M*N0*kl1^2 + 2*M*kd1*kl1 + N0^2*kl1^2 + 2*N0*kd1*kl1 + kd1^2)^(1/2)*i)/2)*(M^2*kl1^2 - 2*M*N0*kl1^2 + 2*M*kd1*kl1 + N0^2*kl1^2 + 2*N0*kd1*kl1 + kd1^2)^(1/2)*i)/(2*kl1)
```

Сл. 5.6 Рикатијева једначина решена помоћу Symbolic Toolbox, MATLAB 2012a

У овом раду је изведен аналитички израз (3.9) у коме нема комплексних чланова и који је једноставнији и много прегледнији:

$$N_a\left(t\right)=\frac{N_0M\left[1-e^{-k_a(¥-\quad)t}\right]}{¥-\quad e^{-k_a(¥-\quad)t}} \tag{5.1}$$

Међутим, чак и изрази који су аналитички једноставни приликом примене у нумеричким прорачунима могу, у зависности од бројних вредности параметара, довести до појаве и простирања нумеричких грешака. Такав је израз за стационарно стање

$$=\frac{1}{2}\left[\frac{k_d}{k_a}+N_0+M-\sqrt{\left(\frac{k_d}{k_a}\right)^2+\left(N_0-M\right)^2+2\frac{k_d}{k_a}\left(N_0+M\right)}\right] \tag{5.2}$$

Постоје практичне ситуације код којих се за број адсорбованих честица у стационарном стању нумеричким експериментом добије вредност нула (то је случај када је велика диспропорција међу поткореним величинама у изразу (5.1), нпр. $N_0 >> M$, па се након кореновања одузимају јако велике а блиске вредности). Вредност нула за стационарно стање је погрешно решење. Ради елиминисања грешака које су последица губитка водећих цифара, потребно је овај и сличне изразе модификовати. Било да се на овај израз примени проширивање разломка било да се на коренове квадратног полинома примени Вијетово правило, израз (5.2) се може трансформисати у [55]

$$=\frac{1}{2}\left[\frac{4N_0M}{\left(\frac{k_d}{k_a}+N_0+M\right)+\sqrt{\left(\frac{k_d}{k_a}\right)^2+\left(N_0-M\right)^2+2\frac{k_d}{k_a}\left(N_0+M\right)}}\right] \tag{5.3}$$

У великом броју случајева решења добијена софтвером није могуће проверити, јер аналитички изрази не постоје те је важно обратити пажњу на особености софтвера ради тумачења добијених резултата.

5.2 Границе применљивости линеарног модела

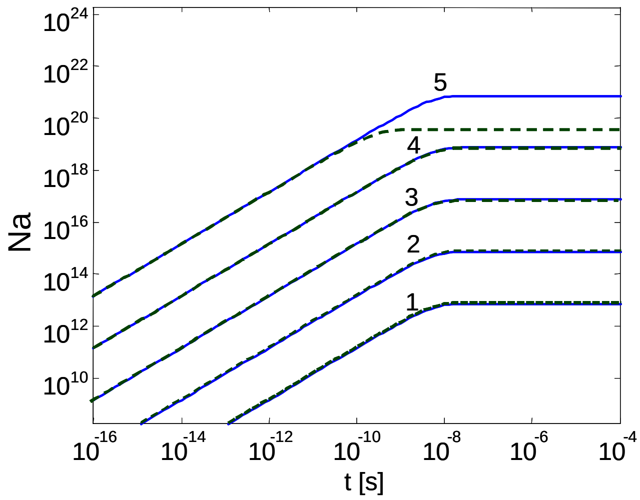
У инжењерским применама од великог значаја је постављање што једноставнијих модела који омогућују бржу и једноставнију примену. Због тога је од интереса утврђивање граница применљивости линеарног модела. С тим у виду, у овом поглављу најпре је изложена компаративна анализа комплетног (нелинеарног) и апроксимативног (линеарног) модела.

5.2.1 Компаративна анализа детерминистичких одзива

Упоредимо код ова два модела изразе за стационарна стања и временске константе брзина процеса у сабирцима који описују временску еволуцију система. Када се проуче изрази за детерминистичка решења, види се да у њима, независно од изабраног модела, постоје временски независни и временски зависни сабирци. Вредности временски зависних компонената решења експоненцијално опадају и ишчезавају са временом, део су транзијентног прелазног режима у одзиву. Оно што не зависи од времена и остане након успостављања стационарног стања између адсорпције и десорпције гради стални одзив. Одзиви које предвиђају оба модела експоненцијално улазе у стационарно стање.

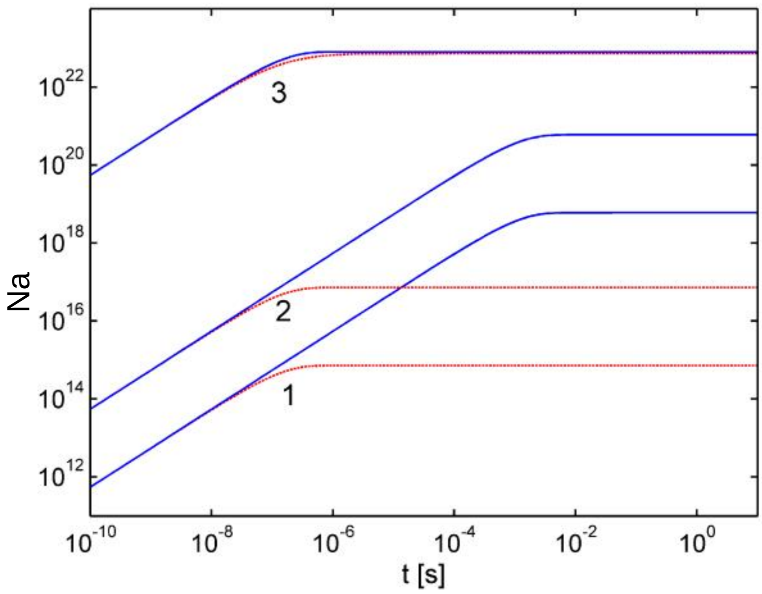
Са инжењерске тачке гледишта битни су време одзива, да би се проценило колико брзо сензор може да ради, и стационарни одзив, због нивоа/јачине очитаног сигнала. Резултати приказани у овом тексту указују на то да одзив сензора зависи од параметара који се могу контролисати (величина активне површине, материјал, притисак, температура). Њихово погодно подешавање може се искористити за добијање оптималног одзива. Апроксимативни модел је у потпуности аналитички решив у најопштијем случају (произвољна смеша гасова чији су молекули произвољне величине) те је од интереса утврдити домен његове применљивости.

На слици 5.7 је приказана временска еволуција броја адсорбованих молекула угљен моноксида за оба модела истовремено, на собној температури, у комори запремине 3 dm^3, при притиску од 50 kPa, при чему је површина сензора параметар који варира од 1 mm^2 до хипотетичких 100 m^2 ефективне површине. Тако велике површине су пре карактеристичне за адсорбенсе који се користе као катализатори него за плазмонске сензоре али их овде користимо да откријемо до које границе линеарни модел може да да резултате који су у складу са резултатима основног нелинеарног модела монослојне адсорпције. Слика добро илуструје чињеницу да је оправдано користити апроксимативни модел у готово свим случајевим од практичног интереса: све сем једне, криве крећу из исте тачке, истим нагибима након истог времена досежу исте стационарне вредности. У случају када постоји разлика, апроксимативни модел предвиђа (погрешно) касније успостављање стационарног стања са већим бројем адсорбованих молекула него што је добијено коришћењем тачнијег, нелинеарног модела. Током истраживања, вариране су и температуре у опсегу од 250 K до 400 K и запремине између 1 и 10 dm^3. Распон временске осе је нереално широк (тренутно немамо детекторе који би могли да мере у тренутку 0.1 ns након почетка одвијања процеса адсорпције десорпције) али циљ ових симулација јесте поређење самих резултата добијених различитим моделима.



Сл. 5.7 Временска еволуција броја молекула угљен моноксида у плазмонском сензору са активном површином од злата. Пуне линије добијене су линеарним моделом, испрекидане нелинеарним. Парови линија обележени бројевима 1, 2, 3, 4 и 5 одговарају, редом, следећим активним површинама: $1mm^2$, $100mm^2$, 10^4 mm^2, $1m^2$ и $100m^2$. Притисак: 50 кPa, запремина 3 dm^3, температура 300K

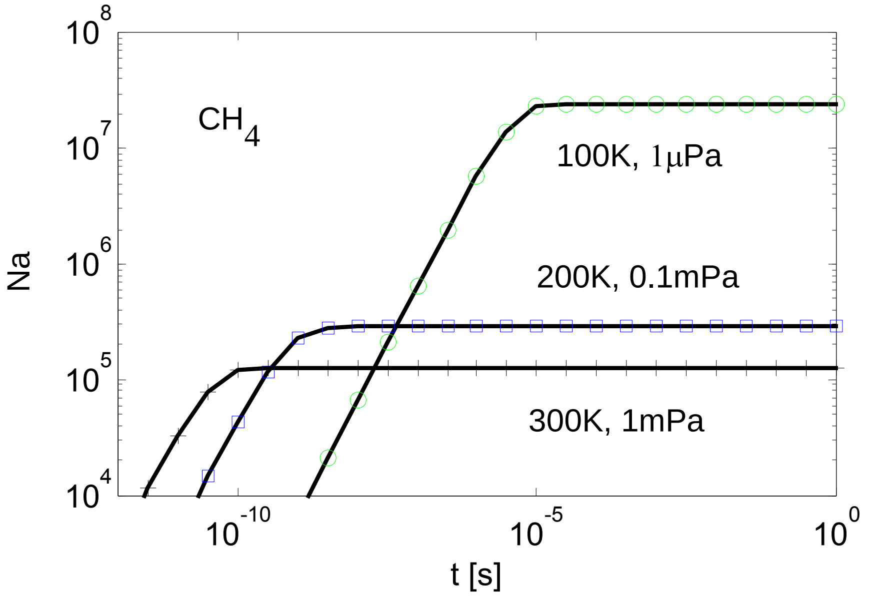
Готово све комбинације су дале добра слагања резултата добијених апроксимативним линеарним моделом и тачнијим нелинеарним моделом. Услов за извођење линеарног модела је био: да је почетни број честица много већи од тренутног броја адсорбованих честица. Тај услов је увек испуњен у почетним фазама процеса те је логично што се криве на слици 5.7 у почетку поклапају. Према слици 5.7, разлика се појавила у једном случају (под редним бројем 5) и то у каснијим етапама процеса и у стационарном стању. Фокусирајмо се на неповољну ситуацију (слика 5.7, пар кривих бр. 5) у којој се резултати добијени линеарним моделом приметно разликују од резултата добијених нелинеарним моделом. Та разлика је у складу са очекивањима, јер повећавање величине површине значи и повећавање броја адсорпционих места чиме разлика између броја адсорпционих места и почетног броја честица постаје све мања те критеријум за извођење линеарног модела може бити доведен у питање. Број адосрбованих честица ни у једном тренутку не може бити већи од укупног броја адсорпционих места, те га можемо контролисати, током пројектовања дефинишемо активну површину будућег сензора. Укупан број честица на почетку се такође може контролисати. На пример у случају адсорпције гаса, он зависи од притиска и температуре (на основу једначине идеалног гаса).



Сл. 5.8 Временска зависност броја адсорбованих молекула бензена на активној површи од злата од 10^4 m^2, на собној температури, у комори од 3 dm^3, пуне линије: линеаран модел, испрекидане: нелинеаран у функцији од притиска. Парови линија 1, 2 и 3 одговарају притисцима од 10^{-3} Pa, 0.1 Pa и 10^5 Pa, редом.

Посматрајмо однос између почетног броја честица и броја адсорпционих места за случајеве на слици 5.8. За пар кривих под редним бројем 1 $N_0 = 7.25 \cdot 10^{14}$, за пар кривих под редним бројем 2 $N_0 = 7.25 \cdot 10^{16}$, а за пар кривих под редним бројем 3 $N_0 = 7.25 \cdot 10^{22}$. У свим случајевима је $M = 6.25 \cdot 10^{22}$. Резултати су у складу са очекивањима: смањивање притиска уз повећавање површине погодује ситуацији да буде нарушен услов при коме је извођење прорачуна по линеарном моделу започето (да у било ком моменту укупан број молекула гаса буде много већи од броја адсорбованих и обрнуто: повећавањем притиска при константној површини се приближавамо услову при ком је био извођен линеарни модел.

Слика 5.9 илуструје утицај притиска и температуре на промену броја адсорбованих честица са временом. Резултати важе за површину од злата са $6.25 \cdot 10^{14}$ адсорпционих места. Кругови на слици 5.9 одговарају ситуацији када је N_0 једнако $2.17 \cdot 10^{12}$, квадрати одговарају ситуацији када је N_0 једнако $1.09 \cdot 10^{14}$, а симболи + одговарају ситуацији када је N_0 једнако $7.25 \cdot 10^{14}$. Видимо да слагање резултата на слици 5.9 постоји и у ситуацијама у којима се на основу поређења та два броја (N_0 и M) не би очекивало. То слагање резултата је последица неког другог критеријума, као што ће бити објашњено у наставку.



Сл. 5.9 Временска еволуција броја молекула метана адсорбованих на површину од злата са $6.25 \cdot 10^{14}$ адсорпционих места у комори од 3 dm^3, рачуната према линеарном (пуне линије) и нелинеарном моделу (симболи) за различите притиске и температуре.

На свим претходним дијаграмима видимо да криве крећу из исте тачке (рачунамо за исте почетне услове), у почетку се поклапају и имају исти нагиб а затим се у неким ситуацијама раздвоје: у различито време улазе у различита стационарна стања. Кад год до разилажења кривих дође, погрешно предвиђање одзива, које може да настане услед коришћења апроксимативног модела у случајевима у којима то није оправдано, даје веће вредности броја адсорбованих честица у стационарном стању и дужа времена одзива. Према тачнијем моделу процес раније улази у равнотежу и досеже стационарно стање са мањим бројем адсорбованих честица. Упоредимо посебно стационарна стања и временски зависне чланове у временској еволуцији броја адсорбованих честица (ишчезавајући експоненцијални чланови односно транзијенти).

У ситуацији кад важи $N_0 >> M$, израз (5.3) конвергира ка стационарном стању линеарног модела а-д процеса:

$$\cong \frac{1}{2}\left[\frac{4N_0M}{\left(\frac{k_d}{k_a}+N_0\right)+\left(\frac{k_d}{k_a}+N_0\right)}\right]=\frac{k_aN_0M}{k_d+k_aN_0}=\frac{k_lM}{k_d+k_l} \qquad (5.4)$$

што и јесте очекивани критеријум за примену линеарног модела.

Међутим, када је однос k_d/k_a много већи од збира укупног броја молекула и броја адсорпционих места, обе стационарне вредности теже истом изразу, изразу k_aN_0M/k_d, и то представља проширење домена оправданости примене линеарног модела [55].

Исто важи и за константу која множи време у експоненцијалним члановима временских еволуција броја адсорбованих честица. Од те константе зависи брзина уласка у стационарно стање. Код нелинеарног модела, она је дата једначином (3.13). Овде настављамо да је модификујемо:

$$k_{II}=k_a\sqrt{\left(\frac{k_d}{k_a}+\left(N_0+M\right)\right)^2-4N_0M}=k_a\sqrt{\left(\frac{k_d}{k_a}\right)^2+\left(N_0-M\right)^2+2\frac{k_d}{k_a}\left(N_0+M\right)}$$

$$= k_a \sqrt{\left(\frac{k_d}{k_a}\right)\left[\left(\frac{k_d}{k_a}\right) + 2\left(N_0 + M\right)\right] + \left(N_0 - M\right)^2} \qquad (5.5)$$

У ситуацији кад важи $N_0 >> M$, израз (5.5) конвергира ка константи која множи време у експоненцијалном члану временске еволуције броја адсорбованих честица линеарног модела.

$$\sqrt{k_d{}^2 + k_a^2\left(N_0 - M\right)^2 + 2k_a k_d\left(N_0 + M\right)} \xrightarrow[N_0 >> M]{} \left(k_d + k_a N_0\right) = k_d + k_l = k_L \qquad (5.6)$$

Међутим, када је однос k_d/k_a много већи од двоструког збира укупног броја молекула и броја адсорпционих места, $k_d/k_a >> 2(N_0 + M)$, обе константе теже истој вредности, а to је k_d.

Случај у коме је употреба линеарног модела оправдана захваљујући том другом критеријуму је илустрован сликом 5.9. Зелени кругови на слици 5.9 одговарају ситуацији када је N_0 једнако $2.17 \cdot 10^{12}$, а k_d/k_a је седам редова величина веће, $5.5 \cdot 10^{19}$. Плави квадрати одговарају ситуацији када је N_0 једнако $1.09 \cdot 10^{14}$, а k_d/k_a је $2.38 \cdot 10^{23}$. Црни симболи + одговарају ситуацији када је N_0 једнако $7.25 \cdot 10^{14}$, а k_d/k_a је $3.56 \cdot 10^{24}$. При томе је $M = 6.25 \cdot 10^{14}$, те је слагање резултата последица другог критеријума.

На основу претходно изнетог закључујемо да се контролом притиска и температуре може контролисати укупан број молекула и константе брзина за адсорпцију и десорпцију (у случају адсорпције гаса, једначина идеалног гаса и изрази за константе брзина (2.17) – (2.20) дати у другом поглављу, поглављу о моделима).

Од интереса је видети однос између резултата добијених различитим моделима када је анализа шума у питању.

5.2.2 Компаративна анализа стохастичких параметара система

Параметри који су резултат стохастичке анализе и користимо их за описивање стохастичких система су моменти расподеле (први: очекивање односно средња вредност посматране случајне променљиве, други: средња вредност квадрата посматране случајне променљиве, трећи: средња вредност куба посматране случајне променљиве...), централни моменти (други: средња вредност квадрата разлике посматране случајне променљиве и њене средње вредности, трећи: средња вредност куба разлике посматране случајне променљиве и њене средње вредности...) и релативне флуктуације. Овде поредимо оне параметре који се у пракси најчешће користе: средњу вредност, други централни момент (варијанса, дисперзија, квадрат стандардне девијације) и релативне флуктуације.

У трећем поглављу су дати експлицитни аналитички изрази за број адсорбованих честица у различитим ситуацијама (монокомпонентна, мултикомпонентна адсорпција, са и без стерних ефеката) за оба модела, а у четвртом поглављу је указано на услове под којима постоји једнакост између средње вредности броја адсорбованих честица, који је овај пут посматран као случајна променљива, и одговарајућег детерминистичког решења за број адсорбованих честица добијеног за тај случај у поглављу 3.

На основу стохастичке анализе монокомпонентне адсорпције моделоване основним линеарним моделом, дате у поглављу 4.4, произлази да једнакост између средње вредности и детерминистичког решења за број адсорбованих честица важи и у свим случајевима у којима је оправдано користити линеарни модел. У посматраним ситуацијама, код оба модела први момент, односно очекивање, тј. средња вредност броја адсорбованих молекула, јесу идентични са детерминистичким решењем, и додатно, виши моменти, дисперзија и релативне флуктуације се могу изразити преко првог момента.

У једначинама добијеним на основу нелинеарног модела такође постоји веза између дисперзије и средње вредности броја адсорбованих честица. Промена индекса преламања је пропорционална броју адсорбованих честица са фактором пропорционалности w, једначина (3.32), поглавље 3.

Једначине које повезују дисперзију (квадрат стандардне девијације) и релативне флуктуације промене индекса преламања са средњом вредношћу броја адсорбованих честица су, за оба модела, по форми исте. Да бисмо их разликовали додајмо L у индексу свих ознака које се односе на линеарни модел. Лево су једначине које важе за нелинеарни модел, десно су једначине које важе за линеарни модел.

$$\pm^2_{\Delta n_{eff}} = w^2 \overline{N_a} \left\{ 1 - \frac{\overline{N_a}}{M} \right\}, \qquad \pm^2_{\Delta n_{effL}} = w^2 \overline{N_{aL}} \left\{ 1 - \frac{\overline{N_{aL}}}{M} \right\}$$

$$¢_{\Delta n_{eff}} = \sqrt{\left(\frac{1}{\overline{\overline{N_a}}} - \frac{1}{M} \right)}, \qquad ¢_{\Delta n_{effL}} = \sqrt{\left(\frac{1}{\overline{\overline{N_{aL}}}} - \frac{1}{M} \right)} \tag{5.7}$$

Оне су исте по форми, али кад заменимо у њих различите изразе за средње вредности, онда нису. Средње вредности су, као што смо видели у поглављу о стохастичкој анализи код линеарног модела, увек једнаке детерминистичким решењима а код нелинеарног модела условно једнаке детерминистичким решењима. Овде посматрамо ситуације од практичног интереса у којима и код нелинеарног модела једнакост средње вредности и детерминистичког решења важи.

Стога читаво разматрање изнето до сад у компаративној анализи детерминистичких одзива, важи и за утврђивање услова при којима је коришћење резултата за више моменте, дисперзију и релативне флуктуације, добијених коришћењем линеарног модела, оправдано.

Постоје два критеријума. Први критеријум је да број честица једне врсте гаса на почетку јесте много већи од броја адсорпционих места $N_0 >> M$ и он се појављује приликом поједностављивања нелинеарног модела на линеарни, а други критеријум је да однос k_d/k_a буде много већи од двоструког збира укупног броја молекула и броја адсорпционих места, $k_d/k_a >> 2(N_0 + M)$. Област примењљивости линеарног модела је заправо већа него што по првом критеријуму изгледа јер други критеријум проширује област важења линеарног модела дефинисану првим критеријумом тако да се изрази за статистичке параметре (виши моменти, дисперзија, релативне флуктуације...) добијени на основу линеарног модела могу користити и ако први критеријум није испуњен. С обзиром на то да се на динамику система може утицати контролом температуре и притиска, овде ће ти критеријуми бити разматрани и на другачији начин.

Ако применимо једначину идеалног гаса, први услов $N_0 >> M \geq N_a$ је еквивалентан услову

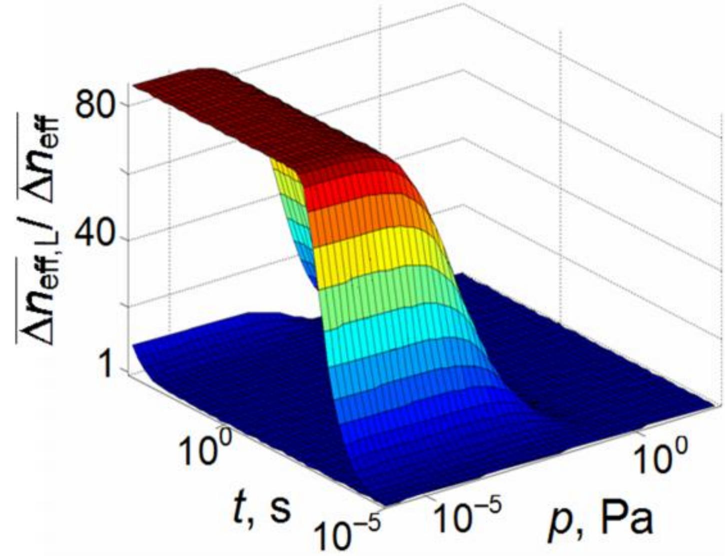
$$p >> p_1 \qquad\qquad p_1 = k_B TM\,/V \tag{5.8}$$

Други услов $k_d/k_a >> 2(N_0+M)$ такође може да се прикаже у зависности од притиска, ако се примене дефиниције константи за брзине адсорпције и десорпције гаса, дате у овом раду. Други услов је еквивалентан услову

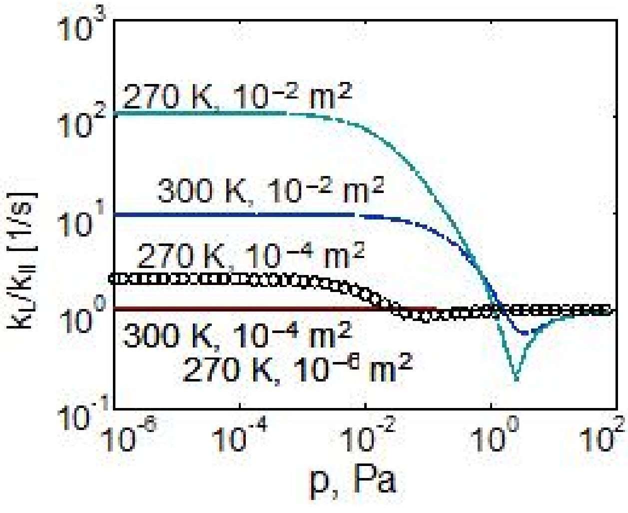
$$p << p_2 \qquad\qquad p_2 = \frac{\text{¡}_c \sqrt{\text{®}\, m k_B T\,/\,2}}{\text{~}_S{}^2{}_0 e^{E_d\,/(RT)}} - \frac{k_B TM}{V} \tag{5.9}$$

На слици 5.10 је приказан однос временских еволуција првог момента промене индекса преламања за линеарни и нелинеарни модел у зависности од притиска и времена за различите температуре: T = 100 K (горњи слој), и T = 300 K (доњи слој), активну површ од A = 10^{-6} m^2 и запремину $3{\cdot}10^{-6}$ m^3. Слика показује, у складу са очекивањима, да у почетку одвијања процеса док је већина честица у гасној фази нема одступања између модела. Одступања постоје у каснијим етапама процеса и то при малим притисцима и ниским температурама. Сензори који дају добре резултате на ниским температурама, па им је то радни режим (као код хлађених детектора), су скупи. Рад на собној температури, уз велику осетљивост јесте драгоцена особина сензора који имају улогу у заштити човекове средине (откривање бензена нпр), па у том контексту можемо да тумачимо слику 5.10 и закључимо да у области од практичног значаја, слагање резултата добијених различитим моделима указује на то да је примена линеарног модела оправдана. Са слике 5.10 видимо такође да је за разграничавање случајева у којима је коришћење резултата добијених генерализацијом Лагергреновог модела оправдано, од случајева у којима није, важно поредити те резултате у делу који се односи на стационарна стања, као и да је уз то битно њихово поређење у односу на време уласка у стационарно стање.

Време уласка у стационарно стање зависи од брзине ишчезавања експоненцијалних чланова прелазног одзива а у тим члановима уз време стоје константе које смо назвали инверзне временске константе тих компоненти. Слика 5.11 приказује однос инверзних временских константи у члановима прелазног одзива код линеарног и нелинеарног модела у зависности од притиска за различите температуре и активне површи сензора. Тај однос је увек већи од 1, инверзна временска константа експоненцијалних чланова прелазног одзива добијеног генерализацијом Лагергреновог модела је већа од оне добијене применом основног модела монослојне адсорпције.

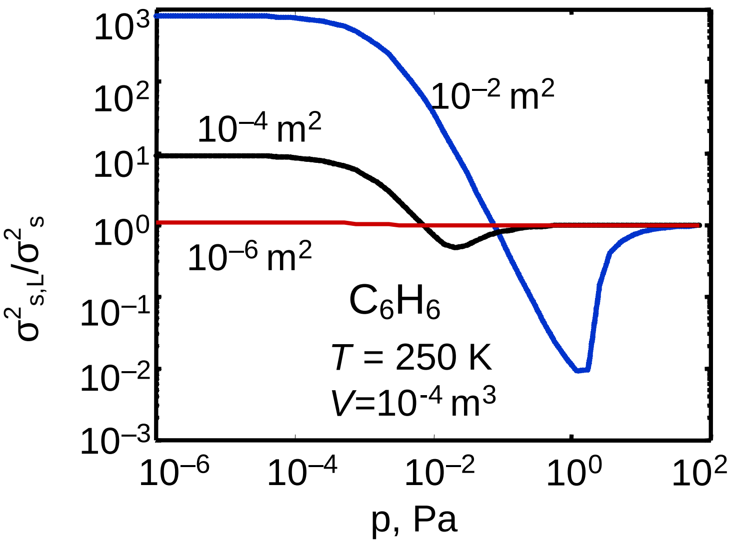


Сл. 5.10 Однос временских еволуција првог момента промене индекса преламања за линеарни и нелинеарни модел за распон притисака од 10^{-6} до 100 Pa, активну површ од A = 10^{-6} m^2, и запремину $3 \cdot 10^{-6}$ m^3. Шарени слој: T = 100 K, плави слој T = 300 K.



Сл. 5.11 Однос инверзних временских константи члановима прелазног одзива код линеарног и нелинеарног модела у зависности од притиска за различите температуре и активне површи сензора, V = $3 \cdot 10^{-6}$m^3.

Слика 5.12 приказује однос варијанси индекса преламања (квадрат стандардне девијације) рачунатих на основу једначине (5.7) и одговарајућих израза за средње вредности у поглављу 4, у зависности од притиска за различите активне површи сензора. Пошто је индекс преламања пропорционалан броју адсорбованих честица са истим фактором *w*, за оба модела, приликом дељења се он скрати, па је однос варијанси индекса преламања рачунатих по линеарном и нелинеарном моделу истовремено и однос варијанси броја адсорбованих честица рачунатих по линеарном и нелинеарном моделу. Пошто је на почетку прелазног периода линеарни модел увек усаглашен са нелинеарним, поредимо равнотежне вредности (*s* у индексу стандардне девијације на слици 5.12 је за стационарно стање).



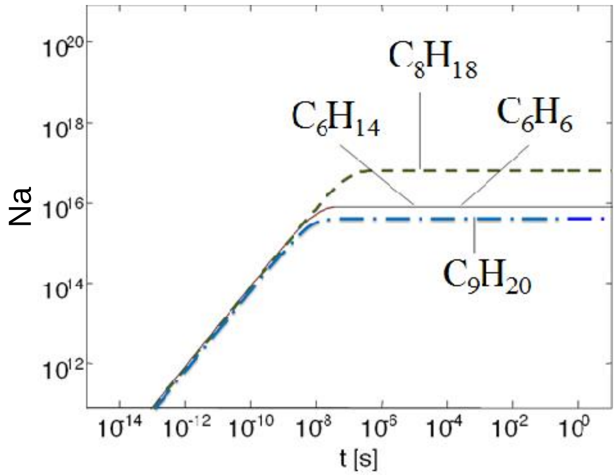
Сл. 5.12 Однос стационарних вредности варијанси броја адсорбованих честица линеарног и нелинеарног модела.

На основу поређења видимо да разлике постоје на малим притисцима и утолико су израженије уколико је температура нижа а површина већа. Већ при температури од 250 K тај однос је увек 1, ако је активна површина 10^{-6}m^2. Ово је још једна потврда закључка да је приликом прорачуна монослојних адсорпционо-десорпционих процеса код микро и нано структура оправдано користити резултате детерминистичке и стохастичке анализе добијене коришћењем линеарног модела монослојне адсорпције.

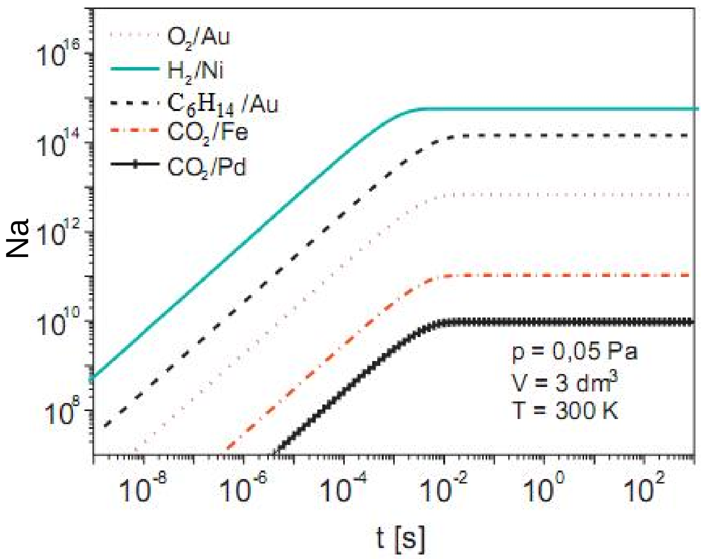
5.3 Примена резултата детерминистичке анализе

Одређивање детерминистичке промене броја адсорбованих честица са временом и одређивање промене индекса преламања са временом, који су изнети у ранијим поглављима, добра су основа за истраживање параметара сензора као што су селективност, осетљивост, време одзива... Приказани теоријски резултати који се односе на детерминистичка решења су погодан инструмент којим се може доћи до одговора на питања као што су: После ког времена систем уђе у стационарно стање, односно колико треба чекати да би се мерење односило на стационарни радни режим, колико једнозначно се и под којим условима може детектовати један гас, да ли је могуће у непознатој смеши распознати појединачне компоненте и одредити поуздано састав, да ли је могуће открити присуство гасова у траговима... Оваква питања могу бити од животне важности (у случајевима као што је на пример присуство бојних отрова или опасних индустријских материја у животној околини) а за нека од њих тренутно не постоји ефикасно решење (као што је на пример одређивање састава мешавине на основу једног мерења једним сензором). У овом делу су дати неки примери примене добијених теоријских резултата на разматрања оваквих питања од практичног интереса.

Селективност је важна особина сензора. Она говори колико јасно сензор разликује једну супстанцу од друге. Ако посматрамо само временску промену броја адсорбованих молекула можемо доћи до закључка да су на слици 5.13 сигнали хексана и бензена неразлучиви. Хексан и бензен су гасови који имају сличне особине (молекуларну масу, енергију десорпције) и број адсорбовних молекула им се готово идентично мења с временом. Међутим, то за временску еволуцију промене вредности индекса преламања услед адсорпције тих гасова не мора да важи јер промена индекса преламања зависи и од индекса преламања тих гасова у адсорбованом стању а ти индекси им, у општем случају, не морају бити блиски по вредности [79]. У ситуацијама када имамо идентичне одзиве за различите адсорбате, потребно је разрадити методе функционализације површи којима се она (површ) може учинити пријемчивијом за један од адсорбата.



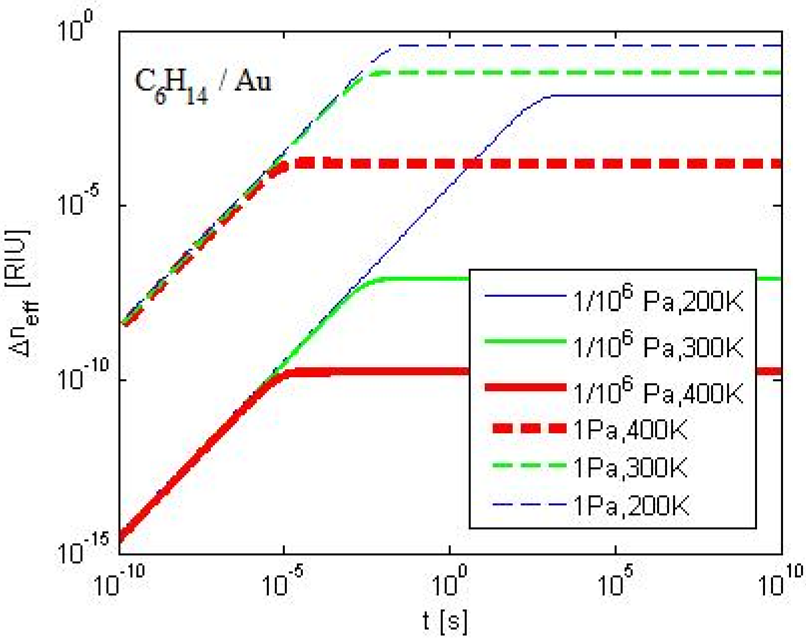
Сл. 5.13 Временска еволуција броја адсорбованих честица: површина 10^{-3} m^2(Au), T = 300 K, V = 0.003 m^3, p = $0.5 \cdot 10^5$ Pa, за хексан (пуна линија), бензен (тачкаста, преклопљена са пуном), октан (испрекидана) и декан (црта-тачка).



Сл. 5.14 Временска еволуција броја адсорбованих молекула при монокомпонентној монослојној адсорпцији за 5 независних ситуација: црна испрекидана линија – хексан на злату, љубичаста тачкаста – кисеоник на злату, светло плава – водоник на никлу, црвена тачка-црта – угљен диоксид на гвожђу и црна са симболом | – угљен диоксид на паладијуму.

Слика 5.14 приказује временску еволуцију броја адсорбованих молекула при монокомпонентној монослојној адсорпцији за 5 независних ситуација: хексан на злату, кисеоник на злату, водоник на никлу, угљен диоксид на гвожђу и угљен диоксид на паладијуму, при истим условима (почетни услов, активна површ, притисак, температура, запремина) [80]. При истим условима временске еволуције су различите, имамо различита времена уласка у стационарно стање и различите нивое у стационарном стању. Те разлике су последица особености појединих гасова, површи или комбинације гас-површ (енергија десорпције, однос величина молекула, маса молекула гаса). То указује да се, уз одговарајућу калибрацију, мерењем може идентификовати гас.

Слика 5.15 [80], приказује временску еволуцију промене индекса преламања услед адсорпције хексана на злату за различите температуре и притиске. RIU је ознака за физичку јединицу индекса преламања (refractive index unit).



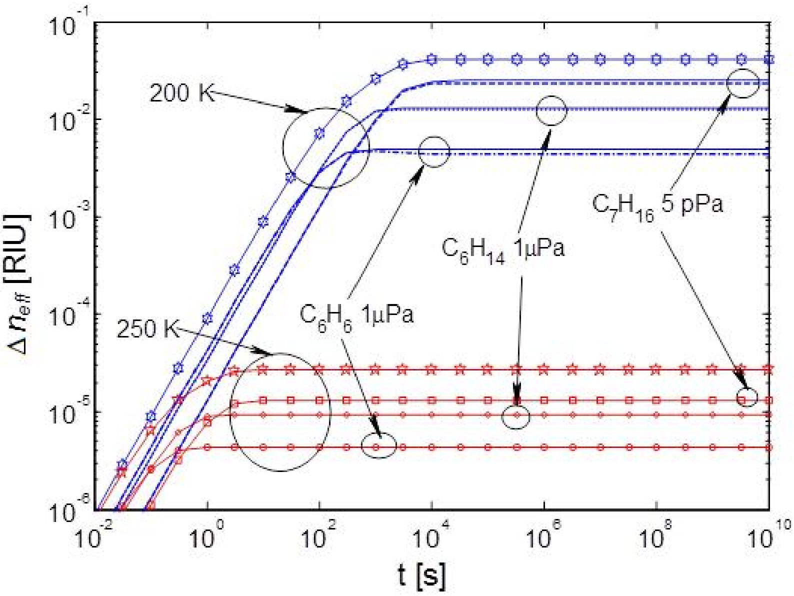
Сл. 5.15 Временска еволуција промене индекса преламања услед адсорпције хексана на злату за различите температуре и притиске.

Видимо да контролом притиска и температуре можемо утицати на брзину и ниво одзива сензора. Смањивање температуре доводи до каснијег успостављања стационарног стања али и до већег нивоа промене индекса преламања у стационарном стању, док повећавањем притиска можемо такође да повећамо ниво промене индекса преламања али овај пут уз смањење времена уласка у стационарно стање.

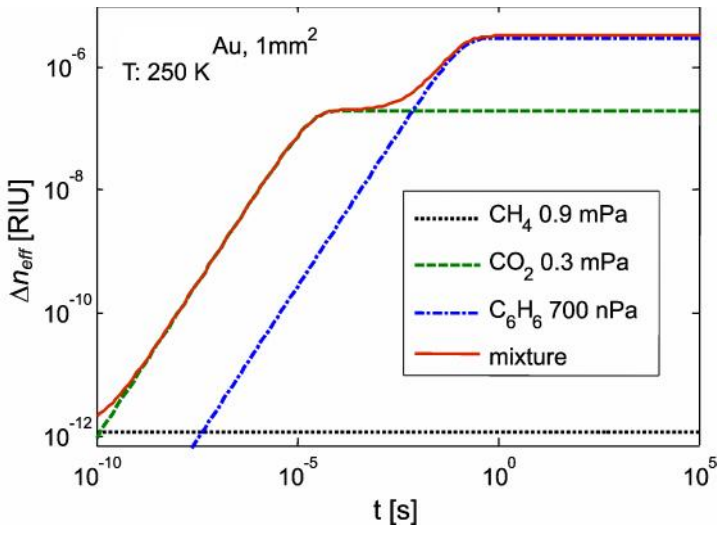
Слика 5.16, [80], даје временски ток промене индекса преламања услед адсорпције трокомпонентне мешавине гасова (хексан на парцијалном притиску од 1 μPa, хептан на парцијалном притиску од 1 pPa и бензен на парцијалном притиску од 1 μPa) на злату за две различите температуре: 200 K (група кривих обухваћена горњим већим кругом) и 250 K (група кривих обухваћена доњим већим кругом).

На слици 5.16 је, за сваки гас, истовремено дат и временски ток промене индекса преламања која је последица присуства само тог једног гаса, када би био сам на притиску који је исти као и парцијални када је у мешавини (парови кривих обухваћени малим круговима). Између криве која описује промену индекса преламања која је последица присуства одређеног гаса када је сам и оне компоненте којом он доприноси збирној промени индекса преламања када је у смеши, на температури 250 K нема приметних разлика (парови кривих обухваћени доњим малим круговима). На температури од 200 K (плава група линија) се види благо раслојавање након уласка у стационарно стање. Видимо такође да присуство других гасова у мешавини мање ремети адсорпцију једног гаса у прелазном режиму него у стационарном стању. Ова мешавина (хексан, хептан и бензен) се састоји од гасова сличних параметара (сличне молекуларне масе, десорпционе енергије) и на основу збирног одзива ништа се не може закључити о саставу мешавине. Насупрот њој, слика 5.17 илуструје пример у коме је то могуће.

Слика 5.17, [80], графички приказује временску еволуцију промене индекса преламања услед адсорпције трокомпонентне смеше метана, бензена и угљен диоксида на злату за различите температуре и притиске. Збирни одзив има више од једног превоја на графику и целим својим током иде уз одзиве појединачних компонената (поклапање пуне црвене линије са плавом тачка-црта линијом је део где збирни одзив прати одзив бензена, поклапање пуне црвене линије са зеленом испрекиданом је део где збирни одзив прати одзив угљен диоксида а поклапање пуне црвене линије са црном тачкастом је део који такође постоји али није дат на графику јер савременим методама није физички детектабилан).



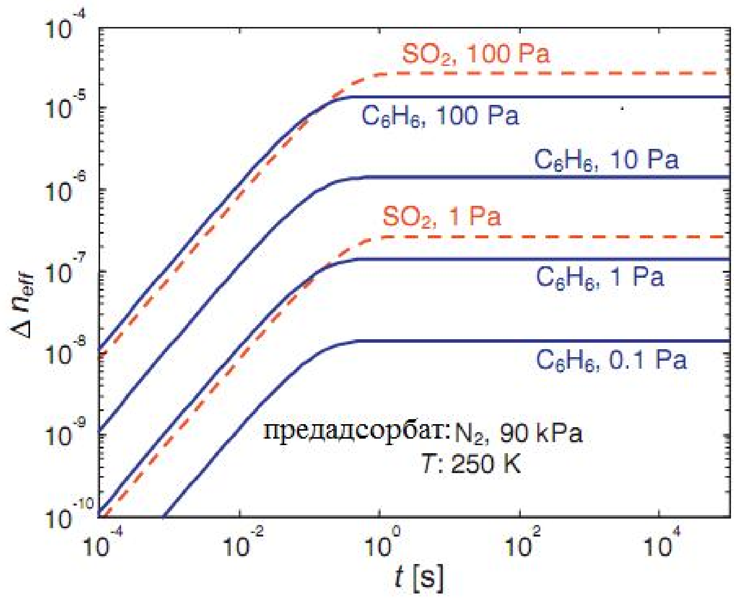
Сл. 5.16 Временска еволуција промене индекса преламања услед адсорпције трокомпонентне мешавине хексана, хептана и бензена на злату за различите темпетратуре и притиске



Сл. 5.17 Временска еволуција промене индекса преламања услед адсорпције трокомпонентне мешавине метана, бензена и угљен диоксида на злату за различите температуре и притиске

Метан је носећи гас, он јако брзо улази у стационарно стање које заправо представља ниво од ког је могуће превоје у одзиву повезати са присуством примеса. То значи да у неким случајевима, на основу теоријске анализе и погодне калибрације можемо реконструисати шта се крије ̓испод’ збирног одзива. Важно је уочити такође да је компонента гаса која највише утиче на ниво збирног одзива у стационарном стању, она компонента чије је присуство у траговима. Појединачни допринос метана , чија је количина доминантна у овом примеру (а и у природном гасу, био гасу) је испод границе детекције (метан има малу десорпциону енергију и улази брзо у стационарно стање), али то може бити предност, у смислу тога да присуство било ког превоја у одзиву указује на присуство нечистоћа. Анализа која претходи слици 5.17 се може користити и за практично одређивање врсте/порекла гаса: природни гас не садржи угљен диоксид, у биогасу га има до 40% а у депонијском гасу и 50%. Пошто слика 5.17 показује случај у коме за збирни одзив у стационарном стању пресудну улогу игра онај гас чије је присуство у траговима (количина хексана је три реда величине мања од количина угљен диоксида и метана), то онда доводи до изузетно важног питања: да ли је могуће додавањем контролисаних количина одређеног гаса систем довести до ситуације при којој се у збирном одзиву изрази присуство иначе недектабилног гаса.

На сл. 5.18 је приказана ситуација у којој је азот на притиску блиском атмосферском (90 kPa) позадински гас, присутан у атмосфери и у адсорбованом стању у почетном тренутку пре појаве било ког другог гаса. Као и у претходним примерима, и овде је симулација рађена за собну температуру, површину од злата бројне вредности 10^{-6} m^2, и запремину реактора од $3 \cdot 10^{-6}$ m3. Посматрамо могућност детекције штетних гасова као што су бензен или сумпор диоксид, чије су количине и до 1000 пута мање од количине позадинског гаса. Према [17] могућа је детекција промене индекса преламања од 10^{-8} RIU. На основу резултата копји су приказани на слици 5.18 произлази да је и утврђивање присуства сумпор диоксида или бензена који су присутни у траговима, такође могуће. на парцијалном притиску од 100 Pa при датим условима као на слици 5.18.



Сл. 5.18 Временска еволуција промене индекса преламања услед адсорпције сумпор диоксида или бензена на злату, у ситуацији када је позадински гас азот на притиску 90 kPa

Са развојем боље апаратуре и експерименталних метода та доња граница за детектовање промене индекса преламања постаје све нижа међутим, постоји граница испод које је немогуће добити прецизнији одзив, постоји минимални детектабилни сигнал, одређен флуктуацијама које је немогуће избећи јер су фундаменталне, тј. представљају шумове који настају услед исте оне појаве захваљујући којој систем уопште функционише.

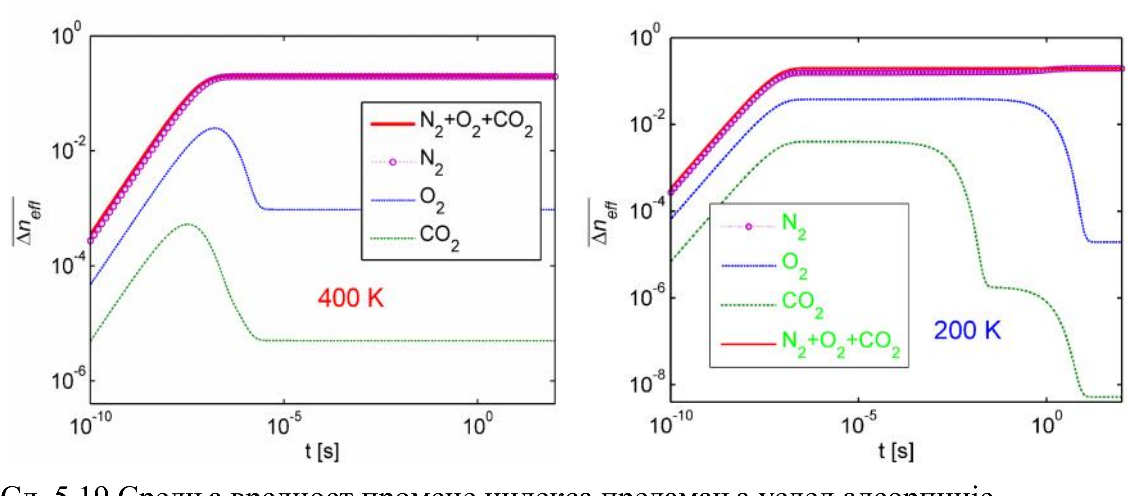
5.4 Примена резултата стохастичке анализе

Присуство унутрашњег шума је неминовно и он се не може избећи, међутим, на основу теоријских резултата у овој дисертацији, могуће је разматрати питања као што су:

- да ли постоји начин да се контролом параметара као што су притисак и температура његов утицај сведе на најмању могућу меру,
- да ли постоји начин да се додавањем контролисаних количина одређеног гаса систем стабилише тако да флуктуације буду мање изражене,
- да ли се утицај флуктуација мења са временом и да ли постоји оптималан тренутак очитавања или је свеједно...

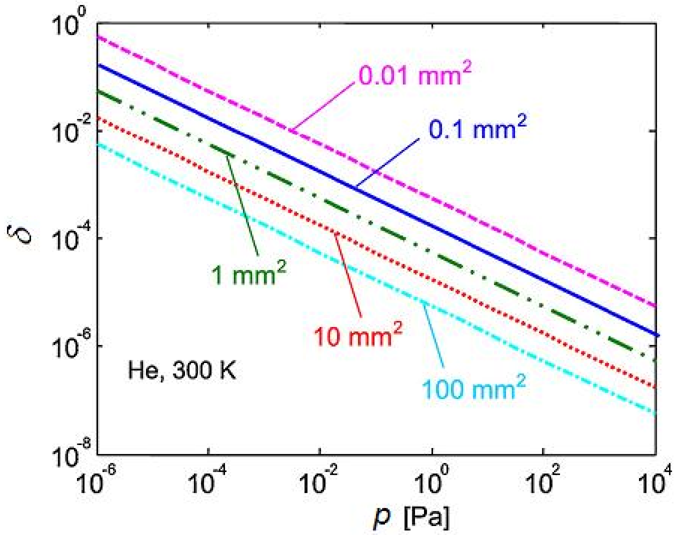
На слици 5.19 је приказана средња вредност промене индекса преламања услед адсорпције трокомпонентне смеше гасова (синтетичка атмосфера: 2% угљен диоксид, 20% кисеоник и 78% азот на 10^5 Pa) на злату за две различите температуре (200 K и 400 K). На слици се види промена индекса преламања са временом за појединачне компоненте и збирни одзив. У почетку процеса, док је површина још слабо попуњена, адсорпција појединачних гасова у смеши се одвија исто као и кад би сваки од њих био једини. Касније, присуство честица других гасова у мешавини постаје приметно и средња вредност индекса преламања појединачних компонената мешавине у стационарном стању бива нижа него што би била да су те компоненте засебно присутне. Из ових прорачуна закључујемо такође да прелазни процеси појединачних компонената унутар мешавине трају много дуже него време уласка у стационарно стање на које указује збирна крива. Са снижавањем температуре време успостављања стационарног стања се продужава, при томе све компоненте до стационарног стања могу доћи готово истовремено али у прелазном периоду показују различиту динамику (нпр. на слици 5.19б угљен диоксид показује више етапа у прелазном периоду од остала два гаса). Значи хлађење не утиче једнако на све компоненте мешавине, те га можемо користити као фактор контроле динамике процеса са циљаним утицајем на неку одређену компоненту.

a) b)



Сл. 5.19 Средња вредност промене индекса преламања услед адсорпције синтетичке атмосфере (2% CO_2, 20% O_2 и 78% N_2 на 10^5 Pa) на злату за а) T =200 K и б) T = 400 K. [81]

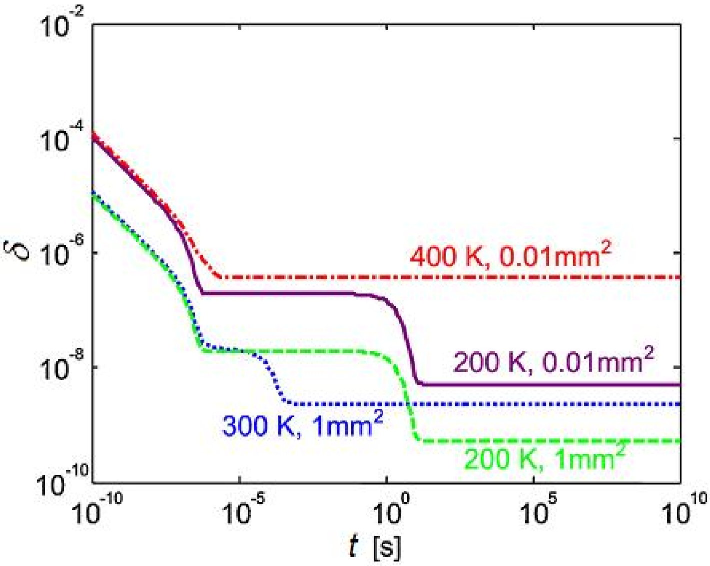
Слика 5.20, такође из [81], приказује релативне флуктуације промене индекса преламања у зависности од притиска за детекцију хелијума сензорима различитих активних површина при температури 300 K. Према аналитичким решењима датим у претходним поглављима, повећање активне површи повећава број адсорбованих молекула али промена индекса преламања не зависи од површине, те повећавање релативних флуктуација са смањењем површине постаје важно за развој микро и наносистема са великом густином паковања, због нивоа шума који код њих долази више до изражаја.



Сл. 5.20 Релативне флуктуације промене индекса преламања у зависности од притиска приликом детекције хелијума помоћу сензора различитих активних површина при T = 300 K

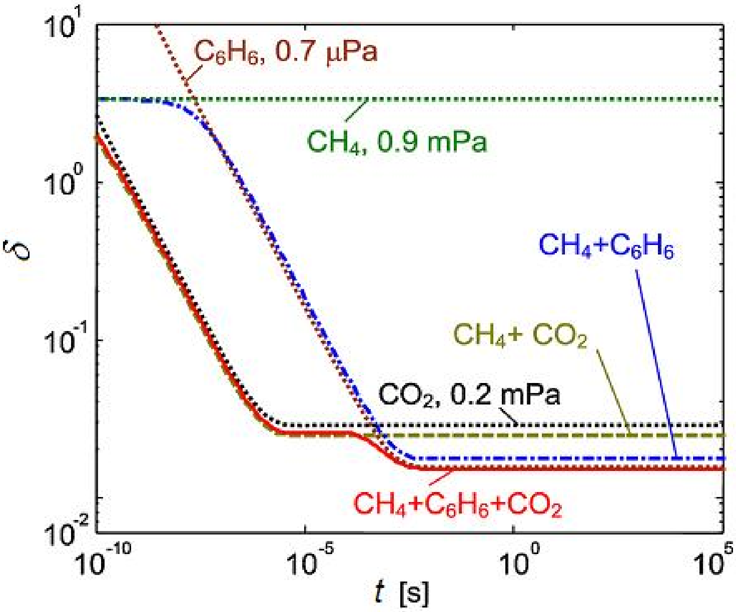
Ако посматрамо релативне флуктуације мешавине гасова који чине синтетичку атмосферу на различитим температурама, а за различите активне површине сензора у зависности од времена (слика 5.21, видимо да су релативне флуктуације највеће на почетку процеса и да са временом њихов утицај слаби. То значи да, упркос тежњи томе да се ради максималном брзином и подаци очитавају што је раније могуће, у ситуацијама када сензор ради на ивици својих граничних перформанси, може бити боље одложити очитавање до тренутка кад релативне флуктуације достигну минимум. Бирање сензора са већом активном површином такође може помоћи. Хлађење може бити контрапродуктивно јер делује двојако: хлађењем се смањује ниво релативних флуктуација али се и продужава време до успостављања стационарног стања те мерењем можемо детектовати прелазни режим у коме је однос сигнал/шум нижи него у стационарном стању.

Утицај појединих гасова на укупне релативне флуктуације њихове мешавине је илустрован на слици 5.22. За сваки од три гаса (метан, угљен диоксид, хексан) је дат временски ток релативних флуктуација промене индекса преламања услед монокомпонентне адсорпције, затим је дат временски ток релативних флуктуација промене индекса преламања услед присуства двокомпонентне гасне смеше и коначно временски ток релативних флуктуација промене индекса преламања услед присуства сва три гаса.

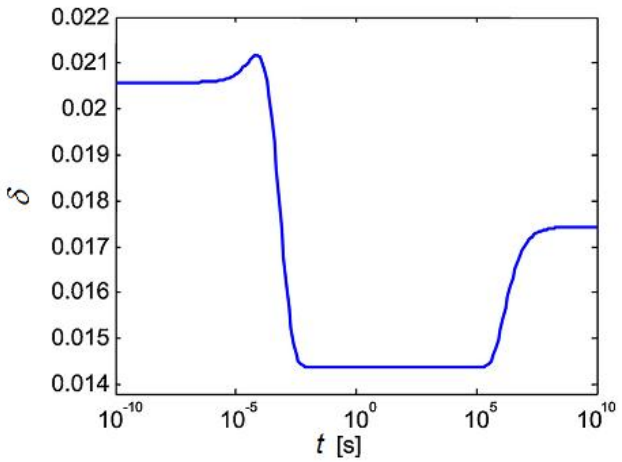


Сл. 5.21 Временска еволуција релативних флуктуација промене индекса преламања услед адсорпције синтетичке атмосфере (2% CO_2, 20% O_2, 78%N_2, 10^5 Pa) на златну површ за разне температуре и активне површине сензора

Присуство додатих гасова доводи до смањења релативних флуктуација промене индекса преламања чак и када је количина додатог гаса занемарљива. На пример ако метану (који је у овом примеру на 0.9 mPa) додамо занемарљиву количину бензена (700 nPa) релативне флуктуације промене индекса преламања услед присуства њихове мешавине постају мање него релативне флуктуације промене индекса преламања услед присуства било ког од њих појединачно. Исто то важи и за мешавину метан – угљен диоксид.



Сл. 5.22 Временска еволуција релативних флуктуација промене индекса преламања услед адсорпције 3 гаса (метан, угљен диоксид, трагови бензена) у случајевима: када су сами (тачкасте криве: метан зелена, бензен тамноцрвена, угљен диоксид црна), када граде двокомпонентну мешавину (испрекидана браон за CH_4+CO_2, црта-тачка плава за CH_4+C_6H_6) и када су сва три заједно (пуна црвена). Златна површ 0.01mm^2, собна температура



Сл 5.23 Временска еволуција релативних флуктуација промене индекса преламања услед присуства угљен диоксида на 0.3 mPa са траговима бензена (2.1 ppm)

Релативне флуктуације промене индекса преламања услед присуства сва три гаса су мање него код појединачних гасова, међутим у општем случају релативне флуктуације не морају да буду монотоно опадајућа функција. Слика 5.23 је добар пример за то. Временски ток релативних флуктуација промене индекса преламања услед присуства угљен диоксида на 0.3 mPa са траговима бензена (2.1 ppm) приказан на слици 5.23, указује на то да постоје ситуације у којима је утицај флуктуација промене индекса преламања узрокованих флуктуацијама у адсорпционо-десорпционом процесу могуће свести на минимум простим избором тренутка очитавања.

6 ДИСКУСИЈА

Познавање кинетике и стохастике адсорпционо-десорпционих процеса је неопходно за оптимално пројектовање и побољшање њихових перформанси, посебно када су у питању савремени сензори добијени применом нових технологија (као што су нпр. микро и нанотехнологије).

Теоријски резултати и софтвер развијени у оквиру дисертације представљају погодан алат за изучавање кинетике адсорпционих процеса помоћу нумеричких експеримената, без утрошка лабораторијског материјала, на релативно брз и безбедан начин, без ограничења која прате лабораторијски рад са опасним хемикалијама (бојни отрови, индустријски отрови...) и без артефакта у резултатима која се могу појавити приликом практичног лабораторијског рада.

Реализовани софтверски алат узима у обзир кључне механизме који одређују перформансе сензора и омогућује оптимизацију дизајна и саме примене сензора. Да би се испунио основни циљ ове тезе током рада на њој урађен је низ теоријских истраживања која су обухватила следеће:

1. Урађена је квалитативна и квантитативна анализа два често коришћена теоријска модела кинетике адсорпционо-десорпционих процеса са освртом на практичну примену.
2. У уводној глави су описани начин рада плазмонских сензора и улога адсорпционо-десорпционих процеса у њима. Размотрено је моделовање кинетике монослојне адсорпције постојећим математичким моделима: основним моделом монослојне адсорпције и Лагергреновим кинетичким моделом реакције првог реда.
3. У другој глави је извршена генерализација тих модела на случај мултикомпонентне монослојне адсорпције са посебним освртом на везу између величине честица адсорбата и површинске густине адсорбованих честица. Размотрен је утицај величине честица адсорбента на константу брзине за адсорпцију (која код оба модела зависи од максималне површинске густине адсорбованих честица) и предложен метод процене површинске

густине честица адсорбата у случајевима вишецентарске адсорпције. Дата је компаративна анализа посматраних математичких модела.

4. Трећа глава је посвећена детерминистичком решавању једначина дефинисаних наведеним теоријским моделима у циљу добијања аналитичких израза који су погодни за анализу рада плазмонских сензора (аналитички изрази у којима се јасно разликују стационарна стања и компоненте прелазног одзива, као и временске константе у компонентама прелазног одзива). Решења су дата од општих према специјалним случајевима (од мултикомпонентне ка монокомпонентној адсорпцији, са и без стерних ефеката). За ситуације у којима важи Лагергренов модел генералисан на случај мултикомпонентне адсорпције, дата су комплетна извођења и решења у аналитичком облику за временске еволуције броја адсорбованих честица појединих супстанци у произвољној смеши. Описана је и успостављена веза између броја адсорбованих честица и очитаване величине сензора.
5. У четвртом поглављу је вршена стохастичка анализа адсорпционо-десорпционих процеса у разматраним ситуацијама (монокомпонентна, мултикомпонентна адсорпција, по основном моделу, по Лагергреновом моделу, са и без стерних ефеката) на два различита начина: извођењем израза за генеришућу функцију вероватноћа у свим ситуацијама у којима је то било могуће (за ситуације у којима важи Лагергренов модел генералисан на случај адсорпције у мешавини произвољног броја супстанци, дата су комплетна извођења и решења у аналитичком облику за генеришућу финкцију вероватноћа) или методом момената. Где год је било могуће исте ситуације су анализиране различитим методама, ради провере и потврде резултата. Дата је таблица добијених резултата.

   Стохастичка анализа монокомпонентне адсорпције моделоване основним моделом вршена је методом момената.
6. У петом поглављу су приказани неки примери примене добијених теоријских резултата на ситуације од практичног значаја.

Ради веродостојности и исправног тумачења резултата добијених софтвером, извршена је анализа различитих процедура и кодова за интерпретацију добијених аналитичких израза у софтверским пакетима.

- ✓ Предложена је најповољнија процедура за решавање детерминистичких једначина линеарног модела (генералисаних Лагергренових једначина)
- ✓ Ради спречавања простирања нумеричких грешака, предложена је модификација израза за стационарно стање детерминистичког решења по нелинеарном моделу.

Извршена је анализа домена примењивости линеарног модела. Дефинисана су два критеријума који условљавају примењивост резултата детерминистичке анализе добијених коришћењем линеарног модела. Исти критеријуми условљавају и примењивост резултата стохастичке анализе добијених коришћењем линеарног модела. Ти критеријуми су:

- ✓ Број честица у гасној фази је у сваком тренутку много већи од броја честица у адсорбованој фази. У затвореним системима, тај критеријум је испуњен ако је притисак много већи од $k_B TM / V$.
- ✓ Константа равнотеже (однос k_a/k_d) је мала.

Одзиви које предвиђају оба модела су криве које експоненцијално улазе у стационарно стање: крећу из исте тачке (рачунамо за исте почетне услове), у почетку се поклапају и имају исти нагиб а затим се у неким ситуацијама раздвоје: у различито време улазе у различита стационарна стања. Према тачнијем нелинеарном моделу процес раније улази у равнотежу и досеже стационарно стање са мањим бројем адсорбованих честица. И на брзину уласка у стационарно стање и на број адсорбованих честица у стационарном стању такође можемо утицати контролом параметара система (притисак, температура...) у складу са изразима који су дати у претходним поглављима. Снижавање температуре доводи до каснијег успостављања стационарног стања али и до већег нивоа промене индекса преламања у стационарном стању, док повећавањем притиска можемо такође да повећамо ниво промене индекса преламања у стационарном стању али овај пут уз смањење времена уласка у стационарно стање.

Закључак је да приликом испитивања монослојних адсорпционо-десорпционих процеса у микро и нано системима код којих се адсорпција одвија на хомогеној површини, можемо користити резултате детерминистичке и стохастичке анализе добијене коришћењем линеарног модела монослојне адсорпције у ситуацијама од практичног интереса (рад на собној температури без хлађења, при притисцима далеко већим од строгог вакуума).

Детерминистичка анализа је показала да:

- ✓ има ситуација када је могуће једним сензорским елементом, једним мерењем, разлучити састав мултикомпонентне мешавине аналита што је битна новина јер постојећи сензори намењени дететкцији мултикомпонентног аналита у ствари представљају монолитне микро и нано системе независних сензора испрофилисаних за један аналит.
- ✓ је могуће детектовати гасове који су присутни у траговима, независно од тога да ли су они били присутни истовремено кад и носећи гас (поглавље 5, пример детекције земног гаса) или се гас у траговима појавио након што је већ постојала нека количина адсорбованог носећег гаса (пример детекције новоприспелих трагова бензена и сумпор диоксида сензором који је већ био у атмосфери азота).
- ✓ је могуће погодним додавањем контролисаних количина носећег гаса довести до тога да се у одзиву плазмонског сензора изрази присуство гаса присутног у траговима.

Стохастичка анализа је показала да:

- ✓ се хлађењем система продужава време одзива сензора, али се и флуктуације спорије смирују.
- ✓ хлађање не утиче једнако на све компоненте мешавине, те га можемо користити као фактор контроле динамике процеса са циљаним утицајем на неку одређену компоненту
- ✓ се са повећавањем притиска у систему релативне флуктуације промене индекса преламања смањују
- ✓ се релативне флуктуације такође смањују и са додавањем чак и незнатних количина неког другог гаса

- ✓ су релативне флуктуације највеће на почетку процеса и да са временом њихов утицај слаби, али не унедоглед као код монотоно опадајуће функције, па према томе постоји временски интервал очитавања оптималан у односу на унутрашњи (адсорпционо-десорпциони) шум, тренутак у коме су релативне флуктуације најмање
- ✓ је адсорпционо-десорпциони шум утолико већи уколико је активна површина сензора мања, што је од значаја за микро и наносензоре, а и за микро и наносистеме уопште

7. Ради лакше прегледности основног текста, детаљна извођења и међурезултати су дати у прилозима (**А**-**Е**). У прилозима су резултати који су допуна или потврда резултата у основном тексту а неки од њих могу бити и смернице за даља истраживања (као што је на пример доказ да код монокомпонентне адсорпције може постојати само једно стационарно решење инспирација да се математички истражи и докаже да ли то важи и за мултикомпонентну адсорпцију).

Дати примери примене добијених резултата се односе на плазмонске сензоре за детекцију гаса, међутим поље примене изложених теоријских резултата је шире. Код микро и наноструктура код којих се не успостављају површински плазмони поларитони (нпр. микрорезонатори) није потребно пратити индекс преламања али, услед смањених димензија компонената које чине микро и наноструктуре, утицај адсорпционо-десорпционих процеса није занемарљив и потребно га је урачунати. Велики део изложених резултата важи и за овакве направе и може се применити за процену унутрашњег шума насталог услед флуктуација броја адсорбованих честица. Даље, плазмонски сензори се користе и за детекцију агенса у течностима. Ако је кинетику процеса могуће представити приказаним математичким моделима, решења из овог рада такође важе под условом да се дефинишу одговарајуће константе брзина за адсорпцију и десорпцију.

Резултати произашли из ове дисертације публиковани су у четири рада у међународним часописима на којима је кандидаткиња првопотписан аутор, од тога два врхунска међународна часописа класе М21 ([80], [81]), један класе М23 [55], а изложени су и на међународним и националним конференцијама [56], [79], [82] – [89].

У раду [82] испитиване су могућности слободног / бесплатног софтвера специјализованог за примене у хемији. Метода за процену површинске густине паковања адсорбованих честица / молекула је предложена у раду [56]. Радови [55], [79] приказују нека решења детерминистичке анализе различитих модела монослојне монокомпонентне адсорпције. Критеријуми за домен применљивости апроксимативног линеарног модела су дефинисани у [55]. У раду [80] је изложена детерминистичка, а у раду [81] стохастичка анализа мултикомпонентне монослојне адсорпције са примерима примене на ситуације од практичног интереса. У раду [83] је дат осврт на стохастичку природу адсорпционог процеса. На Симпозијуму нелинеарне динамике Милутин Миланковић [84] су презентовани различити начини извођења стохастичке анализе монокомпонентне монослојне адсорпције моделоване основним нелинеарним математичким моделом. На конференцијама Photonica'13 и Medinano [85], [86] је разматрана примена изложених теоријских резултата на плазмонске сензоре са наноструктурираним активним површима (површинама обрађеним тако да граде метаматеријал). На Другој конференцији Српског керамичког друштва [87] је приказана примена изложених теоријских резултата на керамичке материјале. У раду [88] је разматрана употреба плазмонских сензора за детекцију бојних отрова. На Петој радионици фотонике [89] су презентовани досадашњи резултати у области истраживања адсорпционих процеса на површини плазмонских сензора код нас и у свету.

Теоријски резултати изнети у овој дисертацији, са пратећим софтвером и базом улазних података представљају користан алат за даља истраживања.

7 ЗАКЉУЧАК

У циљу одређивања граничних перформанси плазмонских сензора испитивани су фундаментални процеси у њима: адсорпционо-десорпциони процеси. Допринос кандидата обухвата:

- преглед модела монослојне адсорпције и њихових генерализација на адсорпцију мултикомпонентних смеша, у којима постоје мултивалентне честице адсорбата, са тачке гледишта примене на плазмонске сензоре;
- метод процене површинске густине адсорбованих честица која фигурише у изразу константе брзине за адсорпцију у случају адсорпције гаса;
- аналитичка решења за временску еволуцију промене индекса преламања услед адсорпције у плазмонским сензорима, у случају дво- и трокомпонентне адсорпције моделоване Лагергреновим моделом, као и метод доласка до аналитичких решења у случају произвољне мултикомпонентне адсорпције моделоване Лагергреновим моделом, са освртом на примену рачунара за добијање аналитичких решења погодних за практичну примену;
- аналитичка решења за средњу вредност, дисперзију и релативне флуктуације промене индекса преламања услед адсорпције у плазмонским сензорима, у случају дво- и трокомпонентне адсорпције моделоване Лагергреновим моделом, као и метод доласка до аналитичких решења у случају произвољне мултикомпонентне адсорпције моделоване Лагергреновим моделом;
- софтвер за испитивање адсорпционо-десорпционог процеса у микро и наноструктурама у коме су коришћени алтернативни аналитички изрази ради смањења утицаја простирања нумеричких грешака;
- приказ примене аналитичких и софтверских решења на различитим примерима од практичног интереса;
- закључке од значаја за пројектовање и експлоатацију плазмонских сензора.

Резултати ове Докторске дисертације су објављени у радовима [55], [56], [79] – [89]:

[55] O. Jakšić, Ž. Čupić, Z. Jakšić, D. Randjelović, and L. Kolar-Anić, “Monolayer Gas Adsorption in Plasmonic Sensors: Comparative Analysis of Kinetic Models,” *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 87, no. 13, pp. 2134–2139, 2013.

[56] O. Jakšić, Z. Jakšić, I. Jokić, D. Randjelović, and L. Kolar-Anić, “Multicomponent Monolayer Gas Adsorption: the Effect of Molecular Size and the Number of Binding Sites on Sorption,” in *11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 24-28, 2012 Belgrade, Serbia*, 2012, no. 1, pp. 669–671.

[79] O. Jakšić, Z. Jakšić, D. Randjelović, Ž. Čupić, and L. Kolar-Anić, “Analysis of Transients in Adsorption-Desorption at the Surface of Plasmonic Sensors : Nonlinear versus Linear Approach,” in *Proc. 28th International Conference on Microelectronics (MIEL 2012), Niš, Serbia, 13-16 may, 2012*, 2012, pp. 211-214.

[80] O. M. Jakšić, D. V Randjelović, Z. S. Jakšić, Ž. D. Čupić, and L. Z. Kolar-Anić, “Plasmonic sensors in multi-analyte environment: Rate constants and transient analysis,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 92, pp. 91–101, 2014.

[81] O. M. Jakšić, Z. S. Jakšić, Ž. D. Čupić, D. V. Randjelović, and L. Z. Kolar-Anić, “Fluctuations in transient response of adsorption-based plasmonic sensors,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 190, pp. 419–428, 2014.

[82] O. Jakšić, N. Dalarsson, and I. Luković, “Free software for Academic Research and Teaching of Chemistry , Physical Chemistry or Molecular Physics,” in *Free software in education, Novi Sad, Serbia, 1-2. XII 2012.*, 2012, pp. 1–9.

[83] O. M. Jakšić, Z. Jakšić, D. Randjelović, Ž. Čupić, and L. Kolar-Anić, “The Poissonian Nature of Adsorption-Desorption Processes,” in *20th Telecommunications forum TELFOR 2012 Serbia, Belgrade, November 20-22, 2012.*, 2012, no. 1, pp. 206–209.

[84] O. Jakšić, Z. Jakšić, D. Randjelović, and L. Kolar-Anić, “Stochastic analysis of monolayer adsorption: the use of bi-variate and monovariate probability generating function,” in *Symposium Nonlinear Dynamics Milutin Milanković, Multidisciplinary and Interdisciplinary Applications (SNDMIA 2012), Belgrade, Oktober 1-5, 2012.*, 2012, p. 123.

[85] Z. Jakšić, O. Jakšić, I. Jokić, S. Vuković, and D. Vasiljević-Radović, “Effective Medium Approach to Response of Adsorption-Based Nanoplasmonic Chemical

Sensors," in *6th Mediterranean Conference on Nano-Photonics MediNano-6*, 2013.

[86] O. Jakšić, I. Jokić, and Z. Jakšić, "Adsorption-induced fluctuations and noise in plasmonic metamaterial devices," in *IV International School and Conference on Photonics, PHOTONICA'13, 26.-30. august 2013*, 2013, p. 145.

[87] O. Jakšić, D. Randjelović, D. Vasiljevic-Radovic, and Z. Jakšić, "On modeling of adsorption of large moleculeson crystalline ceramic surfaces," in *2nd Conference of the Serbian Ceramic Society, 2CSCS-2013, june 5-7.2013.*, 2013, p. 53.

[88] O. Jakšić, Z. Jakšić, D. Randjelović, I. Jokić, and M. Frantlović, "Adsorption-Desorption Processes in Defence Against Chemical, Biological, Radiological, Nuclear and Explosive Threats," in *5.th International Scientific Conference on Defensive Technologies OTEH 2012, Belgrade, Serbia, 18-19 September 2012*, 2012, pp. 701–706.

[89] О. Јакшић, З. Јакшић, Ж. Чупић, and Љ. Колар-Анић, "Неки математички модели А-Д процеса у наноплазмонским сензорима," in *Пета радионица фотонике, Копаоник, 10.-14.3.2012.*, 2012, p. 30.

ЛИТЕРАТУРА

[1] V. J. Inglezakis and S. G. Poulopoulos, *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications, Tom 3*. Elsevier, 2006, p. 614.

[2] W. J. Thomas and B. Crittenden, *Adsorption Technology and Design*, no. April. Elsevier Science & Technology Books, 1998, p. 271.

[3] S. Motoyuki, *Adsorption Engineering*. Elsevier, 1990.

[4] R. T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, 2003, p. 424.

[5] Y. K. Yong and J. R. Vig, "Modeling resonator frequency fluctuations induced by adsorbing and desorbing surface molecules," *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control*, vol. 37, no. 6, pp. 543–550, 1990.

[6] L. Zhou, Ed., *Adsorption: Progress in Fundamental and application Research*. World Scientific, 2007, p. 281.

[7] L. S. Jung, C. T. Campbell, T. M. Chinowsky, M. N. Mar, and S. S. Yee, "Quantitative Interpretation of the Response of Surface Plasmon Resonance Sensors to Adsorbed Films," vol. 7463, no. 17, pp. 5636–5648, 1998.

[8] R. Slavík and J. Homola, "Ultrahigh resolution long range surface plasmon-based sensor," *Sens. Actuators, B*, vol. 123, no. 1, pp. 10–12, Apr. 2007.

[9] M. E. Stewart, C. R. Anderton, L. B. Thompson, J. Maria, S. K. Gray, J. a Rogers, and R. G. Nuzzo, "Nanostructured plasmonic sensors.," *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 2, pp. 494–521, Feb. 2008.

[10] A. V Kabashin, P. Evans, S. Pastkovsky, W. Hendren, G. A. Wurtz, R. Atkinson, R. Pollard, V. A. Podolskiy, and A. V Zayats, "Plasmonic nanorod metamaterials for biosensing," *Nat. Mater.*, vol. 8, no. 11, pp. 867–871, 2009.

[11] E. Galopin, A. Noual, J. Niedziolka-Jonsson, M. Jonsson-Niedziolka, A. Akjouj, Y. Pennec, B. Djafari-Rouhani, R. Boukherroub, and S. Szunerits, "Short- and Long-Range Sensing Using Plasmonic Nanostrucures : Experimental and Theoretical Studies," *J. Phys. Chem, C*, vol. 113, pp. 15921–15927, 2009.

[12] T. Chung, S.-Y. Lee, E. Y. Song, H. Chun, and B. Lee, "Plasmonic nanostructures for nano-scale bio-sensing.," *Sensors (Basel).*, vol. 11, no. 11, pp. 10907–10929, Jan. 2011.

[13] J. B. Wright, K. N. Cicotte, G. C. Subramania, S. M. Dirk, and I. A. Brener, "Chemoselective gas sensors based on plasmonic nanohole arrays," *Opt. Mater. Express*, vol. 2, no. 11, pp. 1655–1662, 2012.

[14] N. A. Joy, P. H. Rogers, M. I. Nandasiri, S. Thevuthasan, and M. a Carpenter, "Plasmonic-based sensing using an array of Au-metal oxide thin films.," *Anal. Chem.*, vol. 84, no. 23, pp. 10437–44, Dec. 2012.

[15] A. B. Dahlin, B. Dielacher, P. Rajendran, K. Sugihara, T. Sannomiya, M. Zenobi-Wong, and J. Vörös, "Electrochemical plasmonic sensors.," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 402, no. 5, pp. 1773–1784, Feb. 2012.

[16] I. Choi and Y. Choi, "Plasmonic Nanosensors: Review and Prospect," *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 18, no. 3, pp. 1110–1121, May 2012.

[17] M. Piliarik and J. Homola, "Surface plasmon resonance (SPR) sensors: Approaching their limits?," *Opt. Express*, vol. 17, no. 19, pp. 16505–16517, 2009.

[18] R. Wood, "On a Remarkable Case of Uneven Distribution of Light in a Diffraction Grating Spectrum," *Philos. Mag.*, vol. 4, pp. 396–403, 1902.

[19] U. Fano, "The Theory of Anomalous Diffraction Gratings and of Quasi-Stationary Waves on Metallic Surfaces (Sommerfeld's Waves)," *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 31, no. 3, pp. 213–222, 1941.

[20] T. Turbadar, "Complete Absorption of Light by Thin Metal Films," *Proc. Phys. Soc.*, vol. 73, no. 1, p. 40, 1959.

[21] A. Otto, "Excitation of nonradiative surface waves in silver by the method of frustrated total reflection," *Zeits Phys*, vol. 216, pp. 398–410, 1968.

[22] E. Kretschmann and H. Raether, "Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light," *Z. Naturforsch.*, vol. 23, pp. 2135–2136, 1968.

[23] H. Raether, "Surface-Plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings," *Springer Tracts Mod. Phys.*, vol. 111, pp. 1–133, 1988.

[24] S. Maier, *Plasmonics. Fundamentals and applications*. Springer Science + Business Media, 2007.

[25] E. Ozbay, "Plasmonics: Merging photonics and electronics at nanoscale dimensions," *Science (80-.).*, vol. 311, no. 5758, pp. 189–193, 2006.

[26] P. W. Milonni, *Fast Light, Slow Light and Left-Handed Light*. Taylor & Francis, 2004.

[27] D. Schurig, J. J. Mock, B. J. Justice, S. A. Cummer, J. B. Pendry, A. F. Starr, and D. R. Smith, "Metamaterial electromagnetic cloak at microwave frequencies," *Science (80-.).*, vol. 314, no. 5801, pp. 977–980, 2006.

[28] U. Leonhardt, "Optical conformal mapping," *Science (80-.).*, vol. 312, no. 5781, pp. 1777–1780, 2006.

[29] J. B. Pendry, D. Schurig, and D. R. Smith, "Controlling electromagnetic fields.," *Science*, vol. 312, no. 5781, pp. 1780–2, Jun. 2006.

[30] U. Leonhardt and T. G. Philbin, "Transformation Optics and the Geometry of Light," in *Progress in Optics*, E. Wolf, Ed. 2008.

[31] C. L. Byard, X. Han, and S. B. Mendes, "Angle-multiplexed waveguide resonance of high sensitivity and its application to nanosecond dynamics of molecular assemblies," *Anal. Chem.*, vol. 84, no. 22, pp. 9762–9767, Nov. 2012.

[32] L. Novotny and B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, 2006.

[33] A. Boltasseva and H. A. Atwater, "Low-loss plasmonic metamaterials," *Science (80-.).*, vol. 331, no. 6015, pp. 290–291, 2011.

[34] D. D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*, vol. 2. London: Imperial College Press, 1998.

[35] J. Toth, Ed., *Adsorption: Theory, Modeling, and Analysis*, Surfactant. Marcel Dekker Incorporated, 2002.

[36] A. Dabrowski, "Adsorption--from theory to practice.," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 93, no. 1–3, pp. 135–224, Oct. 2001.

[37] Љ. Колар-Анић, Ж. Чупић, В. Вукојевић, and С. Анић, *Динамика неравнотежних процеса*. Факултет за физичку хемију, Београд, 2011.

[38] M. E. Davis and R. J. Davis, *Fundamentals of Chemical Reaction Engineering*. McGraw-Hill, 2003.

[39] J. Homola, Ed., *Surface Plasmon Resonance Based Sensors*. Springer Berlin Heidelberg, 2006.

[40] S. Y. Lagergren, *Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe*. Hadlingar: Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, 1898, pp. Band 24, No.4, 1–39.

[41] Y. S. Ho, “Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions,” *Scientometrics*, vol. 59, no. 1, pp. 171–177, 2004.

[42] R.-L. Tseng, F.-C. Wu, and R.-S. Juang, “Characteristics and applications of the Lagergren’s first-order equation for adsorption kinetics,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 41, no. 6, pp. 661–669, Nov. 2010.

[43] R. H. Krishna and A. V. V. S. Swamy, “Physico-Chemical Key Parameters , Langmuir and Freundlich isotherm and Lagergren Rate Constant Studies on the removal of divalent nickel from the aqueous solutions onto powder of calcined brick,” *Int. J. Eng. Res. Dev.*, vol. 4, no. 1, pp. 29–38, 2012.

[44] J. R. Vig and Y. Kim, “Noise in microelectromechanical system resonators,” *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control*, vol. 46, no. 6, pp. 1558–1565, 1999.

[45] Y. K. Yong and J. R. Vig, “Resonator Surface Contamination - A Cause of Frequency fluctuations?,” *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control*, vol. 36, no. 4, pp. 452–458, 1989.

[46] Y. K. Yong and J. R. Vig, “Frequency fluctuations in thickness shear resonators induced by absorption and desorption of surface molecules,” in *Ultrasonics Symposium Proceedings*, 1988, vol. 1, pp. 383–388.

[47] P. E. Laibinis and G. M. Whitesides, “Self-Assembled Monolayers of n-Alkanethiolates on Copper Are Barrier Films That Protect the Metal against Oxidation by Air,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, no. 23, pp. 9022–9028, 1992.

[48] J. G. Van Alsten, “Self-Assembled Monolayers on Engineering Metals : Structure , Derivatization , and Utility,” *Langmuir*, vol. 15, no. 19, pp. 7605–7614, 1999.

[49] C. E. Jordan, B. L. Frey, S. Kornguth, and R. M. Corn, “Characterization of Poly-L-lysine Adsorption onto Alkanethiol-Modified Gold Surfaces with Polarization-Modulation Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Surface Plasmon Resonance Measurements,” *Langmuir*, vol. 10, no. 5, pp. 3642–3648, 1994.

[50] H. Ron, S. Matlis, and I. Rubinstein, “Self-Assembled Monolayers on Oxidized Metals. 2. Gold Surface Oxidative Pretreatment, Monolayer Properties, and Depression Formation,” *Langmuir*, vol. 14, no. 5, pp. 1116–1121, Mar. 1998.

[51] B. E. Koel, C. Panja, J. Kim, and E. Samano, “3.8.4 CO2, NO2, SO2, OCS, N2O, O3 on metal surfaces,” in *Adsorbed Layers on Surfaces. Part 5: Adsorption of molecules on metal, semiconductor and oxide surfaces*, vol. 42A5, H. P. Bonzel, Ed. Springer Berlin Heidelberg, 2006, pp. 1–72.

[52] J. H. DeBoer, “The Dynamical Character of Adsorption,” *Soil Science*, vol. 76, no. 2. p. 166, 1953.

[53] M. Leung, “Surface contamination from radon progeny,” in *AIP Conference Proceedings*, 2005, vol. 785, pp. 184–190.

[54] J. P. Behr, Ed., *The Lock-and-Key Principle, The State of the Art--100 Years On (Tom 17 Perspectives in Supramolecular Chemistry)*. Wiley, 2008.

[55] O. Jakšić, Ž. Čupić, Z. Jakšić, D. Randjelović, and L. Kolar-Anić, “Monolayer Gas Adsorption in Plasmonic Sensors: Comparative Analysis of Kinetic Models,” *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 87, no. 13, pp. 2134–2139, 2013.

[56] O. Jakšić, Z. Jakšić, I. Jokić, D. Randjelović, and L. Kolar-Anić, “Multicomponent Monolayer Gas Adsorption: the Effect of Molecular Size and the Number of Binding Sites on Sorption,” in *11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 24-28, 2012 Belgrade, Serbia*, 2012, no. 1, pp. 669–671.

[57] M. F. Gardner and J. L. Barnes, *Transients in Linear Systems Studied by the Laplace Transformation*. John Wiley & Sons: New York, 1942.

[58] K. T. Tang, *Mathematical Methods for Engineers and Scientists 1: Complex Analysis, Determinants and Matrices*. Springer Berlin Heidelberg, 2007.

[59] W. Cai and V. M. Shalaev, *Optical Metamaterials: Fundamentals and Applications*. Springer New York, 2010.

[60] A. H. Sihvola, *Electromagnetic Mixing Formulas and Applications*. IET, 1999, p. 284.

[61] M. Bass, C. DeCusatis, J. Enoch, V. Lakshminarayanan, G. Li, C. MacDonald, V. Mahajan, and E. Van Stryland, *Handbook of Optics, Third Edition Volume I: Geometrical and Physical Optics, Polarized Light, Components and Instruments(set)*. 2009.

[62] S. Karlin and H. E. Taylor, *A First Course in Stochastic Processes*. Academic Press, 1975.

[63] G. R. Grimmett and D. R. Stirzaker, *Probability and Random Processes*. Oxford University Press, USA, 2001.

[64] R. Bhattacharya and M. Majumdar, *Random Dynamical Systems: Theory and Applications*. Cambridge University Press, 2007.

[65] N. Bailey, *The Elements of Stochastic Processes with Applications to Natural Sciences*. New York, London: John Wiley & Sons: New York, 1964.

[66] C. W. Gardiner, *Handbook of Stochastic Methods for Physics, Chemistry and the Natural Sciences*. Springer Berlin-Heidelberg-New York, 1985.

[67] I. Oppenheim, K. E. Shuler, and G. H. Weiss, *Stochastic processes in chemical physics: The master equation*. London: MIT Press, 1977.

[68] R. E. Burgess, *Fluctuation phenomena in solids*. Academic Press, 1965.

[69] H. Benaroya and S. Mi Han, *Probability Models in Engineering and Science*. Taylor & Francis, 2005.

[70] C. M. Van Vliet, "Macroscopic and microscopic methods for noise in devices," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 41, no. 11, pp. 1902–1915, 1994.

[71] D. A. McQuarrie, "Stochastic Approach to Chemical Kinetics," *J. Appl. Probab.*, vol. 4, no. 3, pp. 413–478, 1967.

[72] A. T. Bharucha-Reid, *Elements of the theory of Markov processes and their applications*. Dover Publications, Incorporated, 1960.

[73] N. G. van Kampen, *Stochastic processes in physics and chemistry*, no. April. Elsevier Science & Technology Books, 2007.

[74] A. Bartholomay, "A Stochastic Approach to Statistical Kinetics with Application to Enzyme Kinetics," *Biochemistry*, vol. 1, no. 2, pp. 223–230, 1962.

[75] C. J. Jachimowski, D. A. McQuarrie, and M. E. Russell, "A Stochastic Approach to Enzyme-Substrate Reactions," *Biochemistry*, vol. 3, no. 11, pp. 1732–1736, 1964.

[76] I. N. Bronstein, K. A. Semendyayev, G. Musiol, and H. Mühlig, *Handbook of Mathematics*. Springer, 2004, p. 1000.

[77] O. Jakšić, Z. Jakšić, and J. Matović, "Adsorption–desorption noise in plasmonic chemical/biological sensors for multiple analyte environment," *Microsyst. Technol.*, vol. 16, no. 5, pp. 735–743, Feb. 2010.

[78] K. E. Shuler, Ed., *Stochastic Processes in Chemical Physics, Advanceas in Chemical Physics vol. XV*, no. гл. 15. John Wiley & Sons: New York, 2009.

[79] O. Jakšić, Z. Jakšić, D. Randjelović, Ž. Čupić, and L. Kolar-Anić, "Analysis of Transients in Adsorption-Desorption at the Surface of Plasmonic Sensors : Nonlinear versus Linear Approach," in *Proc. 28th International Conference on*

Microelectronics (MIEL 2012), Niš, Serbia, 13-16 may, 2012, 2012, pp. 211–214.

[80] O. M. Jakšić, D. V Randjelović, Z. S. Jakšić, Ž. D. Čupić, and L. Z. Kolar-Anić, “Plasmonic sensors in multi-analyte environment: Rate constants and transient analysis,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 92, pp. 91–101, 2014.

[81] O. M. Jakšić, Z. S. Jakšić, Ž. D. Čupić, D. V. Randjelović, and L. Z. Kolar-Anić, “Fluctuations in transient response of adsorption-based plasmonic sensors,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 190, pp. 419–428, 2014.

[82] O. Jakšić, N. Dalarsson, and I. Luković, “Free software for Academic Research and Teaching of Chemistry , Physical Chemistry or Molecular Physics,” in *Free software in education, Novi Sad, Serbia, 1-2. XII 2012.*, 2012, pp. 1–9.

[83] O. M. Jakšić, Z. Jakšić, D. Randjelović, Ž. Čupić, and L. Kolar-Anić, “The Poissonian Nature of Adsorption-Desorption Processes,” in *20th Telecommunications forum TELFOR 2012 Serbia, Belgrade, November 20-22, 2012.*, 2012, no. 1, pp. 206–209.

[84] O. Jakšić, Z. Jakšić, D. Randjelović, and L. Kolar-Anić, “Stochastic analysis of monolayer adsorption: the use of bi-variate and monovariate probability generating function,” in *Symposium Nonlinear Dynamics Milutin Milanković, Multidisciplinary and Interdisciplinary Applications (SNDMIA 2012), Belgrade, Oktober 1-5, 2012.*, 2012, p. 123.

[85] Z. Jakšić, O. Jakšić, I. Jokić, S. Vuković, and D. Vasiljević-Radović, “Effective Medium Approach to Response of Adsorption-Based Nanoplasmonic Chemical Sensors,” in *6th Mediterranean Conference on Nano-Photonics MediNano-6*, 2013.

[86] O. Jakšić, I. Jokić, and Z. Jakšić, “Adsorption-induced fluctuations and noise in plasmonic metamaterial devices,” in *IV International School and Conference on Photonics, PHOTONICA’13, 26.-30. august 2013,* 2013, p. 145.

[87] O. Jakšić, D. Randjelović, D. Vasiljevic-Radovic, and Z. Jakšić, “On modeling of adsorption of large moleculeson crystalline ceramic surfaces,” in *2nd Conference of the Serbian Ceramic Society, 2CSCS-2013, june 5-7.2013.*, 2013, p. 53.

[88] O. Jakšić, Z. Jakšić, D. Randjelović, I. Jokić, and M. Frantlović, “Adsorption-Desorption Processes in Defence Against Chemical, Biological, Radiological, Nuclear and Explosive Threats,” in *5.th International Scientific Conference on Defensive Technologies OTEH 2012, Belgrade, Serbia, 18-19 September 2012,* 2012, pp. 701–706.

[89] О. Јакшић, З. Јакшић, Ж. Чупић, and Љ. Колар-Анић, “Неки математички модели А-Д процеса у наноплазмонским сензорима,” in *Пета радионица фотонике, Копаоник, 10.-14.3.2012.*, 2012, p. 30.

Прилози

А Решавање Рикатијеве диференцијалне једначине

Општи модел за монослојну адсорпцију је дат једначином

$$\frac{dN_a}{dt} = k_a\left(N_0 - N_a\right)\left(M_a - N_a\right) - k_d N_a \,. \tag{A.1}$$

Општи модел за бијективну адсорпцију је дат једначином

$$\frac{dN_a}{dt} = k_a\left(N_0 - N_a\right)\left(M - N_a\right) - k_d N_a \,. \tag{A.2}$$

Решења ових модела дају временску еволуцију броја адсорбованих молекула. Поступак решавања је следећи:

$$\begin{aligned}\frac{dN_a(t)}{dt} &= k_a\left(N_0 - N_a\right)\left(M - N_a\right) - k_d N_a \\ &= k_a N_a^2 - \left[k_a\left(N_0 + M\right) + k_d\right]N_a + k_a N_0 M\end{aligned} \tag{A.3}$$

Сличну једначину је решио Рикати (Riccati) решење је дато у табели решених интеграла 2.24, под редним бројем 23, на страни 2.106, у Хемијском приручнику (J. A. Dean and N. A. Lange, *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th ed. McGraw-Hill, 1999):

$$\int \frac{dx}{a + 2bx + cx^2} = \frac{1}{2\sqrt{b^2 - ac}} \ln \frac{\sqrt{b^2 - ac} - b - cx}{\sqrt{b^2 - ac} + b + cx} + C \qquad \left[b^2 - ac > 0\right] \tag{A.4}$$

Изоставимо привремено константу C и модификујмо мало израз:

$$\int \frac{dx}{a + 2bx + cx^2} = \frac{1}{2\sqrt{b^2 - ac}} \ln\left(-\frac{cx + b - \sqrt{b^2 - ac}}{cx + b + \sqrt{b^2 - ac}}\right) \tag{A.5}$$

$$\int \frac{dx}{a + 2bx + cx^2} = \frac{1}{\sqrt{4b^2 - 4ac}} \ln\left(-\frac{2cx + 2b - \sqrt{4b^2 - 4ac}}{2cx + 2b + \sqrt{4b^2 - 4ac}}\right) \tag{A.6}$$

У уобичајеној нотацији он има следећи изглед

$$\int \frac{dx}{ax^2+b+c} = \frac{1}{\sqrt{b^2-4ac}} \ln\left(-\frac{2ax+b-\sqrt{b^2-4ac}}{2ax+b+\sqrt{b^2-4ac}} \right) \tag{A.7}$$

У изразу (А.7) се појављују коренови једначине $ax^2+bx+c=0$

$$x_1 = \frac{-b+\sqrt{b^2-4ac}}{2a} \qquad x_2 = \frac{-b-\sqrt{b^2-4ac}}{2a} \tag{A.8}$$

Сада, (А.7) и (А.8) дају

$$\int \frac{dx}{ax^2+b+c} = \frac{1}{a(x_1-x_2)} \ln\left(-\frac{x-x_1}{x-x_2} \right) = \frac{1}{a(x_1-x_2)} \ln\left(\frac{x_1-x}{x-x_2} \right) \tag{A.9}$$

Израз (А.9) користимо за решавање једначине (А.3) која је облика

$$\frac{dx}{dt} = ax^2+bx+c \tag{A.10}$$

Почевши од

$$\int \frac{dx}{ax^2+b+c} = \int dt + C, \tag{A.11}$$

применимо (А.9) и добије се

$$\frac{1}{a(x_1-x_2)} \ln\left(\frac{x_1-x}{x-x_2} \right) = t + C_0 \tag{A.12}$$

Затим:

$$\ln\left(\frac{x_1-x}{x-x_2} \right) = a(x_1-x_2)(t+C_0) \tag{A.13}$$

Константа C_0 се добија из услова да за $t = 0$, x такође мора бити 0.

$$C_0 = \frac{\ln(-x_1/x_2)}{a(x_1-x_2)} \tag{A.14}$$

Тако,

$$\ln\frac{x_1-x}{x-x_2} = a(x_1-x_2)(t+C_0) \tag{A.15}$$

$$x_1 - x = (x - x_2) e^{a(x_1 - x_2)(t + C_0)} = (x - x_2) e^{a(x_1 - x_2)t} e^{a(x_1 - x_2)C_0} \tag{A.16}$$

Искористимо (А.14) уместо C_0.

$$x_1 - x = (x - x_2) e^{a(x_1 - x_2)(t + C_0)} =$$

$$(x - x_2) e^{a(x_1 - x_2)t} e^{\cancel{a(x_1 - x_2)} \frac{\ln(-x_1/x_2)}{\cancel{a(x_1 - x_2)}}} = (x - x_2) e^{a(x_1 - x_2)t} \left(-\frac{x_1}{x_2} \right) \tag{A.17}$$

Помножимо обе стране у (А.17) са

$$x_2 e^{-a(x_1 - x_2)t} \tag{A.18}$$

$$x_2 (x_1 - x) e^{-a(x_1 - x_2)t} = (x_2 - x) x_1 \tag{A.19}$$

Након ослобађања од заграда буде

$$x_2 x_1 e^{-a(x_1 - x_2)t} - x x_2 e^{-a(x_1 - x_2)t} = x_2 x_1 - x x_1 \tag{A.20}$$

$$x \left(x_2 e^{-a(x_1 - x_2)t} - x_1 \right) = x_2 x_1 \left(e^{-a(x_1 - x_2)t} - 1 \right) \tag{A.21}$$

Коначно

$$\boxed{x \left(x_2 e^{-a(x_1 - x_2)t} - x_1 \right) = \frac{x_1 x_2 \left(1 - e^{-a(x_1 - x_2)t} \right)}{x_1 - x_2 e^{-a(x_1 - x_2)t}}} \tag{A.22}$$

Поређење израза (А.3) и (А.10) омогућава повратак на стару нотацију помоћу табеле 2

Табела 2 Параметри Рикатијеве једначине у моделу монослојне адсорпције

x	a	b	c
N_a	k_a	$-[k_a(N_0+M)+k_d]$	$k_a N_0 M$

Коренови дати једначинама (А.8) се могу написати и као

$$x_1 = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{1}{2} \left[-\frac{b}{a} + \sqrt{\left(\frac{b}{a} \right)^2 - \frac{4c}{a}} \right]$$

$$x_2 = \frac{-b-\sqrt{b^2-4ac}}{2a} = \frac{1}{2}\left[-\frac{b}{a}-\sqrt{\left(\frac{b}{a}\right)^2-\frac{4c}{a}}\right], \tag{A.23}$$

односно

$$¥ = \frac{1}{2}\left[\frac{k_d}{k_a}+N_0+M+\sqrt{\left(\frac{k_d}{k_a}+N_0+M\right)^2-4N_0M}\right] \tag{A.24}$$

$$= \frac{1}{2}\left[\frac{k_d}{k_a}+N_0+M-\sqrt{\left(\frac{k_d}{k_a}+N_0+M\right)^2-4N_0M}\right] \tag{A.25}$$

Према Виетовим (Vieta) правилима je

$$x_1x_2 = \frac{1}{2}\left[-\frac{b}{a}+\sqrt{\left(\frac{b}{a}\right)^2-\frac{4c}{a}}\right]\frac{1}{2}\left[-\frac{b}{a}-\sqrt{\left(\frac{b}{a}\right)^2-\frac{4c}{a}}\right] =$$

$$\frac{1}{4}\left[\left(-\frac{b}{a}\right)^2-\left(\sqrt{\left(\frac{b}{a}\right)^2-\frac{4c}{a}}\right)^2\right] = \frac{1}{4}\left[\left(\frac{b}{a}\right)^2-\left(\left(\frac{b}{a}\right)^2-\frac{4c}{a}\right)\right] = \frac{c}{a} \tag{A.26}$$

$$x_1+x_2 = \frac{1}{2}\left[-\frac{b}{a}+\sqrt{\left(\frac{b}{a}\right)^2-\frac{4c}{a}}\right]+\frac{1}{2}\left[-\frac{b}{a}-\sqrt{\left(\frac{b}{a}\right)^2-\frac{4c}{a}}\right] = -\frac{b}{a}$$

На основу табеле 1, (A.26) je

$$x_1x_2 = \frac{c}{a} = N_0M$$
$$x_1+x_2 = -\frac{b}{a} = \frac{k_d}{k_a}+N_0+M \tag{A.27}$$

Коначно решење у коме фигуришу коренови ¥ and , je

$$N_a(t) = \frac{N_0M\left[1-e^{-k_a(¥-\ )t}\right]}{¥-\ \ e^{-k_a(¥-\ )t}} \tag{A.28}$$

На основу (A.27) се може корен приказати и као

$$= \frac{N_0 M}{\frac{1}{2}\left[\frac{k_d}{k_a} + N_0 + M + \sqrt{\left(\frac{k_d}{k_a} + N_0 + M\right)^2 - 4N_0 M}\right]} \qquad \text{(A.29)}$$

Израз (А.29) је погоднији за нумеричка израчунавања.

Б РЕШАВАЊЕ ЛАГЕРГРЕНОВЕ ЈЕДНАЧИНЕ

Лагергренова кинетичка једначина има облик

$$\frac{dN_a}{dt} = k_L\left(N_{a,\infty} - N_a\right) = k_L N_{a,\infty} - k_L N_a\,. \qquad \text{(Б.1)}$$

Ово је нехомогена линеарна диференцијална једначина првог реда, у литератури позната у облику (W. E. Boyce and R. C. Diprima, *Elementary Differential Equations and Boundary Value Problems*, John Wiley& Sons, Incorporated, 2001.) :

$$\frac{dy}{dx} + P(x)y = Q(x)\,. \qquad \text{(Б.2)}$$

Њено опште решење је

$$y = e^{-\int P(x)dx}\int e^{\int P(x)dx} Q(x)\,dx\,. \qquad \text{(Б.3)}$$

Функције P и Q су у Лагергреновој једначини константе: $P = k_L$, $Q = k_L N_{a,ã}$. Експоненцијални члан је

$$e^{-\int k_L dt} = e^{k_L t + c_1} = c_2 e^{k_L t}\,. \qquad \text{(Б.4)}$$

Њиме се помножи полазна диференцијална једначина (узмимо $c_2 = 1$)

$$e^{k_L t}\frac{dN_a}{dt} + e^{k_L t}\left(k_l + k_d\right)N_a = e^{k_L t} k_L N_{a,\infty}\,. \qquad \text{(Б.5)}$$

На левој страни је извод производа функција:

$$\frac{d}{dt}\left[e^{k_L t} N_a\right] = e^{k_L t} k_L N_{a,\infty} \qquad \text{(Б.6)}$$

Обе стране једначине се интеграле по времену

$$\int \frac{d}{dt}\left[e^{k_L t} N_a\right] = \int e^{k_L t} k_L N_{a,\infty} dt \tag{Б.7}$$

Резултат интеграљења је

$$e^{k_L t} N_a = \frac{k_L N_{a,\infty}}{k_L} e^{k_L t} + c_3 \tag{Б.8}$$

Што другачије записано представља решење

$$N_a(t) = N_{a,\infty} + c_3 e^{-k_L t} \tag{Б.9}$$

Вредност константе c_3 се добија из услова $N_a(0) = 0$, па је коначно:

$$\boxed{N_a(t) = N_{a,\infty}\left(1 - e^{-k_L t}\right)} \tag{Б.10}$$

Временом, експоненцијални члан у изразу (Б.10) ишчезава, након чега временски одзив достиже своју равнотежну вредност $N_a(t \to \infty) = N_{a,\infty}$.

У контексту ове дисертације, Лагергренова кинетичка једначина има облик

$$\frac{dN_a}{dt} = k_l\left(M - N_a\right) - k_d N_a = k_l M - \left(k_l + k_d\right) N_a . \tag{Б.11}$$

Ова једначина се може решавати на идентичан начин као и Лагергренова једначина у изворном облику, поступком који је управо изложен, само што сада функције P и Q, поново константе, сада имају другачије вредности. Константа P је у овом случају ($k_l + k_d$), а константа Q је $k_l M$. Добије се решење

$$N_a(t) = \frac{k_l M_a}{k_l + k_d}\left(1 - e^{-\left(k_l + k_d\right)t}\right) \tag{Б.12}$$

Поређењем израза (Б.10) и (Б.12), видимо да је Лагергренова константа једнака збиру константи брзина за адсорпцију и десорпцију, као и да за позитивну вредност збира константи брзина за адсорпцију и десорпцију (што јесте случај у посматраним физичким системима) експоненцијални члан временом ишчезава, те је након успостављања равнотеже, број адсорбованих молекула једнак:

$$\boxed{N_{a,\infty} = \frac{k_l M}{\left(k_l + k_d\right)}} \tag{Б.13}$$

В ЛАПЛАСОВА ТРАНСФОРМАЦИЈА

Дефиниција Лапласове (Laplace) трансформације

Ова трансформација је добила име по Пјеру Симону Лапласу (Pierre Simon Laplace, 1749-1827)

Лапласова трансформација је интегрална трансформација која пресликава оригинал, функцију $f(t)$, дату у временском домену, из временског домена у функцију $F(s)$ у комплексном спектралном домену према следећем изразу

$$F(s) = \mathcal{L}\{f(t)\} = \int_0^{\infty} e^{-st} f(t)\,dt \qquad (s = \sigma + i\omega,\ \sigma > 0,\ t \geq 0)$$

Функција $F(s)$ је "слика" односно Лапласова трансформација "оригинала" $f(t)$. Функција f у временском домену је каузална (није дефинисана за $t < 0$) и интеграбилна на интервалу $[0,+\infty)$. Аргумент функције F је комплексан број.

Трансформација је једнозначна и за сваки пар постоји инверзна трансформација којом се од слике добија оригинал применом комплексног интеграла:

$$\mathcal{L}^{-1}\{F(s)\} = \frac{1}{2\pi i}\int_{\sigma - i\infty}^{\sigma + i\infty} e^{st} F(s)\,ds \qquad \sigma > s_0$$

у складу са правилима комплексне математичке анализе. s_0 је реални део било ког сингуларитета функције $F(s)$. У пракси, међутим, често није неопходно решавати нове интеграле. За многе проблеме у пракси је могуће наћи решење применом особина Лапласове трансформације, факторизацијом израза и коришћењем таблице трансформационих парова.

Лапласова трансформација има широку примену. Користи се за анализирање стационарних линеарних система као на пример: електричних кола, хармонијских осцилатора, оптичких уређаја и механичких система. Има примене у решавању диференцијалних једначина и у теорији вероватноће

Особине

Линеарност

$$\mathcal{L}\left\{\sum_{k=1}^{n} a_k f_k\left(t\right)\right\} = \sum_{k=1}^{n} a_k F_k\left(s\right)$$

Сличност

За $a > 0$, биће $\mathcal{L}\left\{ f\left(at\right)\right\} = \frac{1}{a} F\left(\frac{s}{a}\right)$, при чему важи $\mathcal{L}\left\{ f\left(t\right)\right\} = F\left(s\right)$

Диференцирање оригинала

За $a > 0$ и $\mathcal{L}\left\{ f\left(t\right)\right\} = F\left(s\right)$, биће $\mathcal{L}\left\{ f'\left(t\right)\right\} = sF\left(s\right) - f\left(0\right)$

Диференцирање слике

Ако $\mathcal{L}\left\{ f\left(t\right)\right\} = F\left(s\right)$, онда $\mathcal{L}\left\{ tf\left(t\right)\right\} = -F'\left(s\right)$. Индукцијом се потврђује да важи $\mathcal{L}\left\{ t^n f\left(t\right)\right\} = \left(-1\right)^n F^{\left(n\right)}\left(s\right)$

Теорема померања

$$\mathcal{L}\left\{ e^{s_0 t} f\left(t\right)\right\} = F\left(s - s_0\right)$$

Теорема кашњења

$$\mathcal{L}\left\{ f\left(t - {}^{2}\right)\right\} = -e^{s^{2}} F\left(s\right), \quad {}^{2} \geq 0$$

Лапласова трансформација конволуције функција

$$\mathcal{L}\left\{ f * g\right\} = \mathcal{L}\left\{ f\right\} \mathcal{L}\left\{ g\right\}$$

при чему је конволуција по дефиницији

$$\left(f * g\right)\left(x\right) = \int_{-\infty}^{+\infty} f\left(x - t\right) g\left(t\right) dt = \int_{-\infty}^{+\infty} f\left(t\right) g\left(x - t\right) dt$$

Табела најчешће коришћених Лапласових трансформационих парова

Табела 3 Табела најчешће коришћених Лапласових трансформационих парова

Временски домен $x(t)=\mathcal{L}^{-1}\{X(s)\}$	**Фреквентни домен** $X(s)=\mathcal{L}\{x(t)\}$
идеално кашњење $\delta(t-\tau)$	$e^{-\tau s}$
јединични импулс $\delta(t)$	1
закашњени *n*–ти степен са фреквенцијским померајем $\frac{(t-\tau)^n}{n!}e^{-\alpha(t-\tau)}u(t-\tau)$	$\frac{e^{-\tau s}}{(s+\alpha)^{n+1}}$
n-ти степен (*n* цео број) $\frac{t^n}{n!}u(t)$	$\frac{1}{s^{n+1}}$
q-ти степен (*q* реалан број) $\frac{t^q}{\Gamma(q+1)}u(t)$	$\frac{1}{s^{q+1}}$
Хевисајдова функција $u(t)$	$\frac{1}{s}$
закашњена Хевисајдова функција $u(t-\tau)$	$\frac{e^{-\tau s}}{s}$
нагибна функција $t\cdot u(t)$	$\frac{1}{s^2}$
фреквенцијско померање *n*-тог реда $\frac{t^n}{n!}e^{-\alpha t}u(t)$	$\frac{1}{(s+\alpha)^{n+1}}$
експоненцијално опадање $e^{-\alpha t}u(t)$	$1/(s+\alpha)$
експоненцијално приближавање $\left(1-e^{-\alpha t}\right)u(t)$	$\frac{\alpha}{s(s+\alpha)}$
синусна функција $\sin(\omega t)u(t)$	$\frac{s}{s^2+\omega^2}$

косинусна функција $\sin(\mu t)u(t)$	$\frac{\mu}{s^2+\mu^2}$
хиперболички синус $\sinh(\sim t)u(t)$	$\frac{\sim}{s^2-\sim^2}$
хиперболички косинус $\cosh(\sim t)u(t)$	$\frac{s}{s^2-\sim^2}$
експоненцијално опадајући синус $e^{\sim t}\sin(\mu t)u(t)$	$\frac{\mu}{(s-\sim)^2+\mu^2}$
експоненцијално опадајући косинус $e^{\sim t}\cos(\mu t)u(t)$	$\frac{\mu}{(s-\sim)^2+\mu^2}$
n-ти корен $\sqrt[n]{t}\,u(t)$	$s^{-(n+1)/n}\Gamma\left(1+\frac{1}{n}\right)$
природни логаритам $\ln\left(\frac{t}{t_0}\right)u(t)$	$-\frac{t_0}{s}\left[\ln(t_0 s)+¥\right]$
Беселова (Bessel) функција $J_n(\mu t)u(t)$	$\frac{\mu^n\left(s+\sqrt{s^2+\mu^2}\right)^{-n}}{\sqrt{s^2+\mu^2}}$
модификована Беселова (Bessel) функција прве врсте, реда *n* $I_n(\mu t)u(t)$	$\frac{\mu^n\left(s+\sqrt{s^2-\mu^2}\right)^{-n}}{\sqrt{s^2-\mu^2}}$
Беселова (Bessel) функција друге врсте, нултог реда $Y_0(\sim t)u(t)$	$-\frac{2\sinh^{-1}(s/\sim)^{-n}}{®\sqrt{s^2+\mu^2}}$
функција грешке $erf(t)u(t)$	$\frac{e^{s^2/4}\left(1-erf(s/2)\right)}{s}$

Лапласова трансформација има смисла само за каузалне функције, па су зато све временске финкције у табели помножене са Хевисајдовом (Heaviside) функцијом која је једнака нули пре нултог тренутка, јединици после.

Г Здружена расподела вероватноће за двокомпонентну адсорпцију – провера општег решења

На основу предложеног израза за генеришућу функцију вероватноће у случају стохастичке анализе двокомпонентне адсорпције моделоване линеарним моделом

$$F\left(s_1,s_2,t\right)=\left[1+G_1\left(s_1-1\right)+G_2\left(s_2-1\right)\right]^M=\left[\left(1-G_1-G_2\right)+G_1s_1+G_2s_2\right]^M$$
$$=\sum_{N_{a1}=0}^{M}\sum_{N_{a2}=0}^{M-N_{a1}}\binom{M}{N_{a1},N_{a2}}\left(1-G_1-G_2\right)^{M-N_{a1}-N_{a2}}\left(G_1s_1\right)^{N_{a1}}\left(G_2s_2\right)^{N_{a2}} \qquad ,(\text{Г}.1)$$

произлази израз за здружену расподелу вероватноће

$$P_{N_{a1},N_{a2}}\left(t\right)=\frac{M!}{N_{a1}!N_{a2}!\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right)!}\left(1-G_1-G_2\right)^{M-N_{a1}-N_{a2}}G_1^{N_{a1}}G_2^{N_{a2}}. \qquad (\text{Г}.2)$$

Први извод по времену за здружену расподелу вероватноће је

$$\frac{\mathrm{d}P_{N_{a1},N_{a2}}\left(t\right)}{\mathrm{d}t}=\frac{M!}{N_{a1}!N_{a2}!\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right)!}$$
$$\left\{\left(1-G_1-G_2\right)^{M-N_{a1}-N_{a2}}N_{a1}G_1^{N_{a1}-1}\frac{\mathrm{d}G_1}{\mathrm{d}t}G_2^{N_{a2}}\right.$$
$$+\left(1-G_1-G_2\right)^{M-N_{a1}-N_{a2}}G_1^{N_{a1}}N_{a2}G_2^{N_{a2}-1}\frac{\mathrm{d}G_2}{\mathrm{d}t}$$
$$\left.+G_1^{N_{a1}}G_2^{N_{a2}}\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right)\left(1-G_1-G_2\right)^{M-N_{a1}-N_{a2}-1}\left(-\frac{\mathrm{d}G_1}{\mathrm{d}t}-\frac{\mathrm{d}G_2}{\mathrm{d}t}\right)\right\} \qquad (\text{Г}.3)$$

У изразу за први извод по времену (Г.3) се може уочити здружена вероватноћа из (Г.2).

$$\frac{\mathrm{d}P_{N_{a1},N_{a2}}\left(t\right)}{\mathrm{d}t}=P_{N_{a1},N_{a2}}\left(t\right)\left\{\frac{N_{a1}}{G_1}\frac{\mathrm{d}G_1}{\mathrm{d}t}+\frac{N_{a2}}{G_2}\frac{\mathrm{d}G_2}{\mathrm{d}t}-\frac{\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right)}{\left(1-G_1-G_2\right)}\left(\frac{\mathrm{d}G_1}{\mathrm{d}t}+\frac{\mathrm{d}G_2}{\mathrm{d}t}\right)\right\} (\text{Г}.4)$$

Избећи ћемо гломазне изразе ако и остале здружене вероватноће које ће се појавити у Чепман-Колмогоровој једначини представимо преко ове дате изразом (Г.2).

$$P_{N_{a1}-1,N_{a2}}\left(t\right)=$$
$$\frac{M!}{\left(N_{a1}-1\right)!N_{a2}!\left(M-N_{a1}+1-N_{a2}\right)!}\left(1-G_1-G_2\right)^{M-N_{a1}+1-N_{a2}}G_1^{N_{a1}-1}G_2^{N_{a2}}$$

$$= \frac{N_{a1}\left(1-G_1-G_2\right)}{\left(M-N_{a1}+1-N_{a2}\right)G_1} P_{N_{a1},N_{a2}}\left(t\right) \qquad (Г.5)$$

$$P_{N_{a1},N_{a2}-1}\left(t\right) = \frac{N_{a2}\left(1-G_1-G_2\right)}{\left(M-N_{a1}+1-N_{a2}\right)G_2} P_{N_{a1},N_{a2}}\left(t\right) \qquad (Г.6)$$

$$\begin{aligned} P_{N_{a1+1},N_{a2}}\left(t\right) &= \frac{M!\left(1-G_1-G_2\right)^{M-N_{a1}-1-N_{a2}} G_1^{N_{a1}+1} G_2^{N_{a2}}}{\left(N_{a1}+1\right)! N_{a2}! \left(M-N_{a1}-1-N_{a2}\right)!} \\ &= \frac{G_1\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right)}{\left(1-G_1-G_2\right)\left(N_{a1}+1\right)} P_{N_{a1},N_{a2}}\left(t\right) \end{aligned} \qquad (Г.7)$$

$$P_{N_{a1},N_{a2+1}}\left(t\right) = \frac{G_2\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right)}{\left(1-G_1-G_2\right)\left(N_{a2}+1\right)} P_{N_{a1},N_{a2}}\left(t\right) \qquad (Г.8)$$

Једначина Чепман-Колмогорова за овај случај је

$$\begin{aligned} \frac{dP_{N_{a1},N_{a2}}\left(t\right)}{dt} &= P_{N_{a1}-1,N_{a2}}\left(t\right) k_{l1}\left(M-\left(N_{a1}-1\right)-N_{a2}\right) \\ &+ P_{N_{a1},N_{a2}-1}\left(t\right) k_{l2}\left(M-\left(N_{a1}-1\right)-N_{a2}\right) \\ &+ P_{N_{a1}+1,N_{a2}}\left(t\right) k_{d1}\left(N_{a1}+1\right) + P_{N_{a1},N_{a2}+1}\left(t\right) k_{d2}\left(N_{a2}+1\right) \\ &- P_{N_{a1},N_{a2}}\left(t\right)\left(k_{d1}N_{a1} + k_{l1}\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right) + k_{d2}N_{a2} + k_{l2}\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right)\right) \end{aligned} \qquad (Г.9)$$

Изрази (Г.3)-(Г.8) треба да се уклопе у (Г.9). Проверимо

$$\begin{aligned} & P_{N_{a1},N_{a2}}\left(t\right)\left\{\frac{N_{a1}}{G_1}\frac{\mathrm{d}G_1}{\mathrm{d}t} + \frac{N_{a2}}{G_2}\frac{\mathrm{d}G_2}{\mathrm{d}t} - \frac{\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right)}{\left(1-G_1-G_2\right)}\left(\frac{\mathrm{d}G_1}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}G_2}{\mathrm{d}t}\right)\right\} = \\ & k_{l1}\left(M-\left(N_{a1}-1\right)-N_{a2}\right)\frac{N_{a1}\left(1-G_1-G_2\right)}{\left(M-N_{a1}+1-N_{a2}\right)G_1} P_{N_{a1},N_{a2}}\left(t\right) \\ & + k_{l2}\left(M-N_{a1}-\left(N_{a2}-1\right)\right)\frac{N_{a2}\left(1-G_1-G_2\right)}{\left(M-N_{a1}+1-N_{a2}\right)G_2} P_{N_{a1},N_{a2}}\left(t\right) \\ & + k_{d1}\left(N_{a1}+1\right)\frac{G_1\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right)}{\left(1-G_1-G_2\right)\left(N_{a1}+1\right)} P_{N_{a1},N_{a2}}\left(t\right) \\ & + k_{d2}\left(N_{a2}+1\right)\frac{G_2\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right)}{\left(1-G_1-G_2\right)\left(N_{a2}+1\right)} P_{N_{a1},N_{a2}}\left(t\right) \\ & - \left(k_{d1}N_{a1} + k_{l1}\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right) + k_{d2}N_{a2} + k_{l2}\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right)\right) P_{N_{a1},N_{a2}}\left(t\right) \end{aligned} \qquad (Г.10)$$

Елиминацијом и прегруписавањем чланова у (Г.10) долазимо до:

$$\left\{\left(\frac{N_{a1}}{G_1} - \frac{\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right)}{\left(1-G_1-G_2\right)}\right)\frac{\mathrm{d}G_1}{\mathrm{d}t} + \left(\frac{N_{a2}}{G_2} - \frac{\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right)}{\left(1-G_1-G_2\right)}\right)\frac{\mathrm{d}G_2}{\mathrm{d}t}\right\} =$$

$$k_{l1}\left\{\frac{N_{a1}\left(1-G_1-G_2\right)}{G_1}-\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right)\right\}$$
$$+k_{l2}\left\{\frac{N_{a2}\left(1-G_1-G_2\right)}{G_2}-\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right)\right\}$$
$$+k_{d1}\left\{\frac{G_1\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right)}{\left(1-G_1-G_2\right)}-N_{a1}\right\}+k_{d2}\left\{\frac{G_2\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right)}{\left(1-G_1-G_2\right)}-N_{a2}\right\} \tag{Г.11}$$

(3.11) се може раздвојити на две независне једначине. Прва је

$$\left(\frac{N_{a1}}{G_1}-\frac{\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right)}{\left(1-G_1-G_2\right)}\right)\frac{\mathrm{d}G_1}{\mathrm{d}t}=$$
$$k_{l1}\left(1-G_1-G_2\right)\left\{\frac{N_{a1}}{G_1}-\frac{\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right)}{\left(1-G_1-G_2\right)}\right\}-k_{d1}G_1\left\{\frac{N_{a1}}{G_1}-\frac{\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right)}{\left(1-G_1-G_2\right)}\right\} \tag{Г.12}$$

А друга

$$\left(\frac{N_{a2}}{G_2}-\frac{\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right)}{\left(1-G_1-G_2\right)}\right)\frac{\mathrm{d}G_2}{\mathrm{d}t}=$$
$$k_{l2}\left(1-G_1-G_2\right)\left\{\frac{N_{a2}}{G_2}-\frac{\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right)}{\left(1-G_1-G_2\right)}\right\}-k_{d2}G_2\left\{\frac{N_{a2}}{G_2}-\frac{\left(M-N_{a1}-N_{a2}\right)}{\left(1-G_1-G_2\right)}\right\} \tag{Г.13}$$

(Г.12) и (Г.13) чине следећи систем диференцијалних једначина

$$\frac{\mathrm{d}G_1}{\mathrm{d}t}=k_{l1}\left(1-G_1-G_2\right)-k_{d1}G_1$$
$$\frac{\mathrm{d}G_2}{\mathrm{d}t}=k_{l2}\left(1-G_1-G_2\right)-k_{d2}G_2 \tag{Г.14}$$

Када (Г.14) помножимо са M, добијемо полазни систем диференцијалних једначина којима смо описали процес двокомпонентне монослојне адсорпције:

$$\frac{\mathrm{d}N_{a,i}}{\mathrm{d}t}=k_{l,i}\left(M-\sum_{j=1}^{r}N_{a,j}\right)-k_{d,i}N_{a,i} \qquad i=1,2 \tag{Г.15}$$

Овим смо доказали да нормализована решења детерминистичких диференцијалних једначина којима описујемо двокомпонентну монослојну адсорпцију за коју важи апроксимативни линеарни модел, јесу присутна у изразу за генеришућу функцију вероватноћа. Такође, доказали смо да генеришућа функција вероватноћа дефинисана изразом (Г.1) генерише вероватноће које задовољавају једначину Чепман-Колмогорова за овај случај (двокомпонентна монослојна адсорпција са кинетиком реакције првога реда).

Д Величина молекула и флуктуације адсорпције бинарне смеше гасова

Полазимо од парцијалне диференцијалне једначине по генеришућој функцији вероватноћа

$$\begin{aligned}\frac{dF(s_1,s_2,t)}{dt} &= \underline{M}\left[\underline{k_{l,1}}(s_1-1)+\underline{k_{l,2}}(s_2-1)\right]F(s_1,s_2,t)\\ &+\left[\underline{k_{l,1}}\chi_2 s_1(1-s_1)+\underline{k_{l,2}}\chi_2 s_1(1-s_2)+k_{d1}(1-s_1)\right]\frac{\partial F(s_1,s_2,t)}{\partial s_1} \qquad (Д.1)\\ &+\left[\underline{k_{l,1}}\chi_1 s_2(1-s_1)+\underline{k_{l,2}}\chi_1 s_2(1-s_2)+k_{d2}(1-s_2)\right]\frac{\partial F(s_1,s_2,t)}{\partial s_2}\end{aligned}$$

Посматрајмо најпре једначину која се добије диференцирањем (Д.1) по s_1.

$$\begin{aligned}\frac{d\frac{\partial F(s_1,s_2,t)}{\partial s_1}}{dt} &= \underline{M}\left[\underline{k_{l1}}(s_1-1)+\underline{k_{l2}}(s_2-1)\right]\frac{\partial F(s_1,s_2,t)}{\partial s_1}+\underline{M}\,\underline{k_{l1}}F(s_1,s_2,t)\\ &+\left[\underline{k_{l1}}\chi_2 s_1(1-s_1)+\underline{k_{l2}}\chi_2 s_1(1-s_2)+k_{d1}(1-s_1)\right]\frac{\partial^2 F(s_1,s_2,t)}{\partial s_1^2} \qquad (Д.2)\\ &+\left[\underline{k_{l1}}\chi_2-2\underline{k_{l1}}\chi_2 s_1+\underline{k_{l2}}\chi_2(1-s_2)-k_{d1}\right]\frac{\partial F(s_1,s_2,t)}{\partial s_1}\\ &+\left[\underline{k_{l1}}\chi_1 s_2(1-s_1)+\underline{k_{l2}}\chi_1 s_2(1-s_2)+k_{d2}(1-s_2)\right]\frac{\partial^2 F(s_1,s_2,t)}{\partial s_2\partial s_1}-\underline{k_{l1}}\chi_1 s_2\frac{\partial F(s_1,s_2,t)}{\partial s_2}\end{aligned}$$

Ако сада ставимо да је $s_1 = s_2 = 1$ и применимо дефиницију и особине генеришуће функције добићемо диференцијалну једначину по првом моменту првог гаса у мешавини

$$\begin{aligned}\frac{d\overline{N_{a1}}}{dt} &= 0\cdot\overline{N_{a1}}+\underline{M}\,\underline{k_{l1}}+0\cdot\frac{\partial^2 F(s_1,s_2,t)}{\partial s_1^2}+\left[\underline{k_{l1}}\chi_2-2\underline{k_{l1}}\chi_2-k_{d1}\right]\overline{N_{a1}}+0\cdot\frac{\partial^2 F(s_1,s_2,t)}{\partial s_2\partial s_1}-\underline{k_{l1}}\chi_1\overline{N_{a2}}\\ &= \underline{M}\,\underline{k_{l1}}-\left(\underline{k_{l1}}\chi_2+k_{d1}\right)\overline{N_{a1}}-\underline{k_{l1}}\chi_1\overline{N_{a2}}\end{aligned}$$

(Д.3)

Диференцирајмо сада једначину (Д.1) по s_2:

$$\frac{d\frac{\partial F(s_1,s_2,t)}{\partial s_2}}{dt}=\underline{M}\left[\underline{k_{l1}}(s_1-1)+\underline{k_{l2}}(s_2-1)\right]\frac{\partial F(s_1,s_2,t)}{\partial s_2}+\underline{M}\underline{k_{l2}}F(s_1,s_2,t)$$
$$+\left[\underline{k_{l1}}\chi_2 s_1(1-s_1)+\underline{k_{l2}}\chi_2 s_1(1-s_{a2})+k_{d1}(1-s_1)\right]\frac{\partial^2 F(s_1,s_2,t)}{\partial s_1\partial s_2}-\underline{k_{l2}}\chi_2 s_1\frac{\partial F(s_1,s_2,t)}{\partial s_1}\qquad (Д.4)$$
$$+\left[\underline{k_{l1}}\chi_1 s_2(1-s_1)+\underline{k_{l2}}\chi_1 s_2(1-s_2)+k_{d2}(1-s_2)\right]\frac{\partial^2 F(s_1,s_2,t)}{\partial s_2^2}$$
$$+\left[\underline{k_{l1}}\chi_1(1-s_1)+\underline{k_{l2}}\chi_1-2\underline{k_{l2}}\chi_1 s_2-k_{d2}\right]\frac{\partial F(s_1,s_2,t)}{\partial s_2}$$

Поново сада ставимо да је $s_1 = s_2 = 1$ и применимо дефиницију и особине генеришуће функције. Добићемо још једну диференцијалну једначину

$$\frac{d\overline{N_{a2}}}{dt}=$$
$$0\cdot\overline{N_{a2}}+\underline{M}\underline{k_{l2}}+0\cdot\frac{\partial^2 F(s_1,s_2,t)}{\partial s_1\partial s_2}-\underline{k_{l2}}\chi_2\overline{N_{a1}}+0\cdot\frac{\partial^2 F(s_1,s_2,t)}{\partial s_2^2}+\left[\underline{k_{l2}}\chi_1-2\underline{k_{l2}}\chi_1-k_{d2}\right]\overline{N_{a2}}$$
$$=\underline{M}\underline{k_{l2}}-\underline{k_{l2}}\chi_2\overline{N_{a1}}-\left(\underline{k_{l2}}\chi_1+k_{d2}\right)\overline{N_{a2}}$$

(Д.5)

Једначине (Д.3) и (Д.5) чине систем линеарних диференцијалних једначина првог реда са константним коефицијентима, идентичним коефицијентима система који смо добили приликом решавања детерминистичког случаја. Даље решавање добијеног система једначина

$$\begin{aligned}\frac{d\overline{N_{a1}}}{dt}&=\underline{k_{l1}}\left(\underline{M}-\chi_2\overline{N_{a1}}-\chi_1\overline{N_{a2}}\right)-k_{d1}\overline{N_{a1}}\\ \frac{d\overline{N_{a2}}}{dt}&=\underline{k_{l2}}\left(\underline{M}-\chi_2\overline{N_{a1}}-\chi_1\overline{N_{a2}}\right)-k_{d2}\overline{N_{a2}}\end{aligned}\qquad (Д.6)$$

се одвија на исти начин као и решавање детерминистичким приступом: применимо Лапласову трансформацију, решимо систем обичних алгебарских једначина у комплексном домену и на крају применимо инверзну Лапласову трансформацију да бисмо се вратили у временски домен. Добиће се иста решења.

Ђ Анализа монокомпонентне монослојне адсорпције методом момената

Одређивање првог момента

Парцијалну диференцијалну једначину

$$\frac{\partial F(s,t)}{\partial t} = Mk_l(s-1)F(s,t) + \left(k_d + (k_l - k_d)s - k_l s^2\right)\frac{\partial F(s,t)}{\partial s} \qquad (Ђ.1)$$

не решавамо тражећи генеришућу финкцију вероватноћа него је трансформишемо у облик из кога се може издвојити директно први момент односно средња, очекивана вредност броја адсорбованих честица. Значи диференцираћемо је најпре једном по s:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial F(s,t)}{\partial s}\right) = \frac{\partial}{\partial s}\left(k_d + (k_l - k_d)s - k_l s^2\right)\cdot\frac{\partial F(s,t)}{\partial s} + \left(k_d + (k_l - k_d)s - k_l s^2\right)\frac{\partial^2 F(s,t)}{\partial s^2}$$

$$+k_l M\frac{\partial}{\partial s}(s-1)\cdot F(s,t) + k_l M(s-1)\frac{\partial F(s,t)}{\partial s} \qquad (Ђ.2)$$

Добијену једначину посматрајмо у тачки $s = 1$.

$$\frac{d\overline{N_a}}{dt} = \left((k_l - k_d) - 2k_l\right)\cdot\overline{N_a} + 0\cdot\left.\frac{\partial^2 F(s,t)}{\partial s^2}\right|_{s=1} + k_l M\left.F(s,t)\right|_{s=1} + 0 \qquad (Ђ.3)$$

Вредност генеришуће функције вероватноћа (PGF) у тачки $s = 1$ је 1 јер је она тада једнака суми свих вероватноћа, тако да смо добили обичну диференцијалну једначину по првом моменту:

$$\frac{d\overline{N_a}}{dt} = -(k_l + k_d)\cdot\overline{N_a} + k_l M \qquad (Ђ.4)$$

Добијена линеарна диференцијална једначина првог реда облика

$$y' + p(x)y = q(x) \qquad (Ђ.5)$$

која се решава преко формуле

$$y = e^{-\int p(x)dx}\left(c + \int q(x)e^{\int p(x)dx}dx\right) \qquad (Ђ.6)$$

Функције p и q су константе, ($p = k_a + k_d$, односно $q = k_a \cdot M$) па следи:

$$y = e^{-pt}\left(c + \int qe^{pt}dt\right) = e^{-pt}\left(c + \frac{q}{p}e^{pt}\right) = ce^{-pt} + \frac{q}{p} \qquad (Ђ.7)$$

Вредност константе *c* се налази из почетног услова: у тренутку $t = 0$, по претпоставци нема адсорбованих честица, па је:

$$0 = c + \frac{q}{p} \qquad c = -\frac{q}{p} \qquad y = \frac{q}{p}\left(1 - e^{-pt}\right) \tag{Ђ.8}$$

У нашој нотацији решење је следећег облика

$$\overline{N_a} = \frac{k_l M}{k_l + k_d}\left(1 - e^{-(k_l + k_d)t}\right) \tag{Ђ.9}$$

Аналогно, и дисперзија се у овом случају може добити на два начина: на основу израза за генеришућу функцију вероватноћа и њених

Дисперзија и релативне флуктуације

Дисперзија или варијанса је математичко очекивање одступања случајне променљиве од њене средње вредности. У случају када се адсорпционо-десорпциони процеси могу приказати линеарним моделом као реверзибилна реакција првог реда, а средња вредност и детерминистичко решење се добијају из једначине истог облика, не мора се тражити решење за генеришућу функцију вероватноћа из парцијалне диференцијалне једначине

$$\frac{\partial F(s,t)}{\partial t} = \left(k_d + (k_l - k_d)s - k_l s^2\right)\frac{\partial F(s,t)}{\partial s} + k_l M (s-1) F(s,t) \tag{Ђ.10}$$

Ову једначину два пута је диференцирамо по *s*:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial F(s,t)}{\partial s}\right) =$$
$$\left((k_l - k_d) - 2k_l s\right) \cdot \frac{\partial F(s,t)}{\partial s} + \left(k_d + (k_l - k_d)s - k_l s^2\right)\frac{\partial^2 F(s,t)}{\partial s^2} \tag{Ђ.11}$$
$$+ k_l M \cdot F(s,t) + k_l M (s-1)\frac{\partial F(s,t)}{\partial s}$$

као што је већ добијено током рачунања средње вредности, једначина (Ђ.2)

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial^2 F(s,t)}{\partial s^2}\right) = -2k_l \frac{\partial F(s,t)}{\partial s} + \left((k_l - k_d) - 2k_l s\right) \cdot \frac{\partial^2 F(s,t)}{\partial s^2} +$$
$$+\left((k_l - k_d) - 2k_l s\right)\frac{\partial^2 F(s,t)}{\partial s^2} + \left(k_d + (k_l - k_d)s - k_l s^2\right)\frac{\partial^3 F(s,t)}{\partial s^3}$$

$$+k_l M \frac{\partial F(s,t)}{\partial s} + k_l M \frac{\partial F(s,t)}{\partial s} + k_l M (s-1) \frac{\partial^2 F(s,t)}{\partial s^2} \tag{Ђ.12}$$

Затим овај израз посматрамо за случај када је $s = 1$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial^2 F(s,t)}{\partial s^2}\right)\Bigg|_{s=1} = \\ -2k_l \frac{\partial F(s,t)}{\partial s}\Bigg|_{s=1} - 2(k_l + k_d)\cdot\frac{\partial^2 F(s,t)}{\partial s^2}\Bigg|_{s=1} + 2k_l M \frac{\partial F(s,t)}{\partial s}\Bigg|_{s=1} \tag{Ђ.13}$$

и кончно долазимо до линеарне диференцијалне једначине првог реда истог облика као и приликом тражења временске еволуције средње вредности ($y' + p(x)y = q(x)$),

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial^2 F(s,t)}{\partial s^2}\right)\Bigg|_{s=1} = -2k_l \frac{\partial F(s,t)}{\partial s}\Bigg|_{s=1} - 2(k_l + k_d)\cdot\frac{\partial^2 F(s,t)}{\partial s^2}\Bigg|_{s=1} + 2k_l M \frac{\partial F(s,t)}{\partial s}\Bigg|_{s=1} \tag{Ђ.14}$$

само што у овом случају функција q није константа него зависи од средње вредности (која је први парцијални извод PGF по s у тачки 1) и времена. Ако ставимо

$$k = k_l + k_d \qquad p = 2k \quad q = \frac{2k_l^2 M(M-1)}{k_l + k_d}\left(1 - e^{-kt}\right) \tag{Ђ.15}$$

имаћемо

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F(s,t)}{\partial s^2}\Bigg|_{s=1} &= e^{-pt}\left(c + \int q e^{pt} dt\right) \\ &= e^{-2kt}\left(c + \int \frac{2k_l^2 M(M-1)}{k_l + k_d}\left(1 - e^{-kt}\right) e^{2kt} dt\right) = \\ &= ce^{-2kt} + e^{-2kt}\frac{2k_l^2 M(M-1)}{k_l + k_d}\left(\int e^{2kt} dt - \int e^{kt} dt\right) \\ &= ce^{-2kt} + e^{-2kt}\frac{2k_l^2 M(M-1)}{k_l + k_d}\left(\frac{e^{2kt}}{2k} - \frac{e^{kt}}{k}\right) = \\ &= ce^{-2kt} + \frac{k_l^2 M(M-1)}{(k_l + k_d)^2} - \frac{2k_l^2 M(M-1)}{(k_l + k_d)^2} e^{-kt} \end{aligned} \tag{Ђ.16}$$

Дисперзија се добија према формули

$$D=\left.\frac{\partial^2 F(s,t)}{\partial s^2}\right|_{s=1}+\left.\frac{\partial F(s,t)}{\partial s}\right|_{s=1}-\left(\left.\frac{\partial F(s,t)}{\partial s}\right|_{s=1}\right)^2 \qquad (Ђ.17)$$

На основу изведених парцијалних извода генеришуће функције вероватноћа по s у тачки $s = 1$, имамо

$$D=ce^{-2kt}+\frac{k_l^2M(M-1)}{(k_l+k_d)^2}-\frac{2k_l^2M(M-1)}{(k_l+k_d)^2}e^{-kt}+\frac{k_lM}{k_l+k_d}\left(1-e^{-kt}\right)$$
$$-\left(\left(\frac{k_lM}{k_l+k_d}\right)^2\left(1-2e^{-kt}+e^{-2kt}\right)\right) \qquad (Ђ.18)$$

Када се у добијеном изразу прегрупишу чланови добије се:

$$D=\left(c-\left(\frac{k_lM}{k_l+k_d}\right)^2\right)e^{-2kt}+\frac{k_l^2M(M-1)}{(k_l+k_d)^2}+\frac{k_lM}{k_l+k_d}-\left(\frac{k_lM}{k_l+k_d}\right)^2$$
$$-\left(\frac{2k_l^2M(M-1)}{(k_l+k_d)^2}+\frac{k_lM}{k_l+k_d}-2\left(\frac{k_lM}{k_l+k_d}\right)^2\right)e^{-kt} \qquad (Ђ.19)$$

У почетном тренутку дисперзија је по претпоставци једнака нули

$$c=\left(\frac{k_lM}{k_l+k_d}\right)^2-\frac{k_l^2M(M-1)}{(k_l+k_d)^2}-\frac{k_lM}{k_l+k_d}+\left(\frac{k_lM}{k_l+k_d}\right)^2$$
$$+\left(\frac{2k_l^2M(M-1)}{(k_l+k_d)^2}+\frac{k_lM}{k_l+k_d}-2\left(\frac{k_lM}{k_l+k_d}\right)^2\right) \qquad (Ђ.20)$$

Према томе, константа c мора бити

$$c=\frac{k_l^2M(M-1)}{(k_l+k_d)^2} \qquad (Ђ.21)$$

Сад имамо потпун израз за дисперзију

$$D=\left(\frac{k_l^2M(M-1)}{(k_l+k_d)^2}-\left(\frac{k_lM}{k_l+k_d}\right)^2\right)e^{-2kt}+\frac{k_l^2M(M-1)}{(k_l+k_d)^2}+\frac{k_lM}{k_l+k_d}-\left(\frac{k_lM}{k_l+k_d}\right)^2$$
$$-\left(\frac{2k_l^2M(M-1)}{(k_l+k_d)^2}+\frac{k_lM}{k_l+k_d}-2\left(\frac{k_lM}{k_l+k_d}\right)^2\right)e^{-kt} \qquad (Ђ.22)$$

Овај израз се може поједноставити

$$D = -\frac{k_l^2 M}{\left(k_l + k_d\right)^2} e^{-2kt} - \frac{k_l^2 M}{\left(k_l + k_d\right)^2} + \frac{k_l M}{k_l + k_d}\left(1 - e^{-kt}\right) + 2\frac{k_l^2 M}{\left(k_l + k_d\right)^2} e^{-kt} \qquad (Ђ.23)$$

Даљим груписањем добијамо

$$\begin{aligned} D &= \frac{k_l M}{k_l + k_d}\left(1 - e^{-kt}\right) - \frac{k_l^2 M}{\left(k_l + k_d\right)^2}\left(1 - 2e^{-kt} + e^{-2kt}\right) \\ &= \frac{k_l M}{k_l + k_d}\left(1 - e^{-kt}\right) - \frac{k_l^2 M}{\left(k_l + k_d\right)^2}\left(1 - e^{-kt}\right)^2 \\ &= \frac{k_l M}{k_l + k_d}\left(1 - e^{-kt}\right)\left(1 - \frac{k_l}{k_l + k_d}\left(1 - e^{-kt}\right)\right) \\ &= \frac{k_l M}{\left(k_l + k_d\right)^2}\left(1 - e^{-kt}\right)\left(k_d + k_l e^{-kt}\right) \end{aligned} \qquad (Ђ.24)$$

Релативне флуктуације се добијају по формули

$$\text{¢} = \sqrt{\frac{D\left\{X\left(t\right)\right\}}{E\left\{X\left(t\right)\right\}^2}} = \sqrt{\frac{\frac{k_l M}{\left(\cancel{k_l + k_d}\right)^2}\left(1 - e^{-kt}\right)\left(k_d + k_l e^{-kt}\right)}{\left(\frac{k_l M}{\cancel{k_l + k_d}}\left(1 - e^{-kt}\right)\right)^2}} = \sqrt{\frac{\left[k_d + k_l e^{-kt}\right]}{M k_l\left(1 - e^{-kt}\right)}} \qquad (Ђ.25)$$

На основу изведених релација је могућ увид у флуктуације броја адсорбованих честица од почетног тренутка, током транзијентног периода и након успостављања стационарног стања у случају када је површ адсорбенса окружена честицама једног флуида.

Е Анализа двокомпонентне монослојне адсорпције методом момената

Полазимо од парцијалне диференцијалне једначине по генеришућој функцији вероватноћа. У случају процеса двокомпонентне адсорпције са кинетиком првог реда при коме не долазе до изражаја стерни ефекти, она има следећи облик:

$$\begin{aligned}\frac{dF(s_1,s_2,t)}{dt} &= M\left[k_{l1}(s_1-1)+k_{l2}(s_2-1)\right]F(s_1,s_2,t)\\ &+\left[k_{l1}s_1(1-s_1)+k_{l2}s_1(1-s_{a2})+k_{d1}(1-s_1)\right]\frac{\partial F(s_1,s_2,t)}{\partial s_1}\\ &+\left[k_{l1}s_2(1-s_1)+k_{l2}s_2(1-s_2)+k_{d2}(1-s_2)\right]\frac{\partial F(s_1,s_2,t)}{\partial s_2}\end{aligned} \tag{E.1}$$

Посматрајмо најпре једначину која се добије диференцирањем претходне једначине по s_1.

$$\begin{aligned}\frac{d\dfrac{\partial F(s_1,s_2,t)}{\partial s_1}}{dt} &= M\left[k_{l1}(s_1-1)+k_{l2}(s_2-1)\right]\frac{\partial F(s_1,s_2,t)}{\partial s_1}+Mk_{l1}F(s_1,s_2,t)\\ &+\left[k_{l1}s_1(1-s_1)+k_{l2}s_1(1-s_2)+k_{d1}(1-s_1)\right]\frac{\partial^2 F(s_1,s_2,t)}{\partial s_1^2}\\ &+\left[k_{l1}-2k_{l1}s_1+k_{l2}(1-s_{l2})-k_{d1}\right]\frac{\partial F(s_1,s_2,t)}{\partial s_1}\\ &+\left[k_{l1}s_2(1-s_1)+k_{l2}s_2(1-s_2)+k_{d2}(1-s_2)\right]\frac{\partial^2 F(s_1,s_2,t)}{\partial s_2\partial s_1}-k_{l1}s_2\frac{\partial F(s_1,s_2,t)}{\partial s_2}\end{aligned} \tag{E.2}$$

Ако сада ставимо да је $s_1 = s_2 = 1$ и применимо дефиницију и особине генеришуће функције добићемо

$$\frac{d\overline{N_{a1}}}{dt} =$$

$$0\cdot\overline{N_{a1}} + Mk_{l1} + 0\cdot\frac{\partial^2 F(s_1,s_2,t)}{\partial s_1^2} + \left[k_{l1} - 2k_{l1} - k_{d1}\right]\overline{N_{a1}} + 0\cdot\frac{\partial^2 F(s_1,s_2,t)}{\partial s_2 \partial s_1} - k_{l1}\overline{N_{a2}} \quad \text{(E.3)}$$

$$= Mk_{l1} - \left(k_{l1} + k_{d1}\right)\overline{N_{a1}} - k_{l1}\overline{N_{a2}}$$

Нека сада парцијалну диференцијалну једначину (Ј.1) диференцирамо по s_2:

$$\frac{d\,\dfrac{\partial F(s_1,s_2,t)}{\partial s_2}}{dt} = M\left[k_{l1}(s_1-1) + k_{l2}(s_2-1)\right]\frac{\partial F(s_1,s_2,t)}{\partial s_2} + Mk_{l2}F(s_1,s_2,t)$$

$$+\left[k_{l1}s_1(1-s_1) + k_{l2}s_1(1-s_2) + k_{d1}(1-s_1)\right]\frac{\partial^2 F(s_1,s_2,t)}{\partial s_1 \partial s_2} - k_{l2}s_1\frac{\partial F(s_1,s_2,t)}{\partial s_1} \quad \text{(E.4)}$$

$$+\left[k_{l1}s_2(1-s_1) + k_{l2}s_2(1-s_2) + k_{d2}(1-s_2)\right]\frac{\partial^2 F(s_1,s_2,t)}{\partial s_2^2}$$

$$+\left[k_{l1}(1-s_1) + k_{l2} - 2k_{l2}s_2 - k_{d2}\right]\frac{\partial F(s_1,s_2,t)}{\partial s_2}$$

Поново сада ставимо да је $s_1 = s_2 = 1$ и применимо дефиницију и особине генеришуће функције. Добићемо још једну диференцијалну једначину:

$$\frac{d\overline{N_{a2}}}{dt} =$$

$$0\cdot\overline{N_{a2}} + Mk_{l2} + 0\cdot\frac{\partial^2 F(s_1,s_2,t)}{\partial s_1 \partial s_2} - k_{l2}\overline{N_{a1}} + 0\cdot\frac{\partial^2 F(s_1,s_2,t)}{\partial s_1^2} + \left[k_{l2} - 2k_{l2} - k_{d2}\right]\overline{N_{a2}} \quad \text{(E.5)}$$

$$= Mk_{l2} - k_{l2}\overline{N_{a1}} - \left(k_{l2} + k_{d2}\right)\overline{N_{a2}}$$

Једначине (Е.3) и (Е.5) чине систем линеарних диференцијалних једначина првог реда са константним коефицијентима, идентичним коефицијентима система који смо добили приликом решавања детерминистичког случаја. Даље решавање добијеног система једначина

$$\frac{d\overline{N_{a1}}}{dt} = k_{l1}\left(M - \overline{N_{a1}} - \overline{N_{a2}}\right) - k_{d1}\overline{N_{a1}}$$
$$\frac{d\overline{N_{a_2}}}{dt} = k_{l2}\left(M - \overline{N_{a1}} - \overline{N_{a2}}\right) - k_{d2}\overline{N_{a2}} \qquad \text{(E.6)}$$

се одвија на исти начин као и решавање детерминистичким приступом: применимо Лапласову трансформацију, решимо систем обичних алгебарских једначина у комплексном домену и на крају применимо инверзну Лапласову трансформацију да бисмо се вратили у временски домен. Добиће се иста решења као и детерминистичка.

Биографија аутора

Олга Јакшић (девојачко Башовић) је рођена 19. децембра 1968. године у Београду. Након основне школе завршила је математичку гимназију „Вељко Влаховић“ у Београду. Електротехнички факултет у Београду је уписала школске 1987/1988, а дипломирала школске 1992/1993. године. Дипломски рад под називом „Испитивање особина статистички синхронизабилних кодова“ је одбранила на Електротехничком факултету у Београду 1993. године. Магистарски рад под називом „Шум у микроелектромеханичким системима“ је одбранила на Електротехничком факултету у Београду 2005. године.

Od 1. јуна 1993. до 1. februaра 2006. године је била запослена у Центру за микроелектронске технологије и монокристале Института за хемију, технологију и металургију у Београду.

Просветним радом се бавила од 1. фебруара 2006. до 1. септембра 2011. године у Електротехничкој школи „Никола Тесла“ у Панчеву.

Научно-истраживачким радом као званичном професијом се поново бави од 1. септембра 2011. године у Центру за микроелектронске технологије и монокристале Института за хемију, технологију и металургију у Београду. Ангажована је на пројекту технолошког развоја који финансира Министарство просвете, науке и технолошког развоја републике Србије (назив пројекта: "Микро, нано-системи и сензори за примену у електропривреди, процесној индустрији и заштити животне средине", број пројекта TP32008) у оквиру кога проучава моделе адсорпционо-десорпционих процеса и шум у микро и нано (електро) механичким системима.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а ___Олга М. Јакшић
број индекса ________________

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом
"Адсорпционо-десорпциони процеси на површини плазмонских сензора"

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 21.03.2014. год

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора _ Олга М. Јакшић _

Број индекса ____

Студијски програм ____

Наслов рада "Адсорпционо-десорпциони процеси на површини плазмонских сензора"

Ментор др Љиљана Колар-Анић, редовни професор и др Жељко Чупић, научни саветник

Потписани/а _ Олга М. Јакшић _________

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду.**

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 21.03.2014. год

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

"Адсорпционо-десорпциони процеси на површини плазмонских сензора"

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 21.03.2014. год

Олга Јакшић

1. Ауторство - Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.