

УДК 519.6:539.2

## АППРОКСИМАЦИЯ КРАЕВОЙ ЗАДАЧИ ТЕРМОДЕСОРБЦИИ СИСТЕМОЙ ОДУ: УСКОРЕНИЕ СХОДИМОСТИ

Ю. В. Заика, Е. К. Костикова

*Институт прикладных математических исследований  
Карельского научного центра РАН*

В рамках технологических задач водородного материаловедения (включая проект ITER) ведется интенсивный поиск различных по назначению конструкционных материалов с заранее заданными пределами водородопроницаемости. Одним из экспериментальных методов является термодесорбционная спектрометрия (ТДС). Образец, насыщенный водородом, дегазируется в условиях вакуумирования и монотонного нагрева. С помощью масс-спектрометра регистрируется десорбционный поток, позволяющий судить о характере взаимодействия изотопов водорода с твердым телом. Интерес представляют такие параметры переноса, как коэффициенты диффузии, растворения, десорбции. В статье представлены распределенная краевая задача термодесорбции и численный метод моделирования ТДС-спектра, требующий лишь интегрирования нелинейной системы обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) невысокого порядка. Изложен метод ускорения сходимости на основе выделения интегрируемой слабой особенности.

**Ключевые слова:** водородопроницаемость; термодесорбция; нелинейные краевые задачи; динамические граничные условия; численное моделирование.

**Yu. V. Zaika, E. K. Kostikova. APPROXIMATION OF THE BOUNDARY-VALUE PROBLEM OF HYDROGEN THERMAL DESORPTION BY ODE SYSTEM: CONVERGENCE ACCELERATION**

One of the technological challenges for hydrogen materials science (including ITER project) is the currently active search for structural materials with various potential applications that will have predetermined limits of hydrogen permeability. One of the experimental methods is thermodesorption spectrometry (TDS). A hydrogen-saturated sample is degassed under vacuum and monotone heating. The desorption flux is measured by mass spectrometer to determine the character of interactions of hydrogen isotopes with the solid. We are interested in such transfer parameters as the coefficients of diffusion, dissolution, desorption. The paper presents a distributed boundary value problem of thermal desorption and a numerical method for TDS-spectrum simulation, where only integration of a non-linear system of low order ordinary differential equations (ODE) is required. The method of convergence acceleration based on the allocation of integrable weak singularity is explained. This work is supported by the Russian Foundation for Basic Research (project №15-01-00744).

**Key words:** hydrogen permeability; thermal desorption; nonlinear boundary-value problems; dynamical boundary conditions; numerical simulation.

## ВВЕДЕНИЕ

Интерес к взаимодействию изотопов водорода с различными материалами носит многоплановый характер [1, 2, 5, 6, 10, 12–20]. Энтузиасты говорят не только о водородной энергетике, но и о водородной экономике [19]. Некоторые частные задачи водородного материаловедения, связанные с темой статьи, исследованы в [21–24]. Экспериментальный опыт показывает, что лимитирующими являются не только диффузия, но и физико-химические процессы на поверхности [1, 2]. Остановимся на моделировании термодесорбции, учитывая лишь основные факторы и информативность рассматриваемого ТДС-эксперимента. Статья является продолжением [4], поэтому представим постановку задачи и модель компактно.

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПЕРЕНОСА

Рассмотрим перенос водорода сквозь образец тестируемого материала (пластину толщиной  $\ell$ ). Нагрев медленный, практически равномерный, так что градиент температуры пренебрежимо мал и диффузионный поток можно считать пропорциональным градиенту концентрации. Концентрация растворенного водорода мала. Материал достаточно однороден, чтобы пренебречь взаимодействием  $H$  с ловушками (микродефектами структуры, которые могут удерживать водород). Для диффузии примем стандартное уравнение:

$$c_t(t, x) = D(T)c_{xx}(t, x), \quad (t, x) \in Q_{t_*}, \quad (1)$$

где  $t$  — время,  $Q_{t_*} = (0, t_*) \times (0, \ell)$ ;  $c(t, x)$  — концентрация диффундирующего водорода (атомарного). Зависимость коэффициента диффузии  $D$  от температуры  $T(t)$  соответствует закону Аррениуса:  $D = D_0 \exp\{-E_D/[RT(t)]\}$ .

Трудности численного анализа связаны не с уравнением (1), а с динамическими нелинейными граничными условиями. Пусть пластина контактирует с газообразным  $H_2$  и поверхность является потенциальным барьером (см. [1, с. 177–206; Габис, Компаниец, Курдюмов]). Тогда с учетом (де)сорбционных процессов краевые условия следующие:

$$c(0, x) = \bar{c}(x), \quad x \in [0, \ell], \quad t \in [0, t_*], \quad (2)$$

$$c_0(t) = g(T)q_0(t), \quad c_\ell(t) = g(T)q_\ell(t), \quad (3)$$

$$\dot{q}_0(t) = \mu s(T)p_0(t) - b(T)q_0^2(t) + Dc_x(t, 0), \quad (4)$$

$$\dot{q}_\ell(t) = \mu s(T)p_\ell(t) - b(T)q_\ell^2(t) - Dc_x(t, \ell), \quad (5)$$

$b(T) = b_0 \exp\{-E_b[RT]^{-1}\}$ ,  $s(T) = \dots$ , где  $c_0(t) \equiv c(t, 0)$ ,  $c_\ell(t) \equiv c(t, \ell)$  — граничные объемные концентрации диффундирующего водорода;  $q_0(t)$ ,  $q_\ell(t)$  — концентрации на поверхностях ( $x = 0, \ell$ );  $g(T)$  — параметр локального равновесия между концентрациями на поверхности и в приповерхностном объеме;  $\mu$  — кинетический коэффициент;  $s(T)$  — параметр, отражающий тот факт, что только малая часть «налетающего» водорода окажется в форме атомов на поверхности;  $p_0(t)$ ,  $p_\ell(t)$  — давления газа ( $H_2$ );  $b(T)$  — коэффициент десорбции. Говоря о потоках (в частности, десорбционных  $J_{0,\ell} = bq_{0,\ell}^2$ ), подразумеваем их плотность.

В модели фигурирует как молекулярный, так и атомарный водород. Для единообразия подсчет будем вести в атомах:  $[c] = 1/\text{см}^3$ ,  $[q] = 1/\text{см}^2$ ,  $[Dc_x] = [J] = 1/\text{см}^2\text{с}$  ( $J = bq^2$ ). В кинетической теории газов величина  $\mu p$  определяет число частиц (в данном случае молекул  $H_2$ ), соударяющихся с единичной площадкой поверхности в единицу времени. Но за счет множителя  $s$  удобно воспринимать слагаемое  $\mu sp$  как плотность потока атомов, оседающих на поверхности. Это интегральный показатель, без разделения процесса на стадии. Вместо  $s$  можно написать  $2s$  и интерпретировать  $s$  как долю адсорбируемых атомов  $H$ .

В масштабе рассматриваемого далее ТДС-эксперимента удобно выбрать  $[p] = \text{Торр}$ , откуда  $\mu(T) = (2\pi mkT)^{-1/2} \approx 2,484 \cdot 10^{22}/\sqrt{T}$ . Здесь  $[\mu] = 1_{H_2}/(\text{Торр см}^2\text{с})$ ,  $[T] = \text{К}$ ,  $k$  — постоянная Больцмана,  $m$  — масса молекулы водорода. Зависимостью кинетической константы от температуры ( $\mu \propto 1/\sqrt{T}$ ) часто пренебрегают на фоне экспоненты в  $s(T)$ .

**Замечание.** В случае высокой степени пористости разумно уравнения (3)–(5) заменить на

$$\mu s(T)p_{0,\ell}(t) - b(T)c_{0,\ell}^2(t) = \mp D(T)c_x|_{0,\ell}. \quad (6)$$

Плотность потока абсорбции  $\mu sp$  (в приповерхностный слой) пропорциональна давлению  $H_2$  снаружи. Формально (6) получается из уравнений (4), (5) при малой скорости накопления на поверхности ( $\dot{q} \approx 0$ ). Коэффициент десорбции обозначается одной буквой, хотя в (6) и (4), (5) это разные величины. Их согласованность понимаем в смысле  $b_{\text{surface}} = g^2 b_{\text{volume}}$  (см. (3)). В [10] приводится подробный анализ различных стадий проникновения водорода из газа в металл и обратно. Коэффициент  $b$  в условии (6) является **эффективным коэффициентом рекомбинации**.

## ТДС-эксперимент и модель измерений

В камеру с нагретой пластиной из исследуемого металла или сплава подается водород в газовой фазе при сравнительно большом давлении. После того как образец поглотит достаточное количество водорода (до состояния равновесного насыщения), он быстро охлаждается (отключается ток нагрева). В режиме последующего постоянного вакуумирования камеры лента снова нагревается. С помощью масс-спектрометра измеряется давление молекулярного водорода в вакуумной камере, обусловленное десорбцией  $J(t) = b(t)q^2(t)$ . «Перерасчет»  $p(\cdot) \mapsto J(\cdot)$  определяется характеристиками установки, выходными данными считают функцию  $J(t)$ . Для упрощения обозначений примем сокращенную запись:

$$b(t) \equiv b(T(t)), \quad D(t) \equiv D(T(t)), \quad s(t) \equiv s(T(t)).$$

Коэффициент  $g$  быстрого растворения (локального равновесия «поверхность–объем») считаем константой ( $E_{k-} = E_{k+}$ ) в пределах рассматриваемого ТДС-пика десорбции.

Для метода ТДС выполнена симметрия:

$$p(t) = p_{0,\ell}(t), \quad q(t) = q_{0,\ell}(t), \quad c_0(t) = c_\ell(t), \quad (7)$$

$$D(t)c_x(t, 0) = -D(t)c_x(t, \ell), \quad \bar{c}(x) = \bar{c} = \text{const.}$$

Время  $t_*$  окончания эксперимента определим условием практически полной дегазации:  $p(t) \approx 0$ ,  $t \geq t_*$ ,  $c(t_*, x) \approx 0$ ,  $x \in [0, \ell]$ .

## ИНТЕГРО-ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ ТЕРМОДЕСОРБЦИИ

Принятая модель ТДС-дегазации:

$$c_t = D(t)c_{xx}, \quad c(0, x) = \bar{c}, \quad c_{0,\ell}(t) = gq(t),$$

$$\dot{q}(t) = r(t) - b(t)q^2(t) + D(t)c_x(t, 0),$$

$$r(t) \equiv \mu s(t)p(t), \quad J(t) \equiv b(t)q^2(t).$$

Вакуумную систему считаем достаточно мощной, чтобы после насыщения, на этапе дегазации пренебречь ресорбцией ( $r(t) = 0$ ) в динамическом граничном условии ( $\dot{q} = \dots$ ). Разрешимость краевой задачи (и в более общем случае учета обратимого захвата в объеме) обоснована в [3]. Ограничимся прямой задачей численного моделирования ТДС-спектра  $J = J(T)$ . Этот этап необходим как итерационная составляющая алгоритма идентификации. Нагрев  $T(t)$  обычно реализуют линейным ( $T(t) = T_0 + vt$ ). Скорость нагрева  $v$  невелика ( $< K/c$ ). По достижении максимальной температуры (если дегазация еще не завершилась) нагрев прекращается:  $T(t) = T_{\max}$ .

Теперь мы в состоянии математически сформулировать задачу. В [3, 22] представлены разностные схемы решения краевой задачи (в том числе и с учетом ловушек различных типов). Но чтобы сравнивать модельные и экспериментальные ТДС-спектры, нужна только поверхностная концентрация ( $J = bq^2$ ). Естественно попытаться избежать итерационного решения краевой задачи при текущих приближениях параметров модели  $D_0, E_D, b_0, E_b, s_0, E_s, g$ . С этой целью проведем преобразования, придя в итоге к необходимости интегрировать лишь систему ОДУ невысокого порядка.

Оставив прежнее обозначение  $t$ , выполним замену времени  $t' = \int_0^t D ds$ :

$$c_t(t, x) = c_{xx}(t, x), \quad c(0, x) = \bar{c}, \quad c_{0,\ell} = gq(t), \quad (8)$$

$$c_x|_0 = -c_x|_\ell = \dot{q}(t) + [J(t) - r(t)]D^{-1}(t). \quad (9)$$

Считаем  $q(t)$  функциональным параметром, а (9) — дополнительным соотношением к линейной задаче (8). Сделаем замену, приводящую краевые условия в (8) к однородным:

$$\hat{c} = c(t, x) - gq(t), \quad \hat{c}_t(t, x) = \hat{c}_{xx}(t, x) + f(t),$$

$$f(t) = -g\dot{q}(t), \quad \hat{c}(0, x) = \hat{\varphi}(x) = 0, \quad \hat{c}|_{0,\ell} = 0.$$

Запишем решение с помощью функции мгновенного источника (функции Грина) [8, гл. 2]:

$$\hat{c}(t, x) = \int_0^t \int_0^\ell G(x, \xi, t - \tau) f(\tau) d\xi d\tau,$$

$$G(x, \xi, t) = \frac{2}{\ell} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left\{-\frac{n^2\pi^2}{\ell^2}t\right\} \sin \frac{n\pi x}{\ell} \sin \frac{n\pi \xi}{\ell}.$$

В динамические граничные условия входит производная  $\hat{c}_x(t, 0)$ :

$$\hat{c}_x|_0 = -\frac{4g}{\ell} \int_0^t \dot{q}(\tau) \sum' \exp\left\{-\frac{n^2\pi^2}{\ell^2}(\tau - t)\right\} d\tau,$$

$\sum' \equiv \sum_{n=1,3,5,\dots}$ . При  $\tau = t$  ряд расходится, так что подразумевается почленное интегрирование. В исходном времени  $t$  имеем

$$c_x(t, 0) = \hat{c}_x(t, 0) = c_x(t, \ell) = \hat{c}_x(t, \ell), \quad c_x(t, 0) = -\frac{4g}{\ell} \sum' \int_0^t \dot{q}(\tau) \exp\left\{-\frac{n^2\pi^2}{\ell^2} \int_\tau^t D(s) ds\right\} d\tau.$$

Окончательно динамическое граничное условие запишется в форме

$$\dot{q}(t) = r(t) - b(t)q^2(t) - \quad (10)$$

$$-\frac{4gD}{\ell} \sum' \int_0^t \dot{q}(\tau) \exp\left\{-\frac{n^2\pi^2}{\ell^2} \int_\tau^t D(s) ds\right\} d\tau.$$

Уравнение эквивалентно исходной краевой задаче: решение  $q(t)$  однозначно определяет  $c(t, x)$ . Нас интересует отрезок времени  $[t_1, t_2] \subset (0, t_*)$ , соответствующий выраженному пику термодесорбции (измерения при  $t$  близких к  $0, t_*$  малоинформативны). Для мощной вакуумной системы ресорбцией пренебрегают ( $r(t) = 0$ ), что упрощает уравнение.

### Безразмерная форма задачи

Для численного моделирования удобно перейти к безразмерным переменным, выполнив замены:  $t' = \int_0^t D(s) ds / \ell^2$ ,  $x' = x / \ell$ ,  $v = q / \bar{q}$  ( $\bar{c} = g\bar{q}$ ). Не меняя обозначения  $t$ , получаем:

$$\begin{aligned} \tilde{b}(t) \equiv \frac{b(t)\ell^2\bar{q}}{D(t)}, \quad \dot{v}(t) = -\tilde{b}(t)v^2(t) - \\ - 4g\ell \sum' \int_0^t \dot{v}(\tau) \exp\{-n^2\pi^2[t - \tau]\} d\tau, \end{aligned} \quad (11)$$

$v(0) = 1$  (начальные данные). Ограничимся первыми  $k$  слагаемыми ряда. Обозначим:

$$z_i(t) = \int_0^t \dot{v}(\tau) \exp\{-(2i-1)^2\pi^2[t - \tau]\} d\tau.$$

Продифференцируем  $z_i$  по  $t$  и подставим вместо  $\dot{v}$  выражение (11) (сумма до  $n = 2k - 1$ ):

$$\begin{aligned} \dot{z}_i = -\tilde{b}v^2 - [(2i-1)^2\pi^2 + 4g\ell]z_i - \\ - 4g\ell(z_1 + \dots + z_{i-1} + z_{i+1} + \dots + z_k). \end{aligned}$$

В итоге получаем следующую систему обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} v \\ z_1 \\ \vdots \\ z_k \end{pmatrix} = -\tilde{b}(t)v^2(t) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix} - \\ - 4g\ell \begin{pmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ \alpha_1 & 1 & \dots & 1 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & 1 & \dots & \alpha_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \\ \vdots \\ z_k \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (12)$$

$\alpha_i \equiv 1 + (2i-1)^2\pi^2/(4g\ell)$ ,  $v(0) = 1$ ,  $z_i(0) = 0$  (размерность матрицы  $(k+1) \times k$ ).

### Численное моделирование

Для численных экспериментов использовались данные по никелю и нержавеющей стали марки 12X18H10T. Варьирование параметров позволяет оценить степень чувствительности («производные») ТДС-спектра к выделенным лимитирующим факторам. Для совпадения результатов с решением исходной краевой задачи разностным методом [22] потребовалось

интегрирование системы (12) порядка 10–15 (авторы пользовались пакетом Scilab 5.5). Результаты моделирования представлены в [4].

Данные по никелю [5]:  $[E] = \text{Дж/моль}$ ;  $D = 7,5 \times 10^{-3} \exp\{-40\,000/RT\} [\text{см}^2/\text{с}]$ ;  $b_{\text{vol}} = 1,53 \times 10^{-18} \exp\{-43\,200/RT\} [\text{см}^4/\text{с}]$ ;  $s = 1,8 \times 10^{-2} \exp\{-61\,400/RT\}$ ;  $\bar{p} = 37,4 [\text{Торр}]$ ;  $\ell = 0,02 [\text{см}]$ ;  $\bar{T} = 770 [\text{К}]$ ,  $T(0) = 295 [\text{К}]$ ;  $\dot{T} = 0,5 [\text{К/с}]$ . Для определенности зафиксируем  $b_{0\text{surf}} = 1,53 \times 10^{-14} [\text{см}^2/\text{с}]$ ;  $g = 100 [1/\text{с}]$ .

Данные по стали марки 12X18H10T [5, 18]:  $D = 3,09 \times 10^{-4} \exp\{-27\,780/RT\}$ ;  $b_{\text{vol}} = 5,05 \times 10^{-13} \exp\{-97\,140/RT\}$ ;  $s = 7,05 \times 10^{-2} \exp\{-59\,510/RT\}$ ;  $T(0) = 300 \text{ К}$ . Для определенности  $b_{0\text{surf}} = 5,05 \times 10^{-9}$ ;  $\ell = 0,1$ ;  $g = 100$ ;  $\bar{p} = 100$ ;  $\bar{T} = 850$ ,  $\dot{T} = 0,5 [\text{К/с}]$ .

### Выделение особенности для ускорения сходимости

Проанализируем, почему при достаточно точной аппроксимации интегро-дифференциального уравнения (11) системой ОДУ (12) требуется ввести относительно большое количество переменных  $z_i(t)$ . Функция

$$\Theta(s) = 4 \sum' \exp\{-n^2\pi^2 s\}, \quad \sum' \equiv \sum_{n=1,3,5,\dots}$$

имеет конечные значения при  $s > 0$ . Ряд быстро сходится при больших  $s$ , а при формальной подстановке  $s = 0$  (когда переменная интегрирования  $\tau$  достигает верхнего предела  $t$ ) получаем расходящийся ряд. «Спасает» почленное интегрирование. При этом  $\max |z_i(t)| = O(n^{-2})$  ( $n = 2i - 1$ ,  $i \geq 1$ ), что приводит к медленной сходимости. Десяток-другой ОДУ указанного выше типа не является вычислительной проблемой, но является препятствием для использования метода специалистами в области водородного материаловедения. Поставим задачу найти компромисс: ОДУ должно быть немного (4–5), чтобы можно было использовать стандартные пакеты программ (например, свободно распространяемый Scilab). Выделим интегрируемую особенность и соответствующим образом «подправим» параметры в уравнениях. Условно будем вести речь о методе эффективных коэффициентов.

Проведем преобразования, используя тэта-функции Якоби. Точнее, нас интересует

$$\theta_3(t, x) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp\{-n^2\pi^2 t\} \cos(2n\pi x).$$

При  $x = 0$ ,  $t > 0$  имеем альтернативное представление  $\theta_3(t, 0)$  (см. [6, с. 179]; [11, с. 353]):

$$1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp\{-n^2\pi^2 t\} = \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \sum_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{n^2}{t}\right\}.$$

Ряд слева быстро сходится при больших  $t$ , а ряд справа — при малых значениях  $t$  (которые нас сейчас и интересуют). Если определить  $\theta(t) = \sum \exp\{-\pi n^2 t\}$  ( $n \in \mathbb{Z}$ ,  $t > 0$ ), то получим функциональное уравнение для тэта-функции [7, с. 261]  $\theta(1/t) = \sqrt{t}\theta(t)$ , или  $\sqrt{t} \sum \exp\{-\pi n^2 t\} = \sum \exp\{-\pi n^2/t\}$  ( $n \in \mathbb{Z}$ ).

Проведем вспомогательные преобразования, разбивая промежуточную сумму на нечетные и четные слагаемые:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \sum_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{n^2}{t}\right\} &= 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \exp\{-n^2 \pi^2 t\} = \\ &= 1 + 2 \sum' + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \exp\{-k^2 \pi^2 4t\} = \\ &= 2 \sum' + \frac{1}{\sqrt{4\pi t}} \sum_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{n^2}{4t}\right\}. \end{aligned}$$

Отсюда (после вычитания из первого ряда последнего и удвоения) получаем искомое разложение при  $s > 0$ :

$$\begin{aligned} \Theta(s) &\equiv 4 \sum' \exp\{-n^2 \pi^2 s\} = \frac{1+S}{\sqrt{\pi s}}, \\ S(s) &\equiv 2 \sum_{n=1}^{\infty} q^{n^2}, \quad q \equiv -\exp\left\{-\frac{1}{4s}\right\}. \end{aligned}$$

Ряд  $S$  очень быстро сходится при малых  $s$ . При  $s \rightarrow +0$  имеем  $S \rightarrow 0$  и интегрируемую особенность  $\Theta \approx 1/\sqrt{\pi s}$ . Ряд еще и знакопеременный, что влечет неравенства  $S < 0$  (точнее  $S \in (-1, 0)$ ) и  $|S| \leq 2|q|$ . Последняя оценка грубая (по сравнению с  $S_{2m} \geq S \geq S_{2m+1}$  в терминах частичных сумм), но нам ее будет достаточно при относительно малых  $s$ . График функции  $-S(s)$  имеет  $S$ -образный вид кривой насыщения и уже  $S(1) \approx -0,999$ . В получаемом с помощью описанного представления  $\Theta(s)$  уравнении ( $t \geq 0, v(0) = 1$ )  $\dot{v}(t) =$

$$= -\tilde{b}(t)v^2(t) - \varkappa \int_0^t \frac{1+S(t-\tau)}{\sqrt{\pi[t-\tau]}} \dot{v}(\tau) d\tau \quad (13)$$

дробь (слабая особенность под интегралом) быстро убывает от бесконечности ( $\tau = t$ ) до практически нуля ( $\tau = t - 1$ ). Но не учитывать более отдаленную предысторию опасно, поскольку в общем случае ( $\tilde{b} \gg 1, \varkappa \ll 1$ ) функция  $|\dot{v}(t)|$  быстро убывает с ростом  $t$ .

Оценим, насколько приемлемым (в контексте ТДС-эксперимента) является приближение  $\Theta(s) \approx 1/\sqrt{\pi s}$ , которое элементарной формулой выделяет интересующую нас особенность ( $|S| \ll 1$  при малых  $s$ ). Для определенности зададимся уровнем 2% ошибки в числителе:  $1+S \approx 1, |S| \leq 2 \exp\{-1/4s\} < 2 \cdot 10^{-2}$ .

Округленно получаем  $s \leq 1/20$ . В экспериментальных работах точность измерений в ТДС-эксперименте априорно оценивается в пределах 10–20%. Это позволяет в рамках принятой модели уравнение (11) переписать в форме

$$\begin{aligned} \dot{v}(t) &= -\tilde{b}(t)v^2(t) - \\ &- 4\varkappa \sum' \int_0^{t-h} \dots - 4\varkappa \sum' \int_{t-h}^t \dots \quad (14) \end{aligned}$$

( $t \geq h, \tilde{b} \equiv \bar{q}b\ell^2/D, \varkappa \equiv g\ell$ ) и в последней сумме («главной части») воспользоваться аппроксимацией  $\Theta(s) \approx 1/\sqrt{\pi s}$  ( $s = t - \tau$ ) с приемлемым ограничением  $0 \leq s \leq h = 1/20$ . Эта оценка в безразмерном («штрихованном») времени. Возвращаясь к исходному физическому времени, имеем  $h' \sim \int_{t-h}^t D d\xi/\ell^2$ . Типичные значения  $\ell = 0,02$  см,  $D = 10^{-7}(10^{-6})$  см<sup>2</sup>/с, что приводит к грубой оценке  $h \approx 200(20)$  с. Время  $h$  не является исчезающе малым в масштабе часов ТДС-эксперимента. Таким образом, изложенный способ выделения главной части интеграла не приводит к дополнительным особенностям математического характера при обработке экспериментальных данных.

### Метод эффективных коэффициентов

В исходном уравнении (11) выделим в сумме небольшое число слагаемых (для определенности три с учетом быстрого роста показателя в экспоненте  $n^2 = 1, 9, 25$ ):

$$\begin{aligned} \sum' &= \sum_1 + \sum_2, \\ \sum_1 &\equiv \sum_{n=1,3,5}, \quad \sum_2 \equiv \sum_{n=7,9,\dots} \end{aligned}$$

Для  $\sum_1$  введем, как и ранее, переменные

$$z_i(t) = \int_0^t \dot{v}(\tau) \exp\{-n^2 \pi^2 [t - \tau]\} d\tau, \quad n = 2i - 1,$$

$i = 1, 2, 3; z_i(0) = 0, t > 0 \Rightarrow z_i < 0$ . Сумму  $\sum_2$  аппроксимируем, воспринимая ее как возмущение. При этом выделим интегрируемую особенность  $\Theta(s) \approx 1/\sqrt{\pi s}$  ( $s = t - \tau \ll 1$ ) и будем чередовать завышающие оценки с занижающими. Цель: остаться в классе ОДУ невысокого порядка (ценою соответствующей корректировки коэффициентов уравнений).

Фиксируем параметр  $h$  «опасного сближения»  $\tau$  и  $t$  ( $t - \tau \leq h$ ) и рассмотрим начальный отрезок времени  $t \in [0, h]$ . Оценка  $1/\sqrt{\pi s}$  немного завышена ( $S < 0, |S| \ll 1$ ), поверхностная концентрация монотонно убывает при вакуумной дегазации ( $\dot{v} < 0$ ). Поэтому

$$-4\varkappa \sum_2 \leq -4\varkappa \sum' \leq -\varkappa \int_0^t \dot{v}(\tau) \frac{1}{\sqrt{\pi[t-\tau]}} d\tau. \quad (15)$$

Считая погрешность оценки малой, вместо уравнения (11) получаем

$$\dot{v}(t) = -\tilde{b}(t)v^2(t) - 4\kappa \sum_{i=1,2,3} z_i(t) - \kappa \int_0^t \frac{\dot{v}(\tau)}{\sqrt{\pi[t-\tau]}} d\tau, \quad t \in [0, h]. \quad (16)$$

Переменные  $z_i(t)$  введены для учета «эффекта накопления» к последующему интегрированию на интервале  $t > h$ . При малом  $h$  и начальных данных  $z_i(0) = 0$  ими можно пренебречь (даже уменьшив погрешность, используя сразу правое неравенство в (15)):

$$\dot{v}(t) = -\tilde{b}(t)v^2(t) - \kappa \int_0^t \frac{\dot{v}(\tau)}{\sqrt{\pi[t-\tau]}} d\tau, \quad (17)$$

$v(0) = 1, t \in [0, h]$ . Для переменной  $w(t) = \dot{v}(t)$  ( $v(t) = 1 + \int_0^t w d\tau$ ) получили нелинейное интегральное уравнение с так называемой слабой особенностью. Если иметь в виду итерации  $\dot{v}_0(t) = -\tilde{b}(t)v_0^2(t)$  ( $v_0(0) = 1$ ),  $w_0 = -\tilde{b}v_0^2$ ,

$$w_{k+1}(t) = -\tilde{b}(t)v_k^2(t) - \kappa \int_0^t \frac{w_{k+1}(\tau)}{\sqrt{\pi[t-\tau]}} d\tau,$$

то можно воспользоваться развитой теорией линейных интегральных уравнений со слабой особенностью [9] или операционным исчислением (справа свертка  $w_{k+1}(t) * 1/\sqrt{\pi t}$ ). Такие итерации, излишне усложняющие общий вычислительный алгоритм, трудно интерпретировать физически. К тому же использовалась завышенная оценка  $\Theta \approx 1/\sqrt{\pi s}$  в (15).

Заметим, что за счет особенности знаменателя «наибольший вклад» в свертку функций  $\dot{v}(t) * 1/\sqrt{\pi t}$  вносят значения  $\dot{v}(\tau)$ ,  $\tau \approx t$ . Заменяем под интегралом  $\dot{v}(\tau)$  на  $\dot{v}(t)$  (с погрешностью дроби  $O(\sqrt{t-\tau})$ ). С учетом убывания абсолютной величины скорости изменения поверхностной концентрации это приводит к занижению интегрального слагаемого, что является определенной компенсацией предшествующего завышения. Здесь напомним, что плотность термодесорбции определяется как  $J = bq^2$ , так что монотонное уменьшение  $q(t)$  ( $v = q/\bar{q}$ ) с одновременным более интенсивным ростом  $b(T(t))$  по мере нагрева приводит к немонотонному ТДС-пику. В итоге, интегрируя особенность, вместо (16) приходим к ОДУ

$$\dot{v}(t)[1 + 2\kappa\sqrt{t/\pi}] = -\tilde{b}(t)v^2(t) - 4\kappa \sum_i z_i(t).$$

В случае (17) сумма  $z_i$  будет отсутствовать. Отметим, что коррекция коэффициента при  $\dot{v}$

соответствует физическому смыслу: в исходном уравнении (11) мы убрали в правой части положительные слагаемые, что уменьшает  $\dot{v}$ , но множитель  $[\dots]$  это компенсирует.

С учетом  $\dot{z}_i(t) = -n^2\pi^2 z_i(t) + \dot{v}(t)$  получаем следующую систему ОДУ ( $v = v(t)$ ,  $z_i = z_i(t)$ ):

$$\begin{cases} \dot{v} = -\hat{b}v^2 - 4\hat{\kappa}z_1 - 4\hat{\kappa}z_2 - 4\hat{\kappa}z_3, \\ \dot{z}_1 = -\hat{b}v^2 - [4\hat{\kappa} + \pi^2]z_1 - 4\hat{\kappa}z_2 - 4\hat{\kappa}z_3, \\ \dot{z}_2 = -\hat{b}v^2 - 4\hat{\kappa}z_1 - [4\hat{\kappa} + 9\pi^2]z_2 - 4\hat{\kappa}z_3, \\ \dot{z}_3 = -\hat{b}v^2 - 4\hat{\kappa}z_1 - 4\hat{\kappa}z_2 - [4\hat{\kappa} + 25\pi^2]z_3, \end{cases} \quad (18)$$

для которой  $v(0) = 1, z_i(0) = 0, \hat{b} = \hat{b}(T(t)) \equiv \tilde{b}(T(t))/[1 + 2\kappa\sqrt{t/\pi}]$ ,  $\hat{\kappa} \equiv \kappa/[1 + 2\kappa\sqrt{t/\pi}]$  (когда  $h$  относительно мало  $[\dots] \approx 1$ ). По сравнению с исходной системой произошла лишь корректировка коэффициентов за счет анализа особенности при  $\tau \rightarrow t$  в интегралах.

При переходе к интервалу  $t > h$  рассмотрим уравнение (14) при  $t \geq 0$ , для единообразия формально полагая  $\dot{v}(\tau) = 0, \tau < 0$ . В силу относительной малости  $h$  во второй сумме воспользуемся аппроксимацией  $\Theta(s) \approx 1/\sqrt{\pi s}$ . В первой сумме оставим «главные» первые слагаемые. При этом отбрасываем положительную величину. В порядке компенсации верхний предел интегрирования  $t - h$  заменим на близкий  $t$ . Приходим к уравнению

$$\dot{v}(t) = -\tilde{b}(t)v^2(t) - 4\kappa \sum_{i=1,2,3} z_i(t) - \kappa \int_{t-h}^t \frac{\dot{v}(\tau)}{\sqrt{\pi[t-\tau]}} d\tau, \quad t \geq 0.$$

Далее с учетом подынтегральной особенности заменяем  $\dot{v}(\tau)$  на  $\dot{v}(t)$  (памятуя о  $\dot{v}(\tau) = 0, \tau < 0$ ) и получаем систему (18). Только при  $t > h$  заменяем  $[1 + 2\kappa\sqrt{t/\pi}]$  на «установившееся» значение  $[1 + 2\kappa\sqrt{h/\pi}]$ . При использовании пакетов программ (например, Scilab) можно использовать универсальную запись системы в форме (18) для  $t \geq 0$  с применением функции насыщения  $\text{sat}[\dots] = 1 + 2\kappa\sqrt{\text{sat}(t/h)h/\pi}$ .

Приведенные рассуждения в совокупности с исходными физико-химическими упрощениями можно подытожить в совокупности: предложена простейшая модель (18) термодесорбции с учетом динамического взаимодействия поверхностных процессов с диффузией. По функции  $v(t) = q(t)/\bar{q}$  ( $t = t'$ ) после возвращения к физическому времени получаем модельный ТДС-спектр  $J(T) = b(T)q^2(t)$  ( $T(t) \leftrightarrow t$ ).

Прокомментируем рисунок 1. Увеличение безразмерного параметра  $h$  ухудшает аппроксимацию особенности, но улучшает возможно-

сти приближения «хвоста» ( $t - \tau > h$ ) небольшим числом переменных  $z_i(t)$ . Восходящий фронт ТДС-спектра аппроксимируется с высокой точностью в широком диапазоне  $h$ , погрешность накапливается к окрестности пика. Динамика аппроксимации пика немонотонна по  $h$  (значения указаны по убыванию max). При этом, например,  $h = 0,1$  лучше «выглядит на пике», а  $h = 1$  точнее на спаде ( $T > 600$  K). С учетом значительной погрешности определения плотности потока термодесорбции минимизация какой-либо невязки непринципиальна. Вычислительные эксперименты приводят к приемлемому диапазону  $0,1 < h < 0,8$ . Рисунок 2 демонстрирует искомую «седловую точку»: и  $h = 0,3$  не мал, и  $i \leq 3$  невелико. Более того, система (18) проявляет устойчивость параметрической идентификации в следующем смысле. Возьмем завышенное значение  $h = 10$  (в том

числе и при пересчете на реальное время ТДС-эксперимента). Судя по рисунку 1, для компенсации возникшей существенной погрешности формально следует уменьшить запас водорода в образце (уменьшить  $\bar{c}$ ). Достаточно в приемлемых пределах изменить исходные значения параметров (увеличить предэкспоненту  $b_0$  на 12% или уменьшить  $g$  на 11%), чтобы получить удовлетворительное приближение ТДС-спектра. За «эталон» принят график, полученный решением исходной краевой задачи разностным методом [22].

Рисунки 3, 4 демонстрируют возможности аппроксимации в более сложном случае, когда наблюдается двухпиковая структура ТДС-спектра. Отметим, что обычно этот эффект интерпретируется как влияние ловушек с различными энергиями связи (в модели этого нет, хотя технически нетрудно добавить соответствующие слагаемые в уравнение диффузии).

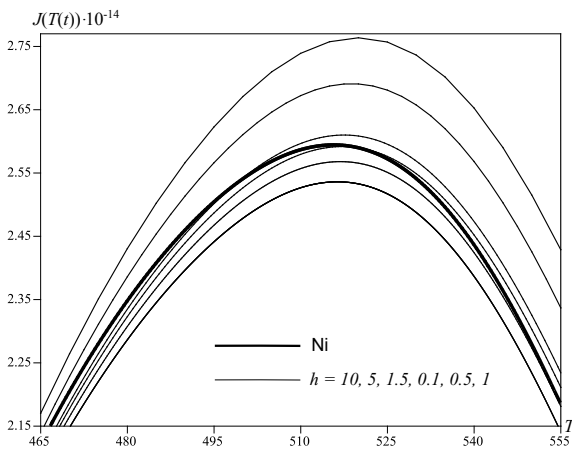


Рис. 1. Система (18), влияние  $h$  (никель)

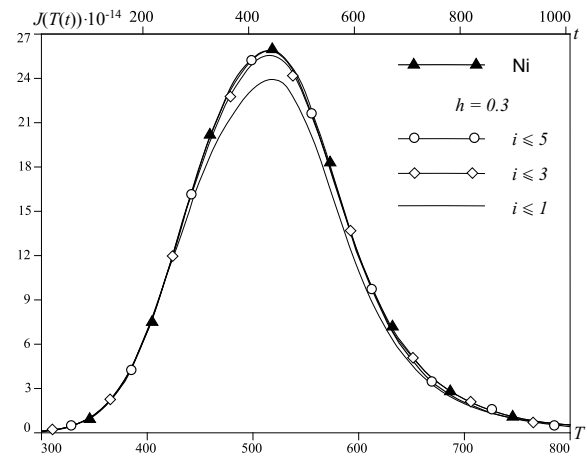


Рис. 2. Система вида (18) порядка 2–6

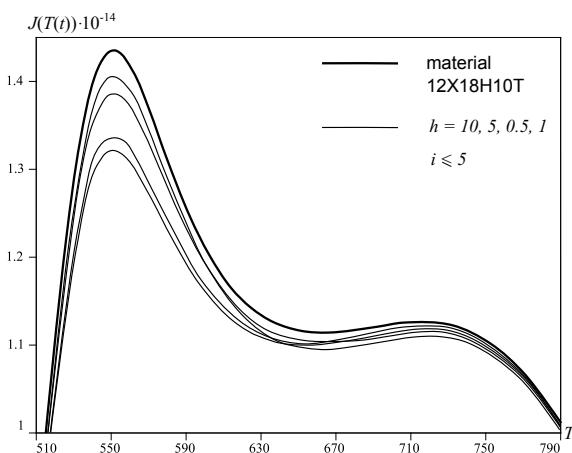


Рис. 3. Система вида (18), влияние  $h$  (сталь)

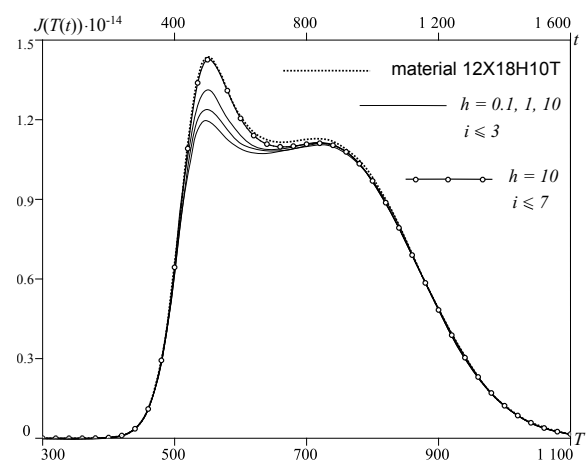


Рис. 4. Система вида (18), сталь

## Метод шагов

Вернемся к уравнению (13), полагая (для единообразия) формально  $\dot{v}(\tau) = 0$  при  $\tau < 0$ . Поскольку  $S(1) \approx -0,999$ , то фактически предыстория «длины» более чем  $h_0 = 1$  забывается и можно перейти к уравнению

$$\dot{v}(t) = -\tilde{b}(t)v^2(t) - \varkappa \int_{t-h_0}^t \frac{1+S(t-\tau)}{\sqrt{\pi[t-\tau]}} \dot{v}(\tau) d\tau. \quad (19)$$

Ограничимся сначала отрезком  $t \in [0, h]$ ,  $h \leq h_0$ . Особенность при  $\tau \approx t$  ( $S(+0) = 0$ ) позволяет в первом приближении заменить  $\dot{v}(\tau) \approx \dot{v}(t)$ . Получаем ОДУ:

$$\dot{v}(t) [1 + \{\sigma(t) + 2\sqrt{t}\} \varkappa / \sqrt{\pi}] = -\tilde{b}(t)v^2(t), \quad (20)$$

$$\sigma(t) \equiv \int_0^t \frac{S(s)}{\sqrt{s}} ds, \quad \frac{S(+0)}{\sqrt{+0}} = 0.$$

В силу  $S(s) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} q^{n^2}$  ( $q = -\exp\{-1/(4s)\}$ ) особенность в нуле подынтегральной функции несущественна. Можно численно интегрировать по  $s \in [\varepsilon, t]$ , заменив нижний предел на малое  $\varepsilon > 0$  (скажем,  $10^{-4}$ ). Графики функций  $S(s)$  и  $S(s)/\sqrt{s}$  изображены на рисунке 5. Ряд  $S$  быстро сходится при  $s \in [0, 1]$ , достаточно десятка слагаемых. При переходе к  $t > h$ , учитывая в (19) только интеграл по  $\tau \in [t-h, t]$ , следует только «заморозить» коэффициент [...] при  $\dot{v}(t)$ :  $\sigma(t) \rightarrow \sigma(h)$ ,  $\sqrt{t} \rightarrow \sqrt{h}$ . Результат моделирования иллюстрируют рисунки 6, 7. Если обрабатывать данные, соответствующие восходящему фронту ТДС-пика, то уже одного скалярного уравнения (20) достаточно для оценки коэффициентов модели. Для всей кривой нужно пользоваться более точным приближением, чем  $\dot{v}(\tau) \approx \dot{v}(t)$ .

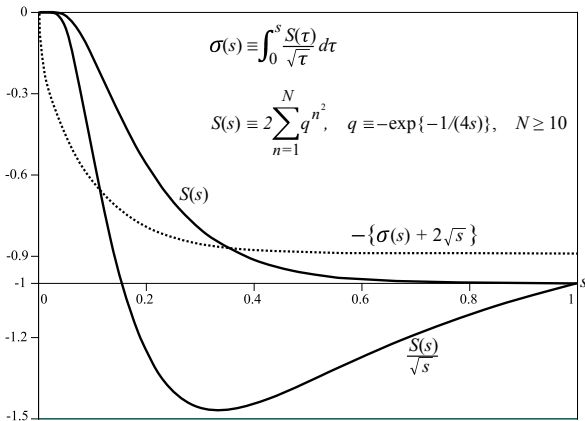


Рис. 5. Функции  $S(s)$  и  $S(s)/\sqrt{s}$

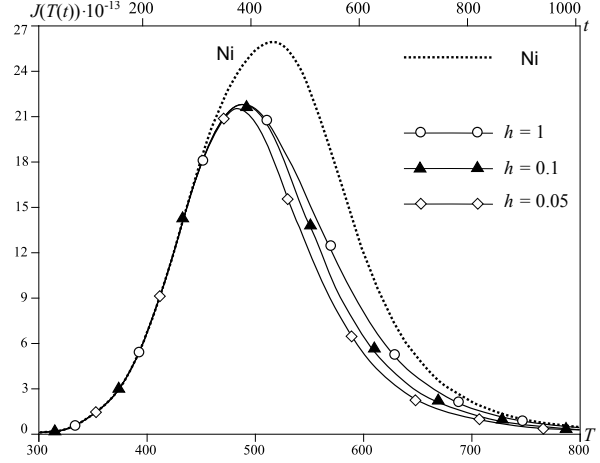


Рис. 6. ТДС-спектр (никель), метод шагов

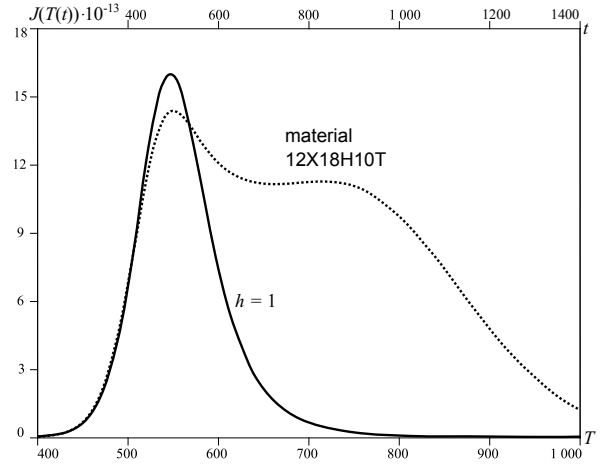


Рис. 7. ТДС-спектр (сталь), метод шагов

Уточнение подынтегральной аппроксимации можно провести следующим образом. Фиксируем шаг  $h$ , например  $h = h_0$ . В уравнении (19) воспользуемся под интегралом линейной интерполяцией  $\dot{v}(\tau) \approx \dot{v}(t) + A[t - \tau]$ . Параметр  $A$  является константой по отношению к переменной интегрирования  $\tau$ . На отрезке  $[kh, (k+1)h]$  ( $k \geq 0$ ) полагаем  $A = -(\dot{v}(t) - \dot{v}(kh))/(t - kh)$ , чтобы при  $\tau = kh$  получить «предыдущее» значение  $\dot{v}(kh)$ .

Вместо линейной интерполяции можно воспользоваться квадратичным приближением  $\dot{v}(\tau) \approx \dot{v}(t) + A[t - \tau] + B[t - \tau]^2$ . Условия  $\tau = t \Rightarrow \dot{v}(t)$ ,  $\tau = kh \Rightarrow \dot{v}(kh)$  приводят к уточнению:  $t \in [kh, (k+1)h]$ ,  $\tau \in [kh, t]$ ,

$$\dot{v}(\tau) \approx \dot{v}(t) - \frac{\dot{v}(t) - \dot{v}(kh)}{t - kh} [t - \tau] - B[t - kh][t - \tau] + B[t - \tau]^2.$$



Выбор  $B < 0$  позволяет учесть вогнутость функции  $\dot{v}$  ( $\dot{v} < 0$ ). Подчиним  $B$  условию гладкой склейки уравнений:  $\dot{v}((k+1)h-0) = \dot{v}((k+1)h+0)$ . Здесь не будем приводить уточняющие математические выкладки.

В заключение приведем реализацию метода шагов при малом  $h$ , когда можно пользоваться приближением  $\Theta(s) \approx 1/\sqrt{\pi s}$  во втором интеграле в правой части уравнения (14). Ограничимся линейной интерполяцией  $\dot{v}(\tau) \approx \dot{v}(t) + A[t-\tau]$ ,  $A = -(\dot{v}(t) - \dot{v}(kh))/(t - kh)$ .

Фиксируем шаг  $h$  безразмерного времени ( $t = t'$ ) для удовлетворительной аппроксимации  $\Theta(s) \equiv 4 \sum' \exp\{-n^2 \pi^2 s\} \approx 1/\sqrt{\pi s}$  ( $s \in (0, h]$ ,  $s = t - \tau$ ). Воспользуемся этой оценкой на начальном отрезке  $t \in [0, h]$  в исходном интегро-дифференциальном уравнении (11):

$$\dot{v} = -\tilde{b}v^2 - 4g\ell \sum' \int_0^t \dots \Rightarrow$$

$$\dot{v}(t) = -\tilde{b}(t)v^2(t) - \varkappa \int_0^t \frac{\dot{v}(\tau)}{\sqrt{\pi[t-\tau]}} d\tau.$$

В свертке  $\dot{v}(t) * 1/\sqrt{\pi t}$  вторая функция является оценкой, так что разумно вместо «точного» решения аппроксимировать и первую функцию. Поскольку из-за особенности наибольший вес имеют значения  $\dot{v}(\tau)$  при  $\tau \approx t$ , то после замены  $\dot{v}(\tau)$  на  $\dot{v}(t)$  приходим к задаче  $\dot{v}(t) = -\hat{b}(t)v^2(t)$  ( $v(0) = 1$ ), где  $\hat{b} = \tilde{b}/[1 + 2\varkappa\sqrt{t/\pi}]$ . В квадратурах получаем конкретные функции  $v_1, \dot{v}_1$ . Подставляя  $\dot{v}_1$  под интеграл, получаем уравнение Риккати  $\dot{v} = -\tilde{b}v^2 + f_1(t)$ . Итерации можно повторять. Но в итоге получим алгоритм, сравнимый по «энергоёмкости» с решением исходной краевой задачи разностными методами. В целях упрощения воспользуемся под интегралом линейной интерполяцией  $\dot{v}(\tau) \approx \dot{v}(t) + A[t-\tau]$ . С учетом  $\dot{v}(0) = -\tilde{b}(0)$  получаем значение  $A = -[\dot{v}(t) + \tilde{b}(0)]/t$  и уравнение Риккати

$$\dot{v}(t) \left[ 1 + \frac{4\varkappa\sqrt{t}}{3\sqrt{\pi}} \right] = -\tilde{b}(t)v^2(t) + \frac{2\varkappa\tilde{b}(0)\sqrt{t}}{3\sqrt{\pi}},$$

$v(0) = 1$ ,  $t \in [0, h]$ . В физических терминах уравнение  $\dot{v} = -\tilde{b}v^2$  соответствует быстрой десорбции водорода с поверхности без диффузионной «подкачки» из объема. Дроби корректируют уравнение с учетом растворения и диффузии ( $\varkappa = g\ell$ ,  $t = t'(D)$ ): формально уменьшается коэффициент десорбции и появляется положительное слагаемое в правой части.

Переходим к отрезку  $t \in [kh, (k+1)h]$  ( $k \geq 1$ ), выделяя при  $\tau \rightarrow t$  особенность:

$$\dot{v}(t) = -\tilde{b}(t)v^2(t) - \varkappa \int_{kh}^t \frac{\dot{v}(\tau)}{\sqrt{\pi[t-\tau]}} d\tau - 4\varkappa\Phi_k(t), \quad (21)$$

$$\Phi_k(t) \equiv \sum' \int_0^{kh} \dots =$$

$$= \sum' \sum_{j=0}^{k-1} \int_{jh}^{(j+1)h} \dot{v}(\tau) \exp\{-n^2 \pi^2 [t-\tau]\} d\tau.$$

В уравнении (21) в рамках линейной интерполяции заменяем ( $t \in [kh, (k+1)h]$ )

$$\dot{v}(\tau) \approx \dot{v}(t) - \frac{\dot{v}(t) - \dot{v}(kh)}{t - kh} [t - \tau]. \quad (22)$$

Заметим, что в силу монотонного стремления к нулю  $\dot{v} < 0$  правая часть меньше левой. Чтобы компенсировать завышенные оценки  $\Theta(s)$  и  $-\dot{v}(\tau)$  в (21), при аппроксимации функции  $\Phi_k(t)$  будем пользоваться для интегралов формулой правых прямоугольников:

$$\Phi_k(t) \approx \Psi_k(t) \equiv \sum_{j=1}^k \dot{v}(jh) \Xi(t - jh), \quad t \geq kh,$$

$$\Xi(\xi) \equiv \sum_{1,3,\dots,N} \frac{1 - e^{-n^2 \pi^2 h}}{n^2 \pi^2} e^{-n^2 \pi^2 \xi}, \quad \xi \geq 0.$$

Функция  $\Xi$  табулируется предварительно,  $N \gg 1$  (формально  $N = +\infty$ ). Влияние предыстории быстро снижается, так что достаточно удерживать несколько последних слагаемых по  $j$  ( $j = k, j = k-1, \dots$ ). Применение формулы трапеций не приводит к существенному уменьшению погрешности.

В итоге в качестве упрощенной модели в классе ОДУ предлагается

$$\dot{v}(t) \left[ 1 + \frac{4\varkappa\sqrt{t - kh}}{3\sqrt{\pi}} \right] = -\tilde{b}(t)v^2(t) -$$

$$- \frac{2\varkappa\sqrt{t - kh}}{3\sqrt{\pi}} w_k - 4\varkappa\Psi_k(t), \quad k \geq 0, \quad (23)$$

$$w_k \equiv \dot{v}(kh), \quad t \in [kh, (k+1)h], \quad v(0) = 1$$

$$(\Psi_0(\cdot) = 0, w_0 = -\tilde{b}(0)).$$

Рисунки 8, 9 показывают, что параметр  $h$  можно значительно увеличить при явном учете интегральной предыстории функциями  $\Phi_k(t)$ . На рисунках 10, 11 формальное значение  $N = 0$  соответствует отсутствию учета предыстории.

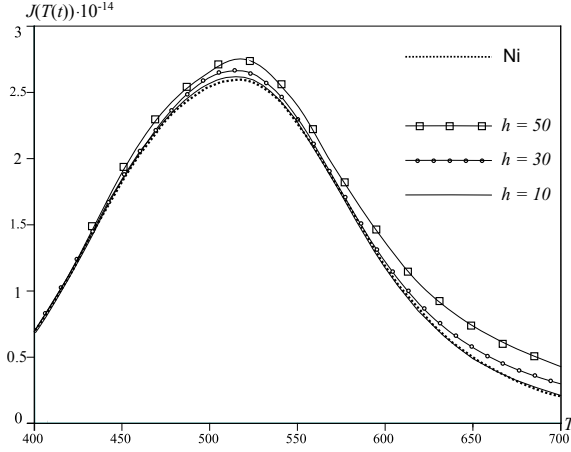


Рис. 8. Модель (23), влияние  $h$

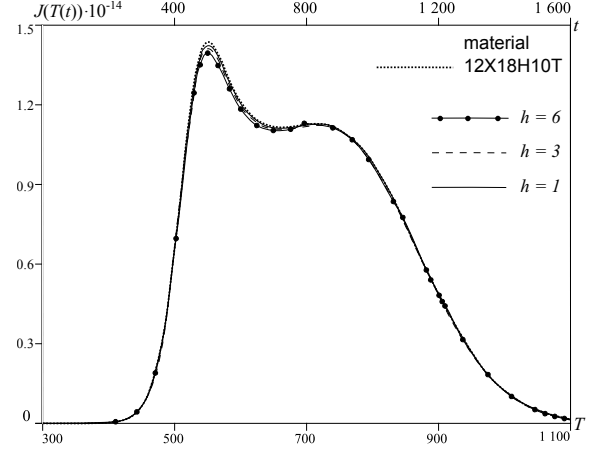


Рис. 9. Модель (23), влияние  $h$

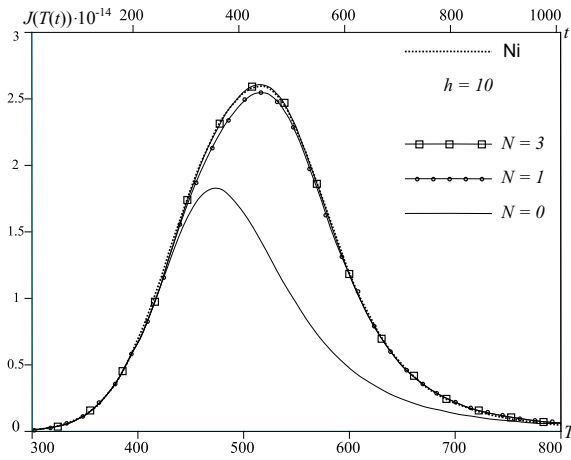


Рис. 10. Модель (23), влияние  $N$

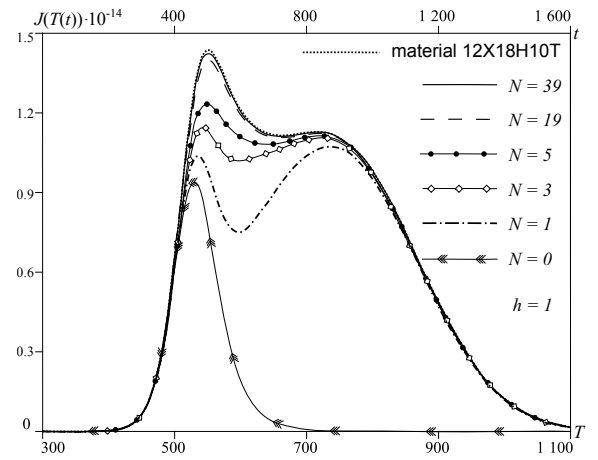


Рис. 11. Модель (23), влияние  $N$

*Квадратичное сглаживание.* Воспользуемся в (21) вместо линейной интерполяции (22) квадратичной:  $\dot{v}(\tau) \approx \dot{v}(t) + A[t - \tau] + B[t - \tau]^2$ . В силу  $\tau = t \Rightarrow \dot{v}(t)$ ,  $\tau = kh \Rightarrow \dot{v}(kh)$  получаем

$$\dot{v}(\tau) \approx \dot{v}(t) - \frac{\dot{v}(t) - \dot{v}(kh)}{t - kh} [t - \tau] - B[t - kh][t - \tau] + B[t - \tau]^2, \quad (24)$$

$t \in [kh, (k+1)h]$ ,  $\tau \in [kh, t]$ . Выбор  $B < 0$  позволит учесть вогнутость функции  $\dot{v}$  ( $\dot{v} < 0$ ). Подберем значение параметра  $B < 0$  из условия «гладкой склейки» уравнений (23).

Подстановка вместо (22) квадратичной аппроксимации (24) в (21) приводит к появлению в правой части уравнения (23) дополнительно слагаемого  $Q_k(t) \equiv 4B\chi[t - kh]^{5/2}/[15\sqrt{\pi}]$ :

$$\dot{v}(t) \left[ 1 + \frac{4\chi\sqrt{t - kh}}{3\sqrt{\pi}} \right] = -\tilde{b}(t)v^2(t) - \frac{2\chi\sqrt{t - kh}}{3\sqrt{\pi}} w_k - 4\chi\Psi_k(t) + Q_k(t). \quad (25)$$

Сравним теперь  $k$ -е уравнение при значении  $t = (k+1)h = (k+1)h - 0$  с  $(k+1)$ -м уравнением при  $t = (k+1)h = (k+1)h + 0$ :

$$\dot{v} \left[ 1 + \frac{4\chi\sqrt{h}}{3\sqrt{\pi}} \right] = -\tilde{b}v^2 - \frac{2\chi\sqrt{h}}{3\sqrt{\pi}} w_k + \frac{4B\chi}{15\sqrt{\pi}} h^{5/2} - 4\chi\Psi_k((k+1)h), \quad (26)$$

$$\dot{v}((k+1)h) = -\tilde{b}((k+1)h)v^2((k+1)h) - 4\chi\Psi_{k+1}((k+1)h). \quad (27)$$

Замечаем, что  $\Psi_{k+1}((k+1)h) =$

$$= \Psi_k((k+1)h) + \dot{v}((k+1)h)\gamma(h),$$

$$\gamma(h) \equiv \sum \frac{1 - e^{-n^2\pi^2 h}}{n^2\pi^2}.$$

Здесь для  $\Xi(0)$  полагаем  $N \rightarrow +\infty$ . Подчиним выбор  $h$  и  $B$  условиям:  $3\sqrt{\pi}\gamma(h) = \sqrt{h}$ ,  $2Bh^2 = 5w_k$ . Тогда уравнения (26) и (27) совпадут. Это означает, что при переходе к по-

следующему  $h$ -слою по времени будет непрерывной не только траектория  $v(t)$  (по построению), но и производная  $\dot{v}(t)$ . Кроме того, полученное значение  $B_k \equiv B$  отрицательное в силу  $w_k < 0$ , т. е. учитывается вогнутость  $\dot{v}(t)$ .

Осталось требование  $\gamma(h)/\sqrt{h} = 1/[3\sqrt{\pi}]$ . При  $h \rightarrow +\infty$  имеем

$$\sum' \frac{1 - e^{-n^2\pi^2 h}}{n^2\pi^2} \rightarrow \sum' \frac{1}{n^2\pi^2} = \frac{1}{8} \Rightarrow \frac{\gamma(h)}{\sqrt{h}} \rightarrow 0.$$

Если  $h \rightarrow +0$ , то по правилу Лопиталя  $\lim \gamma(h)/\sqrt{h} = \lim 2\sqrt{h} \sum' e^{-n^2\pi^2 h} = \lim 2\sqrt{h} \times 1/[4\sqrt{\pi h}] = 1/[2\sqrt{\pi}] > 1/[3\sqrt{\pi}]$ . Подходящее значение  $h > 0$  определяется численно. Оценка  $h < 1$  для возможности сглаживания «на стыке шагов» согласуется с приведенными выше физическими соображениями.

Рисунок 12 демонстрирует однозначность выбора  $h$  из условия сглаживания  $\gamma(h) = \sqrt{h}/[3\sqrt{\pi}]$ . Рисунки 13 и 14 показывают, что модель (25), требующая лишь численного интегрирования скалярного ОДУ на текущем

отрезке безразмерного времени  $t = t' \in [kh, (k+1)h]$ , эффективно воспроизводит зависимости, представленные в [22], которые получены «точным» решением исходной краевой задачи разностным методом (или системы (12) порядка  $\sim 10$ ).

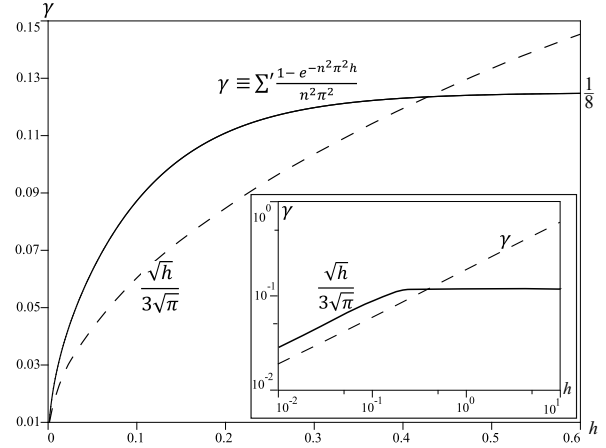


Рис. 12. Модель (25), выбор  $h$

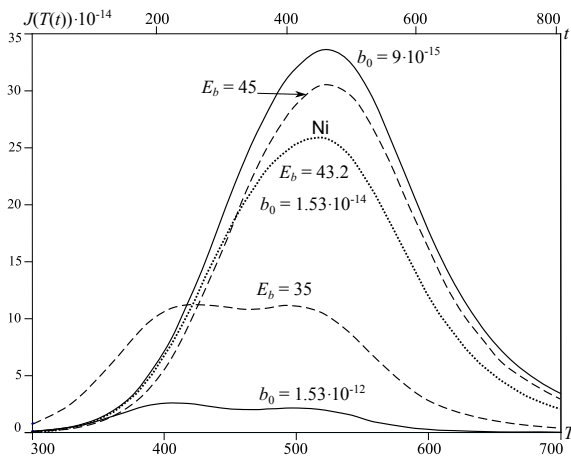


Рис. 13. Модель (25), влияние  $b_0, E_b$

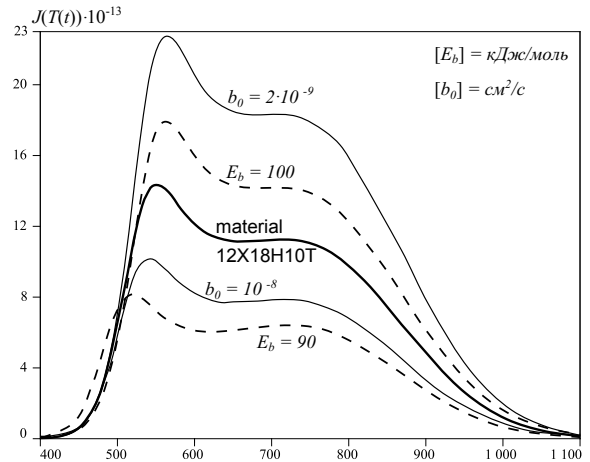


Рис. 14. Модель (25), влияние  $b_0, E_b$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье представлена краевая задача термодесорбции с нелинейными динамическими граничными условиями для моделирования ТДС-спектра дегазации конструкционного материала, предварительно насыщенного водородом. Решение прямой задачи необходимо для качественного сопоставления с экспериментальными данными и как итерационная составляющая алгоритма параметрической идентификации. Вариации параметров позволяют оценить чувствительность ТДС-спектра к изменению выделенных лимитирующих факторов. Для моделирования термо-

десорбционного потока предложен вычислительный алгоритм, требующий (вместо приближенного решения распределенной краевой задачи с текущими приближениями параметров) лишь интегрирования нелинейной системы ОДУ невысокого порядка. Представлены различные модификации с целью понижения порядка системы на основе выделения интегрируемой особенности. Приведены результаты вычислительных экспериментов, использующих экспериментальные данные по никелю и стали 12X18H10T.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-01-00744).

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Взаимодействие* водорода с металлами / Ред. А. П. Захаров. М.: Наука, 1987. 296 с.
2. *Водород* в металлах / Ред. Г. Алефельд и И. Фёлькль. М.: Мир, 1981. Т. 1, 506 с.; т. 2, 430 с.
3. *Заика Ю. В.* Интегральные операторы прогнозирования и идентификация моделей водородопроницаемости. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2013. 505 с.
4. *Заика Ю. В., Кости́кова Е. К.* Аппроксимация краевой задачи термодесорбции водорода системой ОДУ // Труды Карельского научного центра РАН. 2015. № 10. С. 42–53. doi: 10.17076/mat147
5. *Изотопы* водорода. Фундаментальные и прикладные исследования / Ред. А. А. Юхимчук. Саров: 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. *Ленг С.* Эллиптические функции. М.: Наука, 1984. 312 с.
8. *Мартинсон Л. К., Малов Ю. И.* Дифференциальные уравнения математической физики. М.: МГТУ, 2002. 368 с.
9. *Михлин С. Г., Смолицкий Х. Л.* Приближенные методы решения дифференциальных и интегральных уравнений. М.: Наука, 1965, 384 с.
10. *Писарев А. А., Цветков И. В., Маренков Е. Д., Ярмо С. С.* Проницаемость водорода через металлы. М.: МИФИ, 2008. 144 с.
11. *Уиттекер Э. Т., Ватсон Дж. Н.* Курс современного анализа, Часть 2. М.: Гл. ред. физ.-мат. лит., 1963. 516 с.
12. *Черданцев Ю. П., Чернов И. П., Тюрин Ю. И.* Методы исследования систем металл–водород. Томск: ТПУ, 2008. 286 с.
13. *Evard E. A., Gabis I. E., Yartys V. A.* Kinetics of hydrogen evolution from  $MgH_2$ : experimental studies, mechanism and modelling // International Journal of Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35. P. 9060–9069. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.05.092
14. *Gabis I. E.* The method of concentration pulses for studying hydrogen transport in solids // Technical Physics. 1999. Vol. 44, no. 1. P. 90–94. doi: 10.1134/1.1259257

## REFERENCES

1. *Vzaimodeistvie* vodoroda s metallami [Interaction of hydrogen with metals]. Ed. A. P. Zakharov. Moscow: Nauka, 1987. 296 p.
2. *Vodorod* v metallakh [Hydrogen in metals]. Eds G. Alefeld, J. Völk. Moscow: Mir, 1981. Vol. 1, 506 p.; vol. 2, 430 p.
3. *Zaika Yu. V.* Integral'nye operatory prognozirovaniya i identifikatsiya modelei vodorodopronitsaemosti [Integral forecasting

15. *Handbook* of hydrogen storage: new materials for future energy storage / Ed. M. Hirscher. Wiley–VCH, 2010. 353 p.
16. *Indeitsev D. A., Semenov B. N.* About a model of structure–phase transformations under hydrogen influence // Acta Mechanica. 2008. Vol. 195. P. 295–304. doi: 10.1007/s00707-007-0568-z
17. *Lototskiy M. V., Yartys V. A., Pollet B. G., Bowman R. C. Jr.* Metal hydride hydrogen compressors: a review // International Journal of Hydrogen Energy. 2014. Vol. 39. P. 5818–5851. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.01.158
18. *Popov V. V., Denisov E. A.* Inhibition of hydrogen permeability by TiN: evaluation of kinetic parameters / Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials / Eds T. N. Veziroglu et al. Springer. 2007. P. 671–680. doi: 10.1007/978-1-4020-5514-0
19. *The hydrogen economy* / Eds M. Ball, M. Wietschel. Cambridge Univ. Press, 2009. 646 p.
20. *Varin R. A., Czujko T., Wronski Z. S.* Nanomaterials for solid state hydrogen storage. Springer, New York, 2009. 338 p. doi: 10.1007/978-0-387-77712-2
21. *Zaika Yu. V., Bormatova E. P.* Parametric identification of a hydrogen permeability model by delay times and conjugate equations // International Journal of Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36, no 1. P. 1295–1305. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.07.099
22. *Zaika Yu. V., Kostikova E. K.* Computer simulation of hydrogen thermodesorption // Advances in Materials Science and Applications. World Acad. Publ. 2014. Vol. 3, iss. 3. P. 120–129. doi: 10.5963/AMSA0303003
23. *Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I.* Boundary-value problem with moving bounds and dynamic boundary conditions: diffusion peak of TDS-spectrum of dehydrating // Applied Mathematical Modelling. Elsevier. 2009. Vol. 33, no 10. P. 3776–3791. doi: 10.1016/j.apm.2008.12.018
24. *Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I.* Hydrogen-solid boundary-value problems with dynamical conditions on surface // Mathematical Modelling. Nova Sci. Publishers. 2013. P. 269–302.

Поступила в редакцию 30.05.2016

operators and identification of hydrogen permeability models]. Petrozavodsk: KarRC of RAS, 2013. 505 p.

4. *Zaika Yu. V., Kostikova E. K.* Approksimacija kraevoy zadachi termodesorbtsii vodoroda sistemoy ODU [Approximation of the boundary-value problem of hydrogen thermal desorption by ODE system]. *Tруды Карельского научного центра РАН* [Transactions of KarRC of RAS]. 2015. No 10. P. 42–53. doi: 10.17076/mat147

5. *Izotopy vodoroda. Fundamental'nye i prikladnye issledovaniya* [Hydrogen isotopes. Fundamental and applied studies]. Ed. A. A. Yukhimchuk. Sarov: RFYaTs-VNIIEF, 2009. 697 p.
6. *Kunin L. L., Golovin A. I., Surovoi Iu. I., Khokhrin V. M.* Problemy degazatsii metallov [Problem of metal degassing]. Moscow: Nauka, 1972. 324 p.
7. *Leng S.* Elliptic functions. Addison–Wesley publishing, 1973.
8. *Martinson L. K., Malov Yu. I.* Differentsial'nye uravneniya matematicheskoi fiziki [Differential equations of mathematical physics]. Moscow: MGTU, 2002. 368 p.
9. *Mikhlin S. G., Smolitskii Kh. L.* Priblizhennyye metody resheniia differentsialnykh i integralnykh uravnenii [Approximate differential and integral equation solving]. Moscow: Nauka, 1965. 384 p.
10. *Pisarev A. A., Tsvetkov I. V., Marenkov E. D., Yarko S. S.* Pronitsaemost' vodoroda cherez metally [Hydrogen permeability through metals]. Moscow: MIFI, 2008. 144 p.
11. *Whittaker E. T., Watson G. N.* A Course of Modern Analysis. Cambridge University Press, 1996, 612 p.
12. *Cherdantsev Yu. P., Chernov I. P., Tyurin Yu. I.* Metody issledovaniya sistem metall–vodorod [Methods of studying metal–hydrogen systems]. Tomsk: TPU, 2008. 286 p.
13. *Evard E. A., Gabis I. E., Yartys V. A.* Kinetics of hydrogen evolution from  $MgH_2$ : experimental studies, mechanism and modelling. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35. P. 9060–9069. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.05.092
14. *Gabis I. E.* The method of concentration pulses for studying hydrogen transport in solids. *Technical Physics*. 1999. Vol. 44, no. 1. P. 90–94. doi: 10.1134/1.1259257
15. *Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage.* Ed. M. Hirscher. Wiley–VCH, 2010. 353 p.
16. *Indeitsev D. A., Semenov B. N.* About a model of structure–phase transformations under hydrogen influence. *Acta Mechanica*. 2008. Vol. 195. P. 295–304. doi: 10.1007/s00707-007-0568-z
17. *Lototskiy M. V., Yartys V. A., Pollet B. G., Bowman R. C. Jr.* Metal hydride hydrogen compressors: a review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 39. P. 5818–5851. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.01.158.
18. *Popov V. V., Denisov E. A.* Inhibition of hydrogen permeability by TiN: evaluation of kinetic parameters. *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials* Eds T. N. Veziroglu et al. Springer. 2007. P. 671–680. doi: 10.1007/978-1-4020-5514-0
19. *The hydrogen economy.* Eds M. Ball, M. Wietschel. Cambridge Univ. Press, 2009. 646 p.
20. *Varin R. A., Czujko T., Wronski Z. S.* Nanomaterials for solid state hydrogen storage. Springer, New York, 2009. 338 p. doi: 10.1007/978-0-387-77712-2
21. *Zaika Yu. V., Bormatova E. P.* Parametric identification of a hydrogen permeability model by delay times and conjugate equations. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36, no. 1. P. 1295–1305. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.07.099
22. *Zaika Yu. V., Kostikova E. K.* Computer simulation of hydrogen thermodesorption. *Advances in Materials Science and Applications. World Acad. Publ.* 2014. Vol. 3, iss. 3. P. 120–129. doi: 10.5963/AMSA0303003
23. *Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I.* Boundary-value problem with moving bounds and dynamic boundary conditions: diffusion peak of TDS-spectrum of dehydriding. *Applied Mathematical Modelling. Elsevier*. 2009. Vol. 33, no. 10. P. 3776–3791. doi: 10.1016/j.apm.2008.12.018
24. *Zaika Yu. V., Rodchenkova N. I.* Hydrogen-solid boundary-value problems with dynamical conditions on surface. *Mathematical Modelling. Nova Sci. Publishers*. 2013. P. 269–302.

Received May 30, 2016

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:

### Заика Юрий Васильевич

руководитель лаб., д. ф.-м. н.  
Институт прикладных математических исследований Карельского научного центра РАН  
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск,  
Республика Карелия, Россия, 185910  
эл. почта: zaika@krc.karelia.ru  
тел.: (8142) 766312

### Костикова Екатерина Константиновна

научный сотрудник, к. ф.-м. н.  
Институт прикладных математических исследований Карельского научного центра РАН  
ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск,  
Республика Карелия, Россия, 185910  
эл. почта: kostikova@krc.karelia.ru  
тел.: (8142) 766312

## CONTRIBUTORS:

### Zaika, Yury

Institute of Applied Mathematical Research,  
Karelian Research Centre, Russian Academy of Sciences  
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia,  
Russia  
e-mail: zaika@krc.karelia.ru  
tel.: (8142) 766312

### Kostikova, Ekaterina

Institute of Applied Mathematical Research,  
Karelian Research Centre, Russian Academy of Sciences  
11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia,  
Russia  
e-mail: kostikova@krc.karelia.ru  
tel.: (8142) 766312