

УДК 519.6:539.2

ПАРАМЕТРИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ МОДЕЛИ ТЕРМОДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА МЕТОДОМ СОПРЯЖЕННЫХ УРАВНЕНИЙ

Ю. В. Заика, Е. К. Костикова*

*Институт прикладных математических исследований КарНЦ РАН,
ФИЦ «Карельский научный центр РАН» (ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск,
Республика Карелия, Россия, 185910), *kostikova@krc.karelia.ru*

Представлен метод параметрической идентификации модели термодесорбции водорода из конструкционных материалов на основе помехоустойчивых интегральных операторов обработки измерений и теории сопряженных задач математической физики. Особенность модели заключается в том, что производная по времени входит не только в уравнение диффузии, но и в нелинейные граничные условия. В простейшем случае при преобразовании к эквивалентному интегро-дифференциальному уравнению это приводит к появлению производных дробного порядка. В общей терминологии теории динамических систем это содержательный пример системы с памятью. В физических терминах: поверхностная и объемная концентрации «помнят» свою предысторию.

Ключевые слова: термодесорбция водорода; нелинейные краевые задачи; динамические граничные условия; сопряженные уравнения

Для цитирования: Заика Ю. В., Костикова Е. К. Параметрическая идентификация модели термодесорбции водорода методом сопряженных уравнений // Труды Карельского научного центра РАН. 2026. № 6. С. 32–46. doi: 10.17076/mat2381

Финансирование. Финансовое обеспечение исследований осуществлялось из средств федерального бюджета на выполнение государственного задания КарНЦ РАН (Институт прикладных математических исследований КарНЦ РАН).

Yu. V. Zaika, E. K. Kostikova*. PARAMETRIC IDENTIFICATION OF A HYDROGEN THERMAL DESORPTION MODEL BY THE CONJUGATE EQUATIONS METHOD

*Institute of Applied Mathematical Research, Karelian Research Centre, Russian Academy of Sciences (11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia, Russia), *kostikova@krc.karelia.ru*

The paper presents a method for parametric identification of a model of hydrogen thermal desorption from structural materials based on noise-resistant integral measurement processing operators and the theory of conjugate problems of mathematical physics. The special feature of the model is that the time derivative is included not only in the diffusion equation, but also in the nonlinear

boundary conditions. In the simplest case, when transformed into an equivalent integro-differential equation, this leads to the emergence of fractional derivatives. In the general terminology of the dynamical systems theory, this is a meaningful example of a memory system. In physical terms: concentrations on the surface and in the bulk ‘remember’ their previous history.

Key words: hydrogen thermal desorption; nonlinear boundary value problems; dynamic boundary conditions; conjugate equations

For citation: Zaika Yu. V., Kostikova E. K. Parametric identification of hydrogen thermal desorption model by the conjugate equations method. *Trudy Karelskogo nauchnogo tsentra RAN = Transactions of the Karelian Research Centre RAS*. 2026. No. 6. P. 32–46. doi: 10.17076/mat2381

Funding. The studies were funded from the federal budget through state assignment to the Karelian Research Centre RAS (Institute of Applied Mathematical Research, Karelian Research Centre RAS).

ВВЕДЕНИЕ

Вычислительное материаловедение играет всевозрастающую роль в разработке технологий водородной энергетики, а в отдаленной перспективе и термоядерной (в частности, реализуется проект ITER). Одним из эффективных методов исследования взаимодействия конструкционных материалов с изотопами водорода является термодесорбционная спектроскопия (ТДС). Образец (рассматриваем тонкую пластину из материала с металлическими свойствами), предварительно насыщенный растворенным водородом, медленно нагревается в вакуумной камере. С помощью масс-спектрометра регистрируется поток дегазации. Анализ подлечит ТДС-спектр – зависимость плотности десорбционного потока от текущей температуры. Но эксперименты по водородопроницаемости проводятся на тонких мембранах, а выводы необходимо обобщать на «стенки защитных конструкций». Помимо численных методов решения соответствующих краевых задач, необходимы помехоустойчивые алгоритмы решения обратных задач параметрической идентификации по текущим экспериментальным данным. Методики оценки диффузионных параметров хорошо разработаны. Гораздо труднее оценить поверхностные параметры, которые зависят и от конкретных условий эксплуатации материала.

В основе данной работы – экспериментальные результаты и теоретические исследования, изложенные в монографиях [1, 2, 5–8].

МОДЕЛЬ ТДС-ДЕГАЗАЦИИ И СОПРЯЖЕННЫЕ УРАВНЕНИЯ

Рассмотрим два варианта модели термодесорбции из образца конструкционного матери-

ала (с металлическими свойствами) в форме пластины, которая предварительно насыщена растворенным атомарным водородом. Модель с *поверхностной десорбцией* (ПД):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - a_1(t)c + a_2(t)z,$$

$$(t, x) \in Q_* = (0, t_*) \times (0, \ell),$$

$$\frac{\partial z}{\partial t} = a_1(t)c - a_2(t)z, \quad a_1(0)\bar{c} = a_2(0)\bar{z},$$

$$c(0, x) = \bar{c}, \quad z(0, x) = \bar{z},$$

$$c(t, x) = c(t, \ell - x), \quad c_{0,\ell}(t) = g(t)q(t),$$

$$\frac{dq}{dt} = \mu s(t)p(t) - J(t) + D(t) \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0},$$

$$J(t) = b(t)q^2(t), \quad t \in [0, t_*].$$

Здесь $c(t, x)$ – концентрация растворенного атомарного водорода, $c_{0,\ell} = c|_{x=0,\ell}$; z – концентрация захваченных в дефекты (ловушки) атомов H; a_1 и a_2 – коэффициенты поглощения и выделения водорода ловушками; J – моделируемая плотность десорбционного потока водорода (в молекулярной форме) с поверхности. Для упрощения обозначений в зависимости от контекста записываем, например, $D(T)$ или $D(t)$, подразумевая $T = T(t)$. Для определенности считаем зависимость от температуры аррениусовской, включая формально коэффициент быстрого растворения g (но без ограничения знака «энергии активации» E_g). При необходимости можно учесть слабую зависимость газокинетического коэффициента $\mu(T) \propto 1/\sqrt{T}$, «включая» ее в $s(T)$. Если молекулу H_2 («налетающую» на поверхность частицу) рассматривать как пару атомов H, то для единообразия подсчета в атомах лучше написать $2s$ вместо s . Тогда s будет безразмерным параметром (доля адсорби-

ровавшихся атомов). Но для задачи оценивания значений (s или $2s$) это непринципиально.

Измеряемое давление $p(t)$ связано с плотностью десорбционного потока $J(t)$ интегральным уравнением первого рода (с параметрами конкретной вакуумной установки). Полагаем, что вспомогательная задача $p \mapsto J$ решена предварительно и входными данными для обратной задачи являются функции $p(t)$, $J(t)$.

Отличие модели с *объемной десорбцией* (ОД) в граничном условии:

$$\mu s(t)p(t) - J(t) = -D(t)c_x(t, 0), \quad J(t) = b(t)c_0^2(t).$$

Таким образом, в выкладках для ПД-задачи следует формально полагать $g = 1$, $\dot{q} = 0$ и заменять концентрацию $q(t)$ на $c_0(t) = c_\ell(t)$. Коэффициенты десорбции (эффективной рекомбинации) в обоих случаях обозначаем b .

До начала ТДС-эксперимента пластину насыщают водородом при постоянной температуре $\bar{T}$ и постоянном достаточно высоком давлении $\bar{p}$. После окончания переходных процессов получаем соотношения

$$\mu s \bar{p} = b \bar{q}^2, \quad g \bar{q} = \bar{c}, \quad a_1 \bar{c} = a_2 \bar{z} \quad (T = \bar{T}),$$

где $\bar{c}$, $\bar{z}$ – установившиеся концентрации диффундирующего (атомарного) и захваченного ловушками водорода. Константы $\bar{c}$, $\bar{z}$ априори неизвестны. После быстрого охлаждения образца (отключения тока нагрева) и откачки газа из камеры происходит повторный нагрев пластины по монотонному (обычно линейному) закону $T(t) \in [T^-, T^+]$. Время окончания эксперимента t_* определяется практически полной дегазацией: $J(t) \approx 0$, $t \geq t_*$.

Одним из эффективных подходов к решению обратных задач математической физики является метод сопряженных уравнений. Адаптируем общую схему метода к рассматриваемому классу задач параметрической идентификации. Пусть заданы уравнение $c_t = \mathcal{A}c$ в области $Q_* = (0, t_*) \times (0, \ell)$ и краевые условия, где $\mathcal{A}$ – интегро-дифференциальный оператор. Считаем $\mathcal{A}$ линейным, а граничные условия в общем случае нелинейны. Используя интегрирование по частям, для произвольной гладкой функции $\psi(t, x)$ получим

$$\begin{aligned} 0 &= \int_0^{t_*} \int_0^\ell \psi(t, x) [c_t - \mathcal{A}c] dx dt \\ &= \int_0^{t_*} \int_0^\ell c(t, x) [\psi_t - \mathcal{A}^* \psi] dx dt + f. \end{aligned}$$

Слагаемое f содержит величины, связанные с краевыми условиями. Если фиксировать решение $\psi(t, x)$ сопряженного уравнения $\psi_t =$

$\mathcal{A}^* \psi$, то получим соотношение $f = 0$, содержащее искомые параметры и экспериментальные данные. Для сопряженного уравнения не фиксируются краевые условия. Выбирая различные «простые» решения $\psi = \psi_i(t, x)$ из бесконечного их числа, получаем систему уравнений $f_i = 0$ для оценивания $D, \dots, s$.

Уравнения для оценки параметров

Вначале приведем выкладки для общего случая. Когда дефектами можно пренебречь ($a_i = 0$) и ставится задача оценки основных параметров $\{D, b, g, s\}$, выражения упрощаются. Проинтегрируем явно линейное уравнение для $z(t, x)$ и подставим полученное выражение в уравнение диффузии. Используя интегрирование по частям, для достаточно гладкой функции $\psi(t, x)$ получим

$$\begin{aligned} 0 &= \int_0^{t_*} \int_0^\ell \psi(t, x) \\ &\times \left[\frac{\partial c}{\partial t} - D(t) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + a_1(t)c(t, x) - \dots \right] dx dt = \dots \\ &= -\bar{z} \int_0^{t_*} \left[\int_0^\ell \psi(t, x) dx \right] a_2(t) \exp \left\{ -\int_0^t a_2 ds \right\} dt \\ &- \int_0^{t_*} \int_0^\ell c(t, x) \left[\frac{\partial \psi}{\partial t} + D(t) \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - a_1(t)\psi(t, x) \right. \\ &+ a_1(t) \int_t^{t_*} a_2(\tau) \exp \left\{ \int_\tau^t a_2(s) ds \right\} \psi(\tau, x) d\tau \left. \right] dx dt \\ &+ \int_0^{t_*} [\psi(t, 0) + \psi(t, \ell)] D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} dt \\ &+ \int_0^{t_*} c_0(t) D \frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_0^\ell dt - \bar{c} \int_0^\ell \psi(0, x) dx. \quad (1) \end{aligned}$$

С целью исключения двойного интеграла подчиним функцию $\psi(t, x)$ сопряженному линейному однородному уравнению

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial t} &= -D \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + a_1 \psi \\ &- a_1 \int_t^{t_*} a_2(\tau) \exp \left\{ \int_\tau^t a_2 ds \right\} \psi(\tau, x) d\tau. \quad (2) \end{aligned}$$

Подставим в соотношение (1) с учетом уравнения (2) выражение концентрации $c_0(t)$ через плотность десорбции $J = b[c_0/g]^2$ и выражение плотности диффузионного потока $Dc_x(t, 0)$ из граничного условия:

$$\begin{aligned} &- \bar{z} \int_0^{t_*} \langle \dots \rangle dt - \bar{c} \int_0^\ell \psi(0, x) dx \\ &+ \int_0^{t_*} g \sqrt{b^{-1} J D} \frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_0^\ell dt + \int_0^{t_*} \{ \dot{q} - \mu s p + b q^2 \} \\ &\times [\psi(t, \ell) + \psi(t, 0)] dt = 0 \Rightarrow -\bar{z} \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\bar{c} \dots + \int_0^{t_*} \dots dt + q(t)[\psi(t, \ell) + \psi(t, 0)]|_0^{t_*} \\
& + \int_0^{t_*} \{J - \mu sp\}[\psi(t, \ell) + \psi(t, 0)] dt \\
& - \int_0^{t_*} q(t)[\dot{\psi}(t, \ell) + \dot{\psi}(t, 0)] dt = 0.
\end{aligned}$$

Поверхностная концентрация $q(t)$ исключается в силу

$$bq^2 = J, \quad g(T_0)q(0) = \bar{c}, \quad T_0 \equiv T(0), \quad q(t_*) = 0.$$

Кроме того, следует подставить $\bar{c}$, $\bar{z}$ с учетом начального насыщения:

$$b\bar{c}^2 g^{-2} = \mu s \bar{p} \mapsto \bar{c}, \quad a_2 \bar{z} = a_1 \bar{c} \mapsto \bar{z} \quad (T = \bar{T}).$$

Несмотря на внешнюю громоздкость, имеем существенное преимущество перед исходной системой дифференциальных связей. После выбора «пробных» $\psi(t, x)$ и подстановки

$$D(t) = D_0 u^{E_D}, \dots, \quad s(t) = s_0 u^{E_s},$$

$u(t) \equiv \exp\{-1/[RT(t)]\}$, получаем уравнения вида

$$f(D_0, E_D, \dots, s_0, E_s) = 0.$$

Давление $p(t)$ и плотность десорбции $J(t)$, определяемые по результатам измерений, входят под знаком интеграла, что важно с вычислительной точки зрения. Варьируя условия насыщения $\bar{p}$, $\bar{T}$, «управление» $u(t)$ (т. е. температуру $T(t)$ на отрезке времени $[0, t_*]$) и выбирая различные решения $\psi(t, x)$ линейного сопряженного уравнения (2) без краевых условий, получаем необходимое количество уравнений для оценивания параметров $D_0, \dots, E_s$.

Выбор сопряженных функций

1. Положим $\psi(t, x) = \beta(t)x$. Подставляя в сопряженное уравнение (2), получим

$$\begin{aligned}
\dot{\beta}(t) &= a_1(t)\beta(t) \\
& - a_1(t) \int_t^{t_*} a_2(\tau) \exp\left\{\int_\tau^t a_2(s) ds\right\} \beta(\tau) d\tau.
\end{aligned}$$

Обозначая $\gamma(t) = -\int_t^{t_*} \langle \dots \rangle d\tau$, перейдем к линейной системе

$$\begin{aligned}
\dot{\beta}(t) &= a_1(t)[\beta(t) + \gamma(t)], \\
\dot{\gamma}(t) &= a_2(t)[\beta(t) + \gamma(t)], \quad \gamma(t_*) = 0.
\end{aligned}$$

Отсюда определяем функцию $\beta(t)$:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}(\beta + \gamma) &= [a_1 + a_2](\beta + \gamma), \quad \dot{\beta} = a_1[\beta + \gamma], \\
\beta(t) + \gamma(t) &= \beta(t_*) \exp\left\{-\int_t^{t_*} (a_1 + a_2) ds\right\}, \\
\beta(t) &= \beta(t_*) \left[1 - \int_t^{t_*} a_1(\tau) \right. \\
& \quad \left. \times \exp\left\{-\int_\tau^{t_*} [a_1(s) + a_2(s)] ds\right\} d\tau\right].
\end{aligned}$$

С учетом однородности по $\psi(t, x)$ примем нормировку $\beta(t_*) = 1$. Далее нетрудно конкретизировать уравнение $f(D_0, \dots, E_s) = 0$ (запись $f(x)|_a^b$ означает разность $f(b) - f(a)$).

Фактически в уравнении отсутствуют диффузионные параметры D_0 , E_D при таком выборе функции ψ . Коэффициент диффузии $D(T)$ может быть известен из независимых экспериментов, когда условия таковы, что диффузия фактически является единственным лимитирующим фактором. При $T(t) = T_e = \text{const}$ (если после вакуумирования осуществить скачкообразный повторный нагрев до температуры экстракции T_e) соотношения упрощаются. Например, для $T_e = \bar{T}$ получаем

$$\begin{aligned}
\beta(t) &= [a_1 + a_2]^{-1} \left[a_2 + a_1 \right. \\
& \quad \left. \times \exp\{(a_1 + a_2)(t - t_*)\} \right], \quad a_i = a_i(\bar{T}), \\
f &\equiv \sqrt{\mu s \bar{p}} g b^{-1/2} \left\{ [\ell g + 2][2g]^{-1} \beta(0) \right. \\
& \quad \left. + \ell a_1 [2(a_1 + a_2)]^{-1} [1 - \exp\{-(a_1 + a_2)t_*\}] \right\} \\
& \quad + \int_0^{t_*} \left\{ (\mu sp - J)\beta + \sqrt{b^{-1}J} \dot{\beta} \right\} dt = 0.
\end{aligned}$$

Скачкообразный нагрев чреват возникновением существенного градиента температуры в образце и необходимостью коррекции диффузионного уравнения. Целесообразно модифицировать эксперимент: после насыщения образца водородом следует, не изменяя температуру $\bar{T}$, сбросить давление с помощью дополнительной вакуумируемой емкости. При необходимости температуры насыщения и дегазации могут быть различными, изменения в выкладках не принципиальны. Нестационарный эксперимент с медленным нагревом более информативен.

2. Рассмотрим вариант $\psi(t, x) = \beta(t) \sin \sigma x$ ($\beta(t) \cos \sigma x$):

$$\dot{\beta}(t) = [D(t)\sigma^2 + a_1(t)]\beta(t) - a_1(t) \int_t^{t_*} a_2(\tau) \exp \left\{ \int_\tau^t a_2(s) ds \right\} \beta(\tau) d\tau.$$

Определив $\gamma(t) = -\int_t^{t_*} \langle \dots \rangle d\tau$, преобразуем уравнение в систему

$$\dot{\beta} = [D\sigma^2 + a_1]\beta + a_1\gamma, \quad \dot{\gamma} = a_2[\beta + \gamma], \quad \gamma(t_*) = 0.$$

Если дегазацию проводить при постоянной температуре $T(t) = \bar{T}$, то можно выписать явные аналитические выражения. Характеристический полином системы при $D = D(\bar{T})$, $a_i = a_i(\bar{T})$ равен $\lambda^2 - (a_1 + a_2 + D\sigma^2)\lambda + D\sigma^2 a_2$. Дискриминант $(a_1 + a_2 + D\sigma^2)^2 - 4D\sigma^2 a_2 = 4a_1 a_2 + (a_1 - a_2 + D\sigma^2)^2$ положителен, имеется два различных положительных корня:

$$2\lambda_{1,2} = a_1 + a_2 + D\sigma^2 \mp [4a_1 a_2 + (a_1 - a_2 + D\sigma^2)^2]^{1/2}.$$

Следовательно, с точностью до множителя

$$\beta(t) = (\lambda_2 - \lambda_1)^{-1} \left[(a_2 - \lambda_1) \exp\{\lambda_1(t - t_*)\} - (a_2 - \lambda_2) \exp\{\lambda_2(t - t_*)\} \right].$$

Параметр σ можно брать равным $m\pi/(2\ell)$.

3. Аналогично для $\psi = \beta(t) \exp \sigma x$ и варианта $T(t) = \bar{T}$. Функция $\beta(t)$ определяется теми же формулами с заменой D на $-D$.

Итак, способами 1–3 можно получить любое количество уравнений $f = 0$, варьируя σ . Это количество можно «удвоить», рассматривая отрезок $[0, \ell_0]$, $\ell_0 = \ell/2$, и граничное условие $c_x(t, \ell_0) = 0$ в силу симметрии концентрации в пластине. Типовые выкладки не приводим. Отметим лишь, что появится произведение $\psi_x(t, \ell_0)c(t, \ell_0)$, в котором о концентрации $c(t, \ell_0)$ информации нет. Это влечет дополнительное ограничение $\psi_x(t, \ell_0) = 0$.

Интеграл от функции $\psi(t_*, x)c(t_*, x)$ полагался равным нулю в силу $c(t, x) \rightarrow 0$ с ростом времени t . Тем самым неявно речь шла только о тех решениях сопряженного уравнения, которые, если и растут с увеличением времени, то относительно медленно. Иначе следует аппроксимировать распределение $c(t_*, x)$.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ БЕЗ УЧЕТА ДЕФЕКТОВ

Будем считать обратимый захват и ресорбцию второстепенными факторами ($a_i \approx 0$, $\mu sr \approx 0$). Параметры a_i можно оценить после

того, как найдено удовлетворительное согласие с экспериментом выбором D , g , b , s .

В ОД-модели граничное условие $Dc_x(t, 0) = bc_0^2(t)$ в пределе ($t \rightarrow +0$) формально противоречит равномерному начальному распределению $c(0, x) = \varphi(x) = \bar{c}$, $x \in [0, \ell]$. На самом деле в процессе вакуумирования перед ТДС-дегазацией функция $\varphi(x)$ успевает немного «прогнуться». В алгоритмах идентификации $\varphi(x)$ будет использоваться только интегрально (в соответствии с обобщенным решением), искажением можно пренебречь.

Объемная десорбция

Граничные условия $Dc_x|_{0,\ell} = \pm bc_{0,\ell}^2$ нелинейны. Но по постановке обратной задачи функция $J(t) = bc_{0,\ell}^2$ известна. Поэтому формально можем рассмотреть линейную краевую задачу II рода, заменив $bc_{0,\ell}^2$ на плотность десорбции $J(t)$. Сделаем замену времени $t' = \int_0^t D(s) ds$ и после преобразований оставим прежнее обозначение t :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} = \tilde{J}(t), \quad \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{\ell} = -\tilde{J}(t),$$

$$\tilde{J}(t) = D^{-1}(t)J(t), \quad J(t) = b(t)c_0^2(t) = b(t)c_\ell^2(t).$$

Можно было бы сразу перейти к безразмерному показателю времени диффузии t'/ℓ^2 и нормировкам x/ℓ , $c/\bar{c}$, но в дальнейших выкладках это не является принципиальным.

По постановке ТДС-эксперимента в режиме «быстрое охлаждение – медленный нагрев» имеем $J(0) \approx 0$ ($J(0) \ll J_{\max}$). Решение краевой задачи представимо в форме

$$c(t, x) = \bar{c} - \int_0^t \tilde{J}(\tau) \{G(x, t; 0, \tau) + G(x, t; \ell, \tau)\} d\tau,$$

$$G(x, t; y, \tau) = \frac{1}{\ell} + \frac{2}{\ell} \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{n^2 \pi^2}{\ell^2} (\tau - t) \right\} \cos \frac{n\pi x}{\ell} \cos \frac{n\pi y}{\ell},$$

где G – функция Грина. Представление $c_0(t)$:

$$c_0(t) = \bar{c} - \int_0^t \tilde{J}(\tau) K(t - \tau) d\tau, \\ K(s) = \frac{2}{\ell} \left[1 + 2 \sum_{n=2m}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{n^2 \pi^2}{\ell^2} s \right\} \right].$$

В исходном времени аргумент $t - \tau$ заменится интегралом $\int_\tau^t D(s) ds$, а вместо $\tilde{J}(\tau)$ будет $J(\tau)$. Выражение $c_0(t)$ следует подставить в равенство $J(t) = b(t)c_0^2(t)$ ($\sqrt{J} = c_0\sqrt{b}$). Функция $J(t)$ известна, поэтому получаем семейство уравнений для оценки параметров:

$$\Phi(t; D_0, E_D, b_0, E_b) = 0, \quad t \in [t_1, t_2] \subset (0, t_*).$$

Та же зависимость с учетом $c_x(t, \ell_0) = 0$ получается для $[0, \ell_0]$ ($\ell_0 = \ell/2$ – центр симметрии). Имеется в виду «эквивалентная» задача

$$c_t = Dc_{xx}, \quad x \in (0, \ell_0), \quad c(0, x) = \varphi(x) = \bar{c}, \\ Dc_x(t, 0) = bc_0^2, \quad c_x(t, \ell_0) = 0.$$

Формально можно считать, что обратная задача параметрической идентификации существенно упрощена: осталось подобрать константы в явной формуле. Но D входит в выражение под символами интеграла и ряда, что делает этот этап нетривиальным. Ограничиваясь частичной суммой ряда, можно вычислять интегралы типа свертки

$$J_n(t) = \int_0^t J(\tau) \exp\left\{-\frac{n^2\pi^2}{\ell^2} \int_\tau^t D(s) ds\right\} d\tau = O(n^{-2})$$

($n = 2m, m \in \mathbb{N}$) как решения линейных задач

$$\dot{J}_n(t) = -\frac{n^2\pi^2}{\ell^2} D(t) J_n(t) + J(t), \quad J_n(0) = 0.$$

При численной реализации уравнения следует нормировать на $J_{\max}$. Чтобы не оперировать частичной суммой с большим числом слагаемых, для малых s целесообразно использовать другое представление ряда:

$$1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp\{-n^2\pi^2\theta\} = \frac{1}{\sqrt{\pi\theta}} \sum_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{n^2}{\theta}\right\}, \\ \theta = \frac{4}{\ell^2} \int_\tau^t D(\xi) d\xi.$$

Если равновесная концентрация $\bar{c}$ известна, а поток регистрируется в относительных единицах ($J(t)/J_{\max}$), то плотность термодесорбции $J_{\max}$ находится из материального баланса:

$$\bar{c}\ell = 2 \int_0^{t_*} J(\tau) d\tau \Rightarrow 2 \int_0^{t_*} J(\tau) J_{\max}^{-1} d\tau = \bar{c}\ell J_{\max}^{-1}.$$

Определение коэффициента десорбции

Рассмотренное выше параметрическое тождество $\Phi(t; D_0, E_D, b_0, E_b) \equiv 0$ позволяет составлять любое количество уравнений $f(D_0, E_D, b_0, E_b) = 0$. Оценка значений D_0, E_D, b_0, E_b по одной экспериментальной кривой возможна, но требует решения системы уравнений численными методами. Поставим цель: ценою дополнительной экспериментальной информации свести вычисления к минимуму. Это повысит и точность оценивания.

Будем исходить из того, что техника определения равновесных концентраций в диапазоне $\bar{c} = \bar{c}(\bar{p}, T) \propto \sqrt{\bar{p}}$ (закон Сивертса) отработана. Коэффициент диффузии при фиксированной температуре достаточно надежно определяется методом проницаемости, когда за счет большого перепада давлений на входной и выходной сторонах мембраны при относительно высоких температурах и не слишком малых ℓ достигается диффузионный режим проницаемости. По времени запаздывания t_0 (точка пересечения с осью t асимптоты графика количества N , проникшего сквозь мембрану) находят $D = \ell^2/(6t_0)$. При этом не обязательно достижение входной концентрации $c_0 \approx \bar{c}$ – главное, чтобы переходные процессы на входе относительно быстро приводили к установлению $c_0(t) \approx c_0 = \text{const}, t > \varepsilon$ ($\varepsilon \ll t_*$). Неявно предполагается, что этот начальный всплеск $c_0(t)$ существенно не изменит начальное распределение $\varphi(x) = 0$ (хотя в модели входной поток $-Dc_x(t, 0)$ формально не ограничен). Варьирование температуры образца позволяет оценить D_0, E_D .

Гораздо сложнее определять параметры поверхностных процессов, поскольку SLR (surface limited regime) характерен для невысоких температур и давлений. При этом градиент концентрации мал, модель упрощается (в классе ОДУ), но падает точность измерений. Самое интересное (окрестность пика потока) происходит на этапе активного «соизмеримого» взаимодействия диффузии и десорбции. Чтобы повысить точность оценивания и упростить математическое обеспечение, считаем, что помимо ТДС-кривой $J(t)$ известны равновесная концентрация $\bar{c}$ (при заданных условиях насыщения $\bar{p}, \bar{T}$) и температурная зависимость $D = D(T)$ (в аррениусовском случае D_0, E_D). Необязательно, что это потребует дополнительных экспериментов. Параметры поверхностных процессов существенно зависят от внешних условий: окислы, примеси, шероховатость... В этом одна из причин разброса оценок. Объемные же параметры $\bar{c}, D$ «старого» материала известны и отражены в справочной литературе. Изменение свойств поверхности может быть и целенаправленным: например, напыление защитного (микро)слоя.

По заданному закону нагрева $T = T(t)$ определим функции

$$\alpha(t) = \exp\left\{\frac{\pi^2}{\ell^2} \int_0^t D(T(s)) ds\right\},$$

$$J_n(t) = \alpha^{-n^2}(t) \int_0^t J(\tau) \alpha^{n^2}(\tau) d\tau, \quad n = 2m.$$

При достаточном количестве J_n

$$c_0(t) \approx \bar{c} - 2\ell^{-1}S(t) - 4\ell^{-1}\{J_2(t) + \dots + J_{2k}(t)\},$$

$$S(t) \equiv \int_0^t J(\tau) d\tau.$$

Алгоритм идентификации модели сводится к подбору b_0 , E_b из условия $J(t) = b_0 \exp\{-E_b/[RT]\}c_0^2(t)$, $t \in [t_1, t_2]$. Ориентируясь на значения E_b в несколько десятков кДж, представим экспоненту в форме $u^\nu(t)$, $u(t) = \exp\{-10^4/[RT(t)]\}$ ($E_b = 10\nu$ кДж). После логарифмирования приходим к линейному по $\ln b_0$ и ν соотношению:

$$\Lambda(t) \equiv \ln \{J(t)c_0^{-2}(t)\}$$

$$= \ln b_0 + \nu \ln u(t) = \ln b_0 - \nu 10^4[RT(t)]^{-1}.$$

На плоскости $\{T^{-1}, \Lambda\}$ имеем отрезок прямой, по пересечениям которой с осями координат находим значения $\ln b_0$, ν (b_0 , E_b).

Сопряженные уравнения

Подробнее остановимся на эксперименте, когда можно считать $\varphi(x) \approx \bar{c}$, $J(0) \approx 0$ ($J(0) \ll J_{\max}$): насыщение, быстрое охлаждение, вакуумирование, медленный нагрев. Обычно $T(t) = T_0 + vt$ ($T(t_m) = T_{\max} \Rightarrow v = 0$, $t \geq t_m$). В интегральном измерении несущественно рассогласование при $t \rightarrow +0$ равномерного насыщения с граничным условием $Dc_x(t, 0) = b(t)c_0^2(t)$ ($J = bc_0^2$).

Соотношение вида (1), получаемое преобразованием по частям двойного интеграла от $\psi[c_t - Dc_{xx}]$, после подстановки решения уравнения $\psi_t = -D(t)\psi_{xx}$ упрощается:

$$0 = -\bar{c} \int_0^\ell \psi(0, x) dx + \int_0^{t_*} c_0 D \frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_0 dt$$

$$+ \int_0^{t_*} [\psi(t, 0) + \psi(t, \ell)] D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_0 dt.$$

Подразумеваем $(\psi c)|_{t_*} \approx 0$, т. е. «пробная» функция ψ если и растет, то значительно медленнее, чем убывает концентрация на этапе остаточной дегазации. Варианты $\psi = 1$, $\psi = x$ дают материальный баланс. Для $\psi(t, x) = \beta(t) \exp \sigma x$ с учетом $J = bc_0^2$ получаем

$$X[1 + \exp \sigma \ell] + Y\sigma[\exp \sigma \ell - 1] = \frac{\bar{c}}{\sigma}[\exp \sigma \ell - 1],$$

$$\beta(t) = \exp \left\{ -\sigma^2 \int_0^t D d\tau \right\}, \quad \bar{c}\ell = 2 \int_0^{t_*} J(\tau) d\tau,$$

$$X \equiv \int_0^{t_*} \beta J dt, \quad Y \equiv \int_0^{t_*} \beta D \sqrt{b^{-1}} J dt.$$

Параметр σ варьируем по порядку $\sigma \ell \sim 1$. Это касается как функции $\exp\{\sigma x\}$, так и $\beta(t)$. В случае $\sigma = 1/\ell$ в аргументе экспоненты $\beta(t)$ – безразмерное характеристическое «время диффузии». Замена σ на $-\sigma$ не меняет функцию $\beta(t)$, значения X, Y и уравнение с точностью до множителя. При предельном переходе $\sigma \rightarrow 0$ получаем $\psi = 1$.

Аналогично получаем линейные по X, Y уравнения для $\psi = \beta(t) \sin \sigma x$ ($\cos$),

$$\beta(t) = \exp \left\{ \sigma^2 \int_0^t D(\tau) d\tau \right\}.$$

Здесь уже функция $\beta(t)$ растет, поэтому следует проанализировать условие равенства нулю интеграла от $\psi(t_*, x)c(t_*, x)$ по $x \in [0, \ell]$. В силу симметричности $c(t, x)$ относительно $x = \ell_0 \equiv \ell/2$ этого можно добиться, например, выбором $\sigma \ell = 2\pi$ (для $\sin$) и $\sigma \ell = \pi$ (для $\cos$). Но при этом уравнения вырождаются. По сходным мотивам не рассматриваем краевую задачу на отрезке $[0, \ell_0]$ с условием симметрии $c_x(t, \ell_0) = 0$ и ограничение $\psi_x(t, \ell_0) = 0$. Следует воспользоваться приближением распределения $c(t_*, x)$, например, параболическим по x выражением $\tilde{c}(t_*, x) = \tilde{c}(t_*, x; D, b)$ (см. далее).

Подытожим вышеизложенное схемой оценки коэффициентов модели $D(T)$, $b(T)$, $s(T)$ (D_0 , E_D , b_0 , E_b , s_0 , E_s). Как минимум нужно два эксперимента с различными температурами насыщения $\bar{T}$, чтобы при известном коэффициенте десорбции $b(T)$ из соотношений

$$\bar{c}\ell = 2 \int_0^{t_*} J(\tau) d\tau, \quad \mu s \bar{p} = b \bar{c}^2 \quad (T = \bar{T})$$

определялись параметры s_0 и E_s . Желательно варьировать давление $\bar{p}$, чтобы значение $\bar{c}$ существенно изменилось, и скорость нагрева v . Для оценки величин D_0 , E_D , b_0 , E_b берем по два уравнения ($\sigma = \sigma_1, \sigma_2$) вида

$$f \equiv \frac{\sigma \varkappa}{\bar{c}} X + \frac{\sigma^2}{\bar{c}} Y - 1 = 0,$$

$$\varkappa = \frac{\exp \sigma \ell + 1}{\exp \sigma \ell - 1} \quad (\psi = \beta(t) \exp \sigma x).$$

Заметим, что функция $\beta(t)$ зависит только от D_0 , E_D , σ . Параметрами эксперимента являются $\bar{p}$, $\bar{T}$, v , T_0 , $T_{\max}$, а значения σ задаются численно. Во избежание плохой обусловленности системы можно добавить семейство уравнений $f'_\sigma = 0$. Производные выражений X, Y по переменной σ вычисляются под знаком интеграла. Из-за большого разброса по-

рядков величин перейдем к комплексам переменных и параметров, например:

$$\begin{aligned}\hat{f} &\equiv \sigma \ell \varkappa \hat{X} + \hat{Y} - 1 = 0, \\ \hat{X} &= \frac{1}{t_*} \int_0^{t_*} \hat{J}(t) \beta(t) dt, \quad \hat{Y} = \frac{1}{t_*} \int_0^{t_*} \beta \hat{D} \sqrt{\hat{b}^{-1}} \hat{J} dt, \\ \hat{J} &= \frac{J t_*}{\bar{c} \ell}, \quad \hat{b} = \frac{b \bar{c} t_*}{\ell}, \quad \hat{D} = D \sigma^2 t_*, \quad \sigma \ell \sim 1.\end{aligned}$$

Далее можно следовать МНК:

$$F(D_0, E_D, b_0, E_b) = \sum \alpha_i \hat{f}_i^2 \rightarrow \min, \quad \alpha_i > 0.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Тестирование «ступенчатой» схемы идентификации проводилось в следующей последовательности. Сначала численно моделировалась плотность десорбции [4] и коэффициенты модели «забывались». Вычисления контролировались материальным балансом:

$$\begin{aligned}&\int_0^\ell [\varphi(x) + \psi(x)] dx \\ &= \int_0^\ell [c(t, x) + z(t, x)] dx + 2 \int_0^t J(\tau) d\tau, \quad J = b c_{0,\ell}^2.\end{aligned}$$

Оценка поверхностных параметров (десорбции и растворения)

Рассмотрим модель ТДС-дегазации пластины с поверхностной десорбцией:

$$\begin{aligned}\frac{\partial c}{\partial t} &= D(T) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad t \in (0, t_*), \quad x \in (0, \ell), \\ c(0, x) &= \bar{c}(x), \quad x \in [0, \ell], \\ c_{0,\ell}(t) &= g(T) q_{0,\ell}(t), \quad c_x(t, \ell) = -c_x(t, 0), \\ \dot{q}_0(t) &= -b(T) q_0^2(t) + D(T) c_x(t, 0), \\ \dot{q}_\ell(t) &= -b(T) q_\ell^2(t) - D(T) c_x(t, \ell), \\ D(T) &= D_0 \exp\{-E_D/[RT]\}, \\ b(T) &= b_0 \exp\{-E_b/[RT]\}, \quad g = \text{const}, \\ T(t) &= T_0 + vt, \quad c_0(t) = g q_{0,\ell}(t) = c_\ell(t), \\ J(t) &= b(T) q_0^2(t) = b(T) q_\ell^2(t), \quad J(t_*) \approx 0.\end{aligned}$$

Здесь остановимся на решении обратной задачи идентификации трех поверхностных параметров по одной кривой ТДС-дегазации.

Напомним, что используя интегрирование по частям, для гладкой функции $\psi(t, x)$

$$\begin{aligned}0 &= \int_0^{t_*} \int_0^\ell \psi(t, x) [c_t - \mathcal{A}c] dx dt \\ &= \int_0^{t_*} \int_0^\ell c(t, x) [\psi_t - \mathcal{A}^* \psi] dx dt + f.\end{aligned}$$

Слагаемое f содержит величины, связанные с краевыми условиями. Если фиксировать решение $\psi(t, x)$ сопряженного уравнения $\psi_t = \mathcal{A}^* \psi$, то получим соотношение $f = 0$, содержащее искомые параметры и экспериментальные данные. Выбирая различные «простые» решения $\psi = \psi_i(t, x)$ из бесконечного их числа, получаем систему для оценивания параметров. На решениях уравнения $\psi_t = -D\psi_{xx}$

$$\begin{aligned}0 &= \int_0^\ell \psi(t_*, x) c(t_*, x) dx \\ &- \bar{c} \int_0^\ell \psi(0, x) dx + \int_0^{t_*} c_0 D \frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_{x=0}^\ell dt \\ &+ \int_0^{t_*} (\dot{q} + J) [\psi(t, 0) + \psi(t, \ell)] dt. \quad (3)\end{aligned}$$

Выберем $\psi(t, x) = \beta(t) \exp \sigma x$, $\beta(t) = \exp\{-\sigma^2 \int_0^t D(\tau) d\tau\}$. Тогда первым слагаемым можно пренебречь в силу $\psi \rightarrow 0$, $c \rightarrow 0$ с ростом t . Слагаемое, содержащее $\dot{q}$, следует проинтегрировать по частям с учетом $\dot{\beta} = -D\sigma^2 \beta$. Начальная концентрация $\bar{c} = g\bar{q}$ ($q(0) = \bar{q}$) находится с точностью до неизвестного пока параметра $z = g\ell_0$ из баланса

$$\bar{c}\ell + 2\bar{q} = \frac{\bar{c}\ell}{z} [z+1] = 2 \int_0^{t_*} J(\tau) d\tau \equiv 2S_*, \quad 2\ell_0 = \ell.$$

После технических преобразований соотношение (3) примет вид

$$\begin{aligned}f &\equiv \sigma \ell_0 \varkappa \int_0^{t_*} \beta J dt - S_* \frac{\sigma \ell_0 \varkappa + z}{1+z} \\ &+ \frac{\sigma \ell_0 \varkappa + z}{\sqrt{b_0}} \sigma^2 \int_0^{t_*} \beta D \sqrt{J} \left(\exp \left\{ \frac{1}{2RT} \right\} \right)^{E_b} dt = 0,\end{aligned}$$

$\varkappa \equiv \coth \sigma \ell_0$. Уравнение $f = 0$ нормируем величиной $J_{\max} t_*$:

$$\frac{\bar{X}(\sigma)}{1 + \chi(\sigma \ell_0) z} + \frac{Y(E_b, \sigma)}{\sqrt{b_0}} - \frac{\bar{S}_*}{z+1} = 0,$$

$$\bar{X}(\sigma) \equiv \frac{1}{t_*} \int_0^{t_*} \frac{J(t)}{J_{\max}} \beta(t; \sigma, D) dt,$$

$$Y(E_b, \sigma) \equiv \frac{\sigma^2}{t_*} \int_0^{t_*} D(t) \beta(t; \sigma, D) \frac{\sqrt{J(t)}}{\sqrt{J_{\max}}} u^{E_b} dt,$$

$$\sqrt{b_0} = \sqrt{b_0} \sqrt{J_{\max} t_*}, \quad \chi(\sigma \ell_0) \equiv \frac{\tanh \sigma \ell_0}{\sigma \ell_0},$$

$$\bar{S}_* \equiv \frac{1}{t_*} \int_0^{t_*} \frac{J(t)}{J_{\max}} dt, \quad u = \exp \{1/(2RT)\}.$$

Введенные обозначения безразмерные. Уравнение линейное по переменной $1/\sqrt{b_0}$:

$$\frac{1}{\sqrt{b_0}} = \left(\frac{\bar{S}_*}{z+1} - \frac{\bar{X}(\sigma)}{\chi(\sigma\ell_0)z+1} \right) Y^{-1}(E_b, \sigma).$$

Выбирая значения σ_1 и σ_2 , выражаем $1/\sqrt{b_0}$ из одного уравнения и подставляем во второе:

$$\frac{1 - X(\sigma_1) \left[1 + \frac{1 - \chi_1}{z^{-1} + \chi_1} \right]}{Y(E_b, \sigma_1)} - \frac{1 - X(\sigma_2) \left[1 + \frac{1 - \chi_2}{z^{-1} + \chi_2} \right]}{Y(E_b, \sigma_2)} = F(\sigma_1, z, E_b) - F(\sigma_2, z, E_b),$$

$X(\sigma) = \bar{X}(\sigma)\bar{S}_*^{-1}$, $\chi_i \equiv \chi(\sigma_i\ell_0)$. Информация $J(t)$ (плотность десорбции) входит только под знаками интегралов, что обеспечивает помехоустойчивость. С учетом погрешностей измерений задача решается численно в заданном диапазоне $z \in [z^-, z^+]$, $E_b \in [E_b^-, E_b^+]$ (априорные оценки по порядкам величин):

$$\mathcal{G}(\sigma_1, \sigma_2; z, E_b) = (F(\sigma_1, z, E_b) - F(\sigma_2, z, E_b))^2 \rightarrow \min.$$

При известном E_b параметр z находится как больший положительный корень уравнения:

$$Az^2 + Bz + C = 0, \quad (4)$$

$$A = Y(\sigma_2)\chi_2 B_1 - Y(\sigma_1)\chi_1 B_2,$$

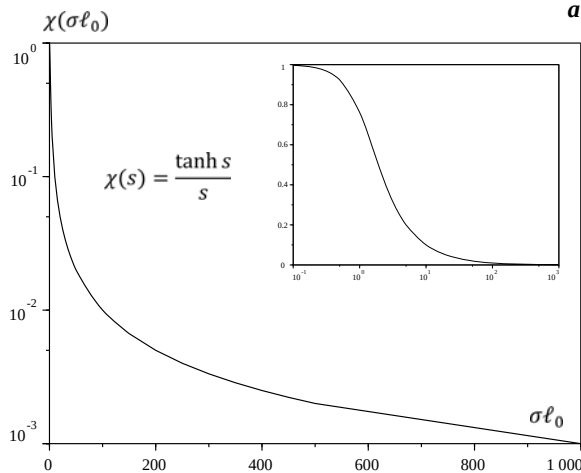
$$B = Y(\sigma_2)[\chi_2 A_1 + B_1] - Y(\sigma_1)[\chi_1 A_2 + B_2],$$

$$C = Y(\sigma_2)A_1 - Y(\sigma_1)A_2,$$

$$A_1 = 1 - X(\sigma_1), \quad A_2 = 1 - X(\sigma_2),$$

$$B_1 = \chi_1 - X(\sigma_1), \quad B_2 = \chi_2 - X(\sigma_2).$$

Далее по одному из уравнений (или как среднее арифметическое по двум) вычисляется b_0 :



$$b_0^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{J_{\max}}} \cdot \frac{Y(E_b, \sigma) [\bar{S}_* t_*]^{-1}}{\frac{1}{z+1} - \frac{X(\sigma)}{\chi(\sigma\ell_0)z+1}}. \quad (5)$$

Используя нормированные уравнения, восстанавливаем E_b и z . Для вычисления предэкспоненциального множителя десорбции требуется знать $J_{\max}$ в физических единицах.

Для проверки работоспособности алгоритма идентификация параметров проводилась с обработкой численных спектров. Задача этого тестирования – дать рекомендации по выбору параметров (σ) сопряженных функций.

Рис. 1 иллюстрирует чувствительность к изменению безразмерных параметров $\sigma\ell_0$, z соотношений, входящих в уравнение для оценки поверхностных параметров материала. На рис. 1 (a) показана зависимость $\chi(\sigma\ell_0)$, по горизонтальной оси варьируется $\sigma\ell_0$, масштаб линейный, по вертикальной оси отмечены значения χ , масштаб логарифмический. На врезке в рис. 1 (a) показан тот же график, диапазоны по осям неизменны, но по горизонтальной оси масштаб логарифмический, а по вертикальной – линейный. На рис. 1 (b) показано, как влияют параметры $\sigma\ell_0$, z на значение выражения в скобках [...]. В последующих иллюстрациях эта скобка будет фигурировать как множитель, поэтому, выбирая σ_1 и σ_2 , ориентируемся на диапазон, в котором [...] > 1, но не слишком велико. Необходимо указать диапазон изменений параметров сопряженных функций: как именно следует варьировать σ (или безразмерные величины $\sigma\ell_0$). Отметим, что графики на рис. 1 не имеют привязки к конкретному ТДС-спектру/материалу. Представлена качественная зависимость для широкого диапазона значений $\sigma\ell_0$, z .

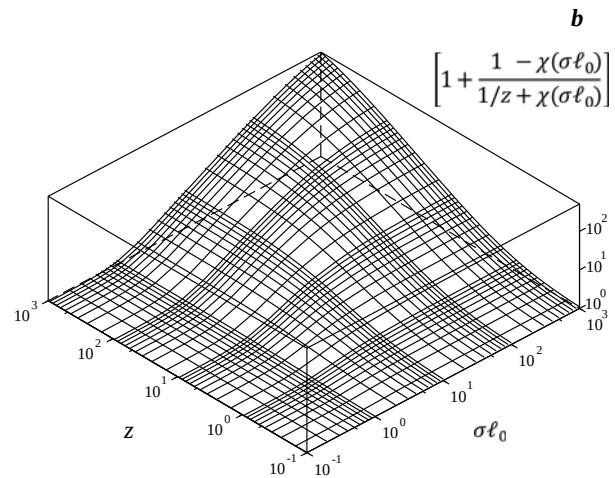


Рис. 1. Выбор параметров сопряженных функций, влияние $(\sigma\ell_0)$, z
Fig. 1. Selection of conjugate functions parameters, effects of $(\sigma\ell_0)$, z

Для тестирования методов численного моделирования ТДС-спектра и последующей параметрической идентификации поверхностных параметров опирались на данные по никелю [5]. В расчетах использовались следующие значения параметров: $\ell = 0,1$ см; $[E] = \text{kJ/mol}$; $\dot{T} = 0,1$ К/с; $b_0 = 1,53 \cdot 10^{-14}$ см²/с; $E_b = 43,2$; $D_0 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ см²/с; $E_D = 40$; $g_0 = 100$ см⁻¹; $E_g = 0$; $T_0 = 300$ К; $\bar{c} = 10^{18}$ ат.Н/см³. Фиксируем шаг по времени 1 с; по пространственной переменной используем сетку из 500 точек с равным шагом по толщине пластины; время эксперимента – 8000 с. На рис. 2 (b) справа представлен полученный численный (модель-

ный) спектр, кривая обозначена J_{calc} и отмечена жирной линией на графике. Использование разностной схемы при моделировании десорбции на указанной сетке привело к рассогласованию материального баланса на уровне 0,152 %. Кроме того, выполнялась идентификация поверхностных параметров по зашумленному спектру, см. рис. 2 (a) слева (кривая J_{noisy}) – на спектр добавлен шум, не превосходящий 20 % от текущей плотности десорбционного потока; сглаженному зашумленному спектру, см. рис. 2 (b) (кривая J_{smooth} , отмечена тонкой линией на графике) – это спектр J_{noisy} после сглаживания помех. Сглаживание кривой выполнялось по 9 точкам [3].

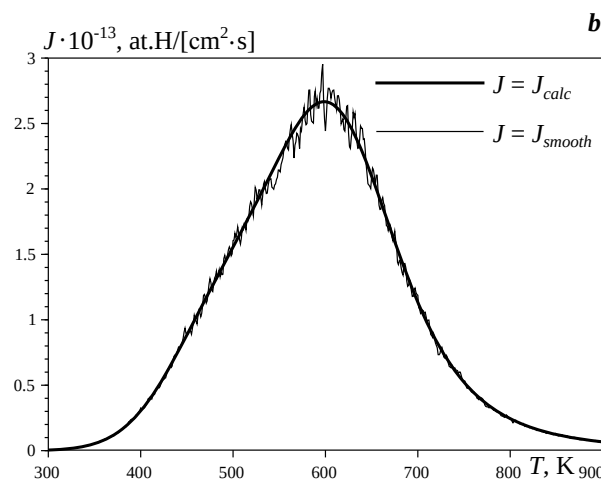
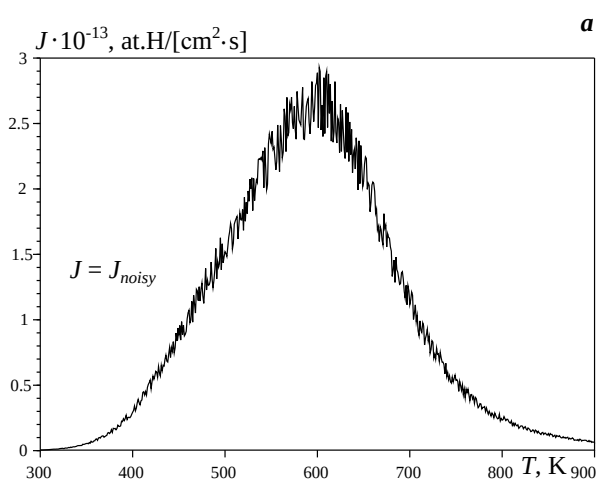


Рис. 2. Численные ТДС-спектры
Fig. 2. Numerical TDS spectra

На рис. 3 (b–d) показаны графики сопряженных функций вида $\psi = \beta(\sigma, t) \exp \sigma x$ ($\beta(\sigma, t) = \exp\{-\sigma^2 \int_0^t D(\tau) d\tau\}$) при фиксированных σ . Пространственная координата представлена на графиках в нормированном виде x/ℓ . Исходная краевая диффузионная задача ТДС-дегазации пластины по постановке симметрична относительно $x = \ell_0 = \ell/2$. В сопряженных функциях симметрии нет. По времени также представлена зависимость в безразмерных единицах – долях от общего времени эксперимента t_* . На рис. 3 (b–d) видно, что с ростом значения σ область значений сопряженных функций становится шире. На рис. 3 (a) показаны графики соответствующих поверхностей $\beta(\sigma, t)$, представленный диапазон значений σ достаточно широкий и содержит значения, указанные на рис. 3 (b–d).

На рис. 4 показаны линии уровня по трем значениям (1 %, 10 %, 20 %) для относительных погрешностей оценок E_b и z . Варьируются σ_1 и σ_2 . По осям отмечены σ и безразмерные величины $(\sigma \ell_0)$. На координатной плоскости параметры σ_1 и σ_2 взяты с одинаковым шагом, но со сдвигом, т. е. $\sigma_1 \neq \sigma_2$. На графиках уровни зафиксированы, ориентируясь на примерные уровни экспериментальных погрешностей. В предлагаемом вычислительном алгоритме потребуется использовать пару фиксированных значений σ_1, σ_2 (или $\sigma_1 \ell_0, \sigma_2 \ell_0$). На рисунках видно, что выбирать их можно из широкого диапазона в 2–3 порядка, что позволяет оценить поверхностные параметры с относительными погрешностями, которые не превосходят типичных экспериментальных погрешностей измерений.

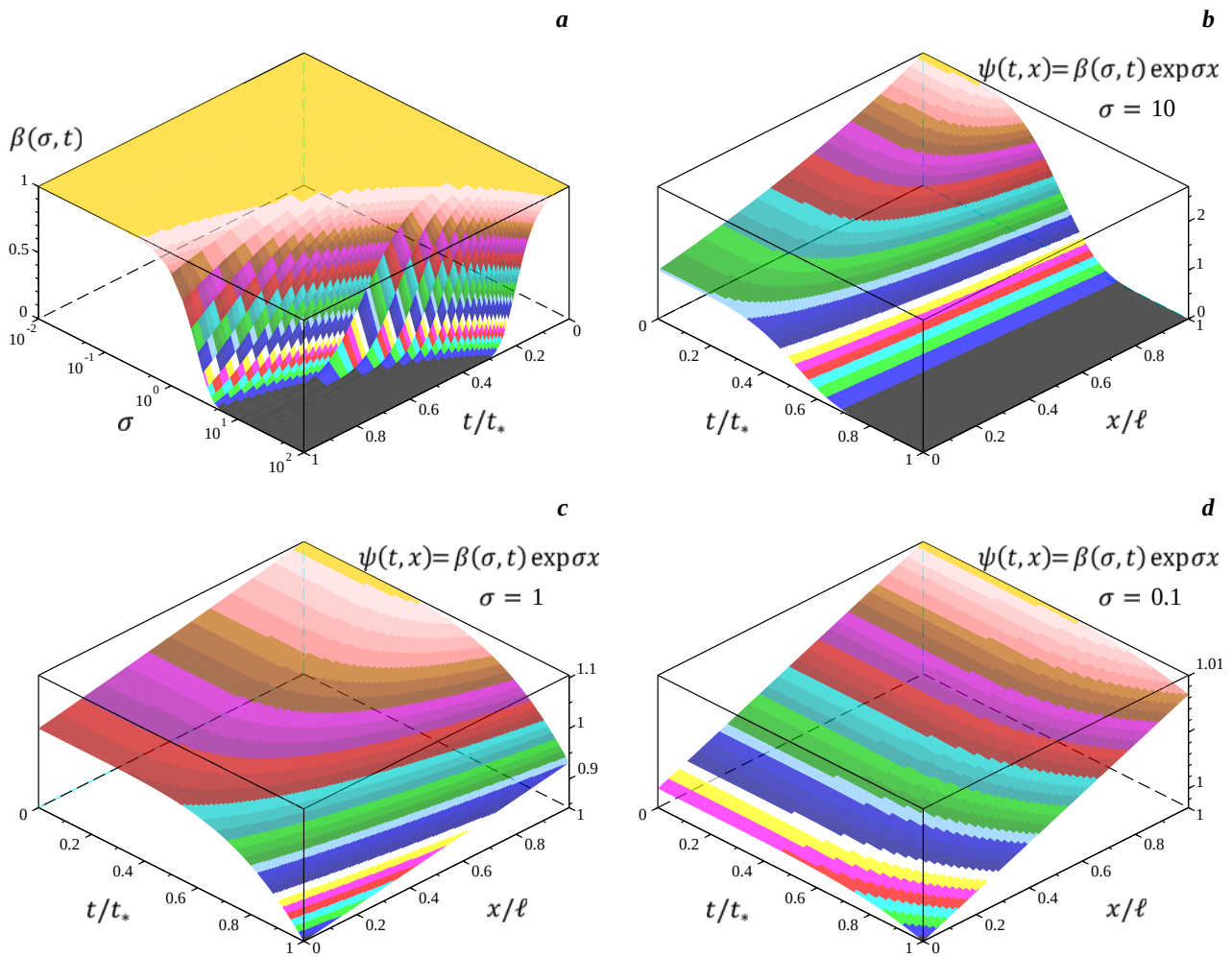


Рис. 3. Сопряженные функции, влияние параметров
Fig. 3. Conjugate functions, parameter effects

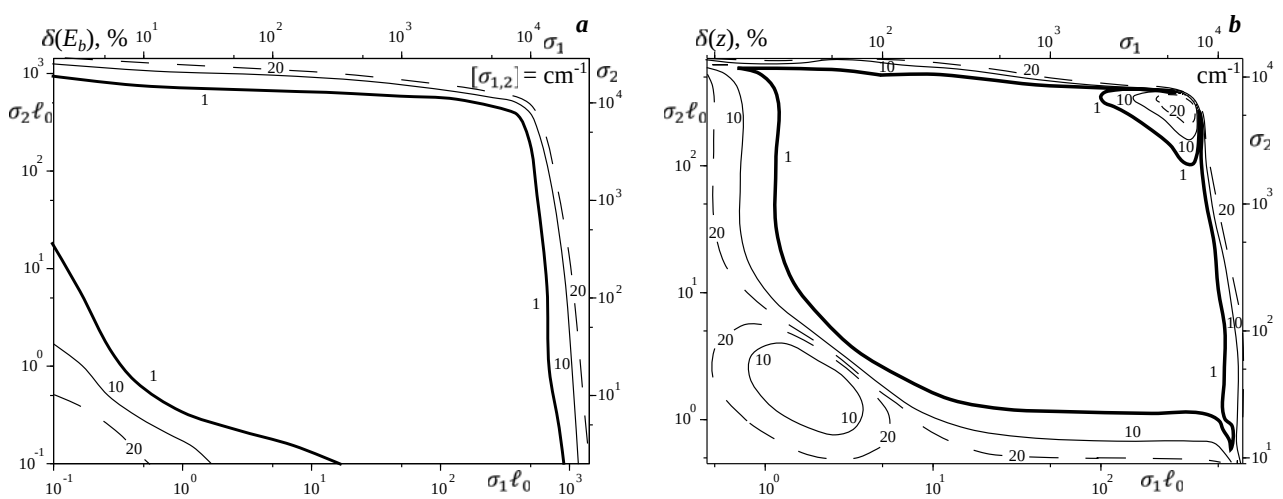
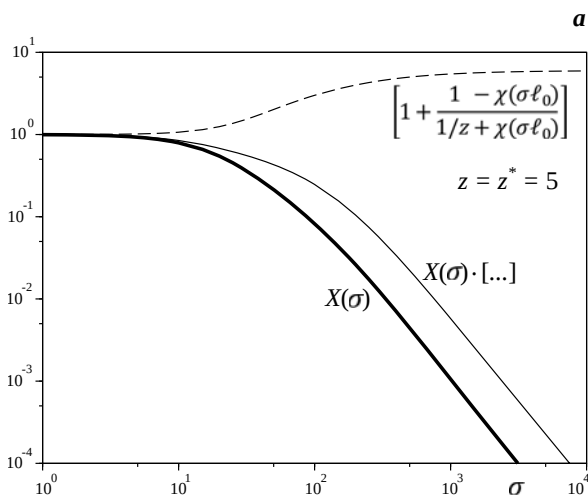


Рис. 4. Линии уровня. Погрешности оценок E_b, z [%]. Влияние σ_1, σ_2 ($\sigma_1\ell_0, \sigma_2\ell_0$)
Fig. 4. Level lines. Estimation errors of E_b, z [%]. Effects of σ_1, σ_2 ($\sigma_1\ell_0, \sigma_2\ell_0$)

Рис. 5 иллюстрирует влияние параметров на значения безразмерных комплексов X (рис. 5, *a*) и Y (рис. 5, *b*). На рисунке слева видно, что при малых значениях $\sigma : 10^0 - 10^1$ значения функции X и множителя [...] при X изменяются несущественно и сравнимы с 1.



На рисунке справа представлен график поверхности Y . Разброс значений по варьируемым параметрам весьма широкий и охватывает характерный диапазон значений E_b энергий активации поверхностной десорбции водорода для различных конструкционных материалов.

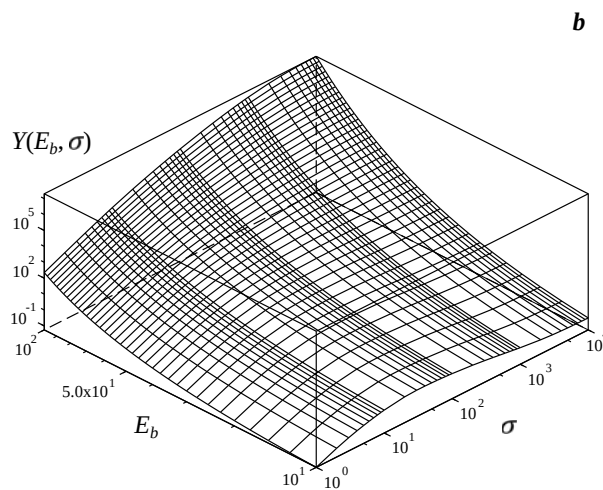


Рис. 5. Безразмерные комплексы X , Y . Влияние параметров
Fig. 5. Dimensionless complexes X , Y . Parameter effects

На рис. 6 (*a*, *b*) представлены графики задействованных в оценочных уравнениях безразмерных комплексов X и Y в симметричной форме, варьируются параметры сопряженных функций σ_1, σ_2 . Величины X, Y не имеют прямого физического смысла, но использовались из вычислительных соображений, чтобы соответствующие сопряженные функции «не давили» отдельные участки измерений. Должна быть соизмеримость сомножителей, в этом косвенный физический смысл. На рис. 6 (*c*, *d*) показаны сечения функции F , когда один из оцениваемых параметров принимает истинное значение. Слева на рис. 6 (*c*) изображена поверхность F при фиксированном истинном z^* ; E_b варьируется в пределах одного порядка, но сдвиг E_b меняет значения F на порядки (разброс значений на рисунке слева $10^{-6} - 1$). Влияние E_b на кинетику дегазации велико. Напротив, на рис. 6 (*d*) показаны поверхности F при фиксированном истинном E_b^* . Варьирование σ и z в пределах трех порядков приводит к небольшому немонотонным изменениям F , разброс значений $0,0034 - 0,0058$.

В алгоритме выполняется поиск минимума функции $\mathcal{G}$, с варьированием E_b и z из широкого физически обоснованного диапазона, при фиксированной паре значений σ_1, σ_2 . Поиск выполняли итерационно (достаточно

3–4 итераций): сначала решали задачу в широком диапазоне значений E_b и z . Затем, получив первое приближение оценок, решение задачи повторяли несколько раз в окрестности приближений, сужая область поиска и уменьшая шаг по варьируемым E_b, z . Каждое следующее решение задачи поиска параметров E_b, z , доставляющих минимум функции $\mathcal{G}$, уменьшало значение $\min \mathcal{G}$ на порядки.

На рис. 7 показаны сечения графика $\mathcal{G}$. На графиках слева и справа одинаковые диапазоны по координатным осям. На врезках к рисункам показаны те же кривые, но по вертикальным осям приведен тот же диапазон в линейной шкале. Кривые на рисунках пронумерованы по порядку используемых значений изменяемых параметров (слева – σ , справа – z). На рис. 7 (*a*) слева фиксировано истинное значение z^* , показаны три кривые для различных значений первого аргумента функции $\mathcal{G}$. Соответственно: кривая 1 построена при $\sigma_1 = 100$, кривая 2 – $\sigma_2 = 200$, кривая 3 – $\sigma_3 = 1000$. Справа на рис. 7 (*b*) изменяются значения третьего параметра функции $\mathcal{G}$ – z , кривые на рисунке и врезке аналогично пронумерованы. Лучшим значением варьируемого параметра является то, при котором минимум функции $\mathcal{G}$ меньше.

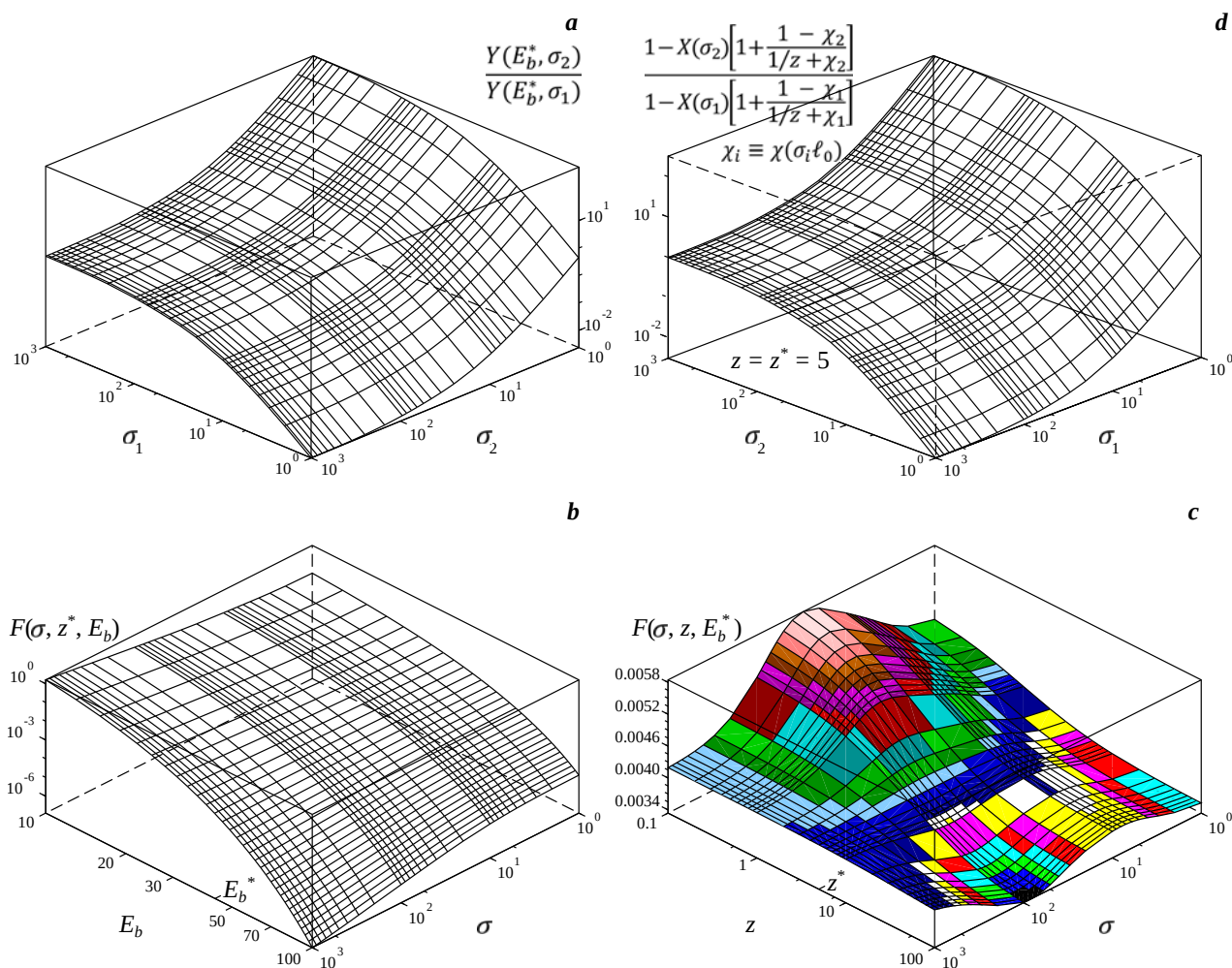


Рис. 6. Влияние параметров. Варьируем параметры $\sigma_{1,2}$ сопряженных функций и оцениваемые E_b, z
 Fig. 6. Parameter effects. We vary the parameters $\sigma_{1,2}$ of the conjugate function and E_b, z to be estimated

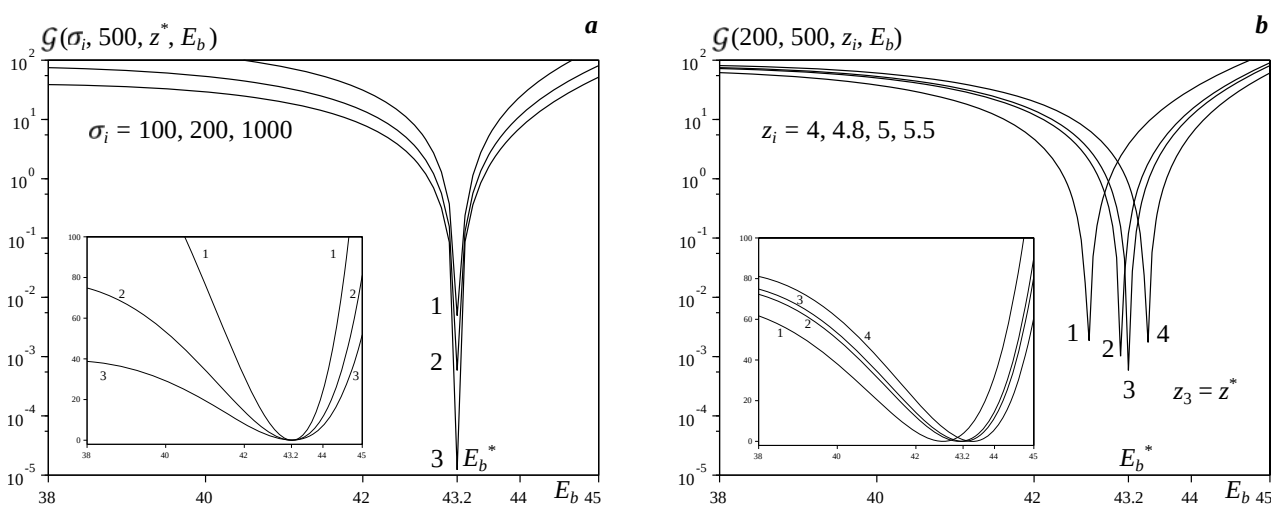


Рис. 7. Поиск энергии активации E_b , сечения. Влияние параметров
 Fig. 7. Search for activation energy E_b , cross-section. Parameter effects

В таблице приведены полученные оценки трех поверхностных параметров по одному ТДС-графику. Рассматривались три варианта ТДС-кривой: модельный численный спектр, зашумленный и затем сглаженный (ТДС-спектры приведены на рис. 2). Отметим, что благодаря использованию интегральных операторов не требуется специально сглаживать

зашумленную экспериментальную кривую. Алгоритм эффективно работает и на исходной ТДС-кривой с помехами, разница в относительных погрешностях незначительная. Решение квадратного уравнения (4) после оценки E_b несущественно смещает оценку z . Можно сразу решать задачу оценки пары значений (E_b, z) , а затем по формуле (5) вычислять параметр b_0 .

Оценки поверхностных параметров
Estimates of surface parameters

Параметр Parameter	Исходные данные Input data	Полученные оценки (их относительные погрешности) Parameter estimates (their relative errors)		
		J_{calc}	J_{noisy}	J_{smooth}
E_b , kJ/mol	43, 2	43, 127 (0, 169 %)	43, 246 (0, 106 %)	43, 255 (0, 127 %)
$g(= z/\ell_0)$, s ⁻¹	100	100, 168 (0, 168 %)	97, 03 (2, 97 %)	97, 244 (2, 756 %)
b_0 , cm ² /s	$1, 53 \cdot 10^{-14}$	$1, 395 \cdot 10^{-14}$ (8, 824 %)	$1, 453 \cdot 10^{-14}$ (5, 033 %)	$1, 49 \cdot 10^{-14}$ (2, 614 %)
$\mathcal{G}(10^2, 10^3, z, E_b)$		$1, 517 \cdot 10^{-14}$	$4, 868 \cdot 10^{-12}$	$9, 443 \cdot 10^{-14}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен и протестирован вычислительный алгоритм идентификации по ТДС-спектру трех поверхностных параметров (соответствующих десорбции и растворению) термодесорбции изотопов водорода из конструкционных материалов методом сопряженных уравнений. Численные эксперименты показали, что алгоритм помехоустойчив, идентификация по зашумленному спектру заметно не ухудшает оценки поверхностных параметров. Программная реализация алгоритма и процедур, иллюстрирующих этапы алгоритма, выполнена в среде Scilab. Проверена работоспособность алгоритма решения обратной задачи на численных ТДС-спектрах, полученных при решении соответствующей нелинейной краевой задачи с динамическими граничными условиями. Поверхностные параметры восстанавливаются по численному ТДС-спектру с погрешностями, не превосходящими погрешности измерений в физических экспериментах. Изложенный метод позволяет восстанавливать энергию активации поверхностной десорбции и коэффициент растворения по ТДС-спектру (измеренному даже в относительных единицах), поскольку оценочные уравнения используют безразмерные величины. При необходимости оценить предэкспо-

ненту коэффициента поверхностной десорбции требуется знать значения десорбционного потока в физических величинах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Взаимодействие водорода с металлами* / Ред. А. П. Захаров. М.: Наука, 1987. С. 177–206.
2. *Водород в металлах: в 2 т.* / Под ред. Г. Алефельда, В. Фелькля; пер. с англ. М.: Мир, 1981.
3. *Волков Е. А.* Численные методы. М.: Наука, 1987. 248 с.
4. *Заика Ю. В., Костинова Е. К.* Разностная схема для краевой задачи ТДС-дегазации с динамическими граничными условиями // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Сер. Естественные и технические науки. 2009. № 7(101). С. 65–70.
5. *Изотопы водорода. Фундаментальные и прикладные исследования* / Ред. А. А. Юхимчук. Саратов: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. 697 с.
6. *Кунин Л. Л., Головин А. И., Суровой Ю. И., Хохрин В. М.* Проблемы дегазации металлов. М.: Наука, 1972. 324 с.
7. *Марчук Г. И.* Сопряженные уравнения и анализ сложных систем. М.: Наука, 1992. 336 с.
8. *Писарев А. А., Цветков И. В., Маренков Е. Д., Ярмо С. С.* Проницаемость водорода через металлы. М.: МИФИ, 2008. 144 с.

REFERENCES

1. *Zakharov A. P. (ed.)*. Interaction of hydrogen with metals. Moscow: Nauka; 1987. P. 177–206. (In Russ.)
2. *Alefeld G., Völkl J. (eds.)*. Hydrogen in metals. Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag; 1978.
3. *Volkov E. A.* Numerical methods. Moscow: Nauka; 1987. 248 p. (In Russ.)
4. *Zaika Yu. V., Kostikova E. K.* A difference scheme for the TDS-degassing boundary value problem with dynamic boundary conditions. *Uchenye zapiski Petrozavodskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. Estestvennye i tekhnicheskie nauki = Proceedings of Petrozavodsk State University. Ser. Natural and Technical Sciences*. 2009;7(101):65–70. (In Russ.)
5. *Yukhimchuk A. A. (ed.)*. Hydrogen isotopes. Fundamental and applied research. Sarov: RFYATs-VNIEHF; 2009. 697 p. (In Russ.)
6. *Kunin L. L., Golovin A. I., Surovoy Yu. I., Khokhrin V. M.* Problems of metal degassing. Moscow: Nauka; 1972. 324 p. (In Russ.)
7. *Marchuk G. I.* Conjugate equations and analysis of complex systems. Moscow: Nauka; 1992. 336 p. (In Russ.)
8. *Pisarev A. A., Tsvetkov I. V., Marenov E. D., Yarko S. S.* Hydrogen permeability through metals. Moscow: MIFI; 2008. 144 p. (In Russ.)

Поступила в редакцию / received: 17.04.2026; принята к публикации / accepted: 22.05.2026.
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов / The authors declare no conflict of interest.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:

Заика Юрий Васильевич

д-р физ.-мат. наук, профессор, руководитель лаборатории моделирования природно-технических систем

e-mail: zaika@krc.karelia.ru

Костикова Екатерина Константиновна

канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник

e-mail: kostikova@krc.karelia.ru

CONTRIBUTORS:

Zaika, Yury

Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Head of Laboratory of Natural-Tech. System Modelling

Kostikova, Ekaterina

Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher