

УДК 519.6, 539.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ ВОДОРОДПРОНИЦАЕМОСТИ

Ю. В. ЗАЙКА, Е. П. БОРМАТОВА

Рассматривается обратная задача параметрической идентификации нелинейной модели водородопроницаемости. В зависимости от объема экспериментальной информации предложена методика оценки параметров переноса: десорбции и диффузии.

Введение. Экспериментальный метод проницаемости является классическим и подробно изложен, например, в [1, 2]. Вместе с тем имеется определенный разброс в оценках значений параметров моделей. Одна из основных причин: как известно, обратные задачи математической физики характеризуются высокой чувствительностью к экспериментальным и вычислительным погрешностям. Кроме того, традиционный «метод подгонки» обычно не гарантирует единственности набора параметров, удовлетворительно аппроксимирующих экспериментальные кривые проницаемости. Поэтому, во-первых, необходимо определить объем данных, достаточный для однозначной параметрической идентификации модели. Во-вторых, алгоритм оценки параметров должен быть корректным (в частности, не содержащим операции дифференцирования зашумленных измерений).

Будем ориентироваться на следующий вариант эксперимента. Мембрана толщины ℓ из исследуемого материала (металла или сплава) является перегородкой вакуумной камеры. При фиксированной температуре образца с входной стороны скачкообразно создается давление $\bar{p}_0 = \text{const}$ молекулярного водорода. С выходной стороны производится вакуумирование и с помощью масс-спектрометра определяется

выходной десорбционный поток $J = J(t)$, t — время. Потоки подразумеваем отнесенными к единице площади, т. е. речь идет о плотностях. На самом деле измеряется давление на выходе:

$$p_\ell(t) = \theta_1 \int_0^t \exp\{(\tau - t)\theta_0^{-1}\} J(\tau) d\tau, \quad J(t) = [\dot{p}_\ell(t) + p_\ell(t)\theta_0^{-1}]\theta_1^{-1},$$

где θ_i — характеристики вакуумной установки. Вычисление J по p_ℓ — обратная задача, на которой не останавливаемся (см., например, [3]). По достижении стационара $J(t) \approx \bar{J} = \text{const}$, $t \geq t_*$, на входе резко увеличиваем давление до значения $\bar{p}_0^+ > \bar{p}_0$ и дожидаемся последующего установления десорбции при $t \geq t^* > t_*$. Такой вариант предпочтительнее двух классических экспериментов, поскольку нет необходимости в повторной дегазации образца и «старт» второго этапа происходит не с нулевого начального распределения атомарного водорода в пластине, а с предшествующего стационара (разнообразие повышает информативность). Выход на стационар носит асимптотический характер. Но t_* и t^* не следует выбирать слишком большими, чтобы переходные процессы «не потерялись» на фоне стационарных.

Зависимость параметров водородопроницаемости от температуры T считаем аррениусовской. Например, для коэффициента диффузии $D = D_0 \exp\{-E_D/[RT]\}$. Теоретически достаточно двух значений при различных температурах для определения предэкспоненты и энергии активации. При необходимости допустимы другие зависимости от T . Давления и концентрации $c(t, x)$ растворенного водорода считаем относительно малыми: $D \neq D(c)$.

Модель. Рассмотрим вариант с объемной десорбцией [1]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (t, x) \in (0, t_*) \times (0, \ell), \quad c(0, x) = 0, \quad x \in [0, \ell], \quad (1)$$

$$P \equiv \mu s \bar{p}_0, \quad P - bc_0^2(t) = -D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad bc_\ell^2(t) = -D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=\ell}, \quad (2)$$

$c_0(t) \equiv c(t, 0)$, $c_\ell(t) \equiv c(t, \ell)$. Здесь μ — кинетический коэффициент, s — коэффициент прилипания, b — коэффициент десорбции. Вакуумная система настолько мощная, чтобы пренебречь ресорбцией: $\mu s p_\ell \approx 0$. По измерениям известна функция $J \equiv J_\ell(t) = bc_\ell^2(t)$. Для второго этапа эксперимента ($t \in [t_*, t^*]$) начальное распределение $c(t_*, x)$ — стационар, а $\bar{p}_0$ заменяем на $\bar{p}_0^+$.

Влияние дефектов. Вместо уравнения диффузии имеем систему:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - a_1 c + a_2 w, \quad \frac{\partial w}{\partial t} = a_1 c - a_2 w.$$

Здесь $w = w(t, x)$ — концентрация атомов водорода в ловушках (в частности, в микропорах), a_i — коэффициенты обратимого захвата. При необходимости можно ограничить емкость ловушек: $a_1 c \rightarrow a_1 c [1 - w/w_{\max}]$. Такая грубая модель может лишь ответить на вопрос «сколько задерживается» водорода. Для практических целей этого часто достаточно. Кривые проницаемости имеют стандартный S -образный вид кривой насыщения. Значения a_i не влияют на величину стационарного потока десорбции $\bar{J}$. При $a_i > 0$ график $J(t)$ сначала несколько прогибается (идет накопление в дефектах), а затем становится более выпуклым вверх. Так что если удалось совместить модельный и экспериментальный уровень $\bar{J}$, то, когда характерное влияние дефектов заметно, a_i нетрудно подобрать численно. Теоретический учет $a_i > 0$ приводит к значительному усложнению технических выкладок.

Решение прямой задачи. Кратко остановимся на численном решении краевой задачи. Граничные и начальные условия не согласованы в классическом смысле. Поэтому, строго говоря, решение понимается в рамках теории обобщенных решений. Вначале входная сторона испытывает ударную нагрузку из-за скачка давления. График входного потока $F_0(t) \equiv -Dc_x(t, 0)$ имеет вид всплеска с последующим затуханием до стационара $\bar{J}$. В связи с этим (и нелинейностью задачи) схема вычислений носит неявный и итерационный характер. При численном моделировании жесткость задачи понижалась: моделировалось быстрое (линейное и в пределах нескольких секунд) установление $p_0(t)$ до уровня $\bar{p}_0$. Во-первых, это соответствует реалиям эксперимента. Во-вторых, позволяет сгладить эффект δ -функции: теоретический начальный всплеск F_0 может внести большую интегральную составляющую, не характерную для реального материала с ограниченной пропускной способностью. Поэтому также следует «срезать» пик F_0 физически допустимым максимумом ($\leq P$), что в модели ускоряет и установление $c_0(t) \rightarrow \bar{c}_0$. Подчеркнем, что информация о начальном процессе в алгоритмах идентификации не анализируется, используются лишь соотношения интегрального характера.

Разностная схема (Кранка-Николсон) имеет шеститочечный шаблон. В стандартных обозначениях $c_i^k \approx c(t_k, x_i)$, $t_0 = 0$, $x_0 = 0$,

$x_n = \ell$, $\Delta x = h$. На каждом слое по времени аппроксимируем $c_x(t_k, 0) \approx [-3c_0^k + 4c_1^k - c_2^k]/2h$. Подставляя в граничное условие (2) при $x = 0$, получаем выражение $c_0^k = f_0(c_1^k, c_2^k)$. Аналогичным образом $c_n^k = f_n(c_{n-2}^k, c_{n-1}^k)$. На предварительном временном слое все $c_i^k = 0$, $k = -1$. При $k = 0$ сначала полагаем $c_i^0 = 0$, $1 \leq i \leq n-1$, $c_0^0 = f_0(c_1^0, c_2^0)$, $c_n^0 = f_n(c_{n-2}^0, c_{n-1}^0)$. Затем решается методом прогонки трехдиагональная система линейных уравнений. Получаем новые значения c_i^0 , $1 \leq i \leq n-1$. Снова вычисляем $c_0^0 = f_0$, $c_n^0 = f_n$ и решаем систему. Итерации продолжаем до тех пор, пока граничные значения не установятся. На последующих шагах по времени в качестве начальных приближений c_0^k и c_n^k используются значения c_0^{k-1} и c_n^{k-1} . Возмущения на входе доходят до выходной стороны за конечное время. Дискретная аппроксимация «сглаживает» недостатки модели (1)–(2) и адаптирована к реальным условиям эксперимента. Проверка вычислений проводилась выходом распределения $c(t, x)$ на линейный стационар (4) при соблюдении материального баланса:

$$\int_0^\ell c(t, x) dx = - \int_0^t D c_x(t, 0) dt + \int_0^t D c_x(t, \ell) dt. \quad (3)$$

Для второго этапа ($t \in [t_*, t^*]$) построения аналогичны. Численные эксперименты проводились в широком диапазоне: D от 10^{-9} до $10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$; b от 10^{-21} до $10^{-5} \text{ см}^4/\text{с}$; s от 10^{-12} до 10^{-2} ; $\bar{p}_0$ от 0.1 до 10 Торр; $\mu = 1.46 \cdot 10^{21} \text{ 1/см}^2\text{s Торр}$. Из-за разброса порядков величин проводилось масштабирование. Параметры, порождающие кривые проницаемости, «забывались» и затем восстанавливались по излагаемой ниже методике.

Равновесие и стационар. Равновесная пара $(\bar{p}, \bar{c})$ определяется приравниванием к нулю производных:

$$\mu s \bar{p} = b \bar{c}^2 \Rightarrow \bar{c} = \gamma \sqrt{\bar{p}}, \quad \gamma \equiv \sqrt{\mu s b^{-1}}.$$

Тем самым, эксперимент проводится в области $\bar{c} \sim \sqrt{\bar{p}}$. Когда коэффициент γ известен, параметр $s = b\gamma^2/\mu$ можно исключить из дальнейших рассуждений. Стационарное распределение атомов H линейно:

$$c_t = 0 \Rightarrow c(t_*, x) = -D^{-1} \bar{J} x + \bar{c}_0, \quad \bar{c}_0 = \sqrt{b^{-1}(P - \bar{J})}. \quad (4)$$

Из соотношения $\bar{J} = b\bar{c}_\ell^2$ выражаем стационарное значение $\bar{c}_\ell$ и приравниваем к $c(t_*, \ell)$:

$$\sqrt{\bar{J}} - \sqrt{P - \bar{J}} + \ell\sqrt{b}D^{-1}\bar{J} = 0 \quad (P \equiv \mu s \bar{p}_0). \quad (5)$$

Из двух таких уравнений, соответствующих давлениям $\bar{p}_0$ и $\bar{p}_0^+$, исключаем μs : $z \equiv \ell\sqrt{b}/D$,

$$\left(\frac{\bar{J}_+^2}{\bar{p}_0^+} - \frac{\bar{J}^2}{\bar{p}_0}\right)z^2 + 2\left(\frac{\bar{J}_+^{3/2}}{\bar{p}_0^+} - \frac{\bar{J}^{3/2}}{\bar{p}_0}\right)z + 2\left(\frac{\bar{J}_+}{\bar{p}_0^+} - \frac{\bar{J}}{\bar{p}_0}\right) = 0. \quad (6)$$

Корни разного знака, комплекс $z = \ell\sqrt{b}/D$ определяется однозначно. Затем из уравнения (5) находим значение s , далее вычисляем $b = \mu s/\gamma^2$ и $D = \ell\sqrt{b}/z$. Целесообразно предварительно уравнение (6) разделить на $\bar{J}$ и перейти к безразмерной переменной $z\sqrt{\bar{J}}$.

При указанном объеме информации задача параметрической идентификации решается элементарными выкладками. Перейдем к следующему этапу: попытаемся сэкономить на экспериментах насыщения-дегазации. К тому же другие эксперименты характеризуются своими погрешностями. Можно ли однозначно найти параметры, не определяя предварительно коэффициент равновесной растворимости γ ?

Время запаздывания. Линейная задача. Вместо граничных условий (2) рассмотрим линейные:

$$c_0(t) \equiv c(t, 0) = \bar{c}_0 = \text{const}, \quad c_\ell(t) \equiv c(t, \ell) = 0. \quad (7)$$

Краевую задачу (1), (2) будем обозначать как *I*, а (1), (7) — как *II*. График функции (количество атомов H , десорбировавшихся с единичной площадки при $x = \ell$)

$$S_{II}(t) = \int_0^t J_{II}(\tau) d\tau, \quad J_{II}(t) = F_\ell(t) \equiv -D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=\ell},$$

имеет асимптоту. Пересечение ее с осью t носит название времени запаздывания: $t_0 = \ell^2/6D$ [1]. Уравнение касательной к графику $S(t)$ в точке (t_*, S_*) (индекс *II* у t_* , J , S опускаем): $S = S(t_*) + \bar{J} \cdot (t - t_*)$ ($\dot{S} = J$). Следовательно, значение t_0 достаточно точно вычисляется как $t_* - S_*/\bar{J}$, $S_* = S(t_*)$. Важно, что t_0 не зависит от $\bar{c}_0$. Обычно принимают $c_0(t) = \bar{c}$, где $\bar{c} \sim \sqrt{\bar{p}_0}$ — равновесная с давлением $\bar{p}_0$ концентрация. Другой вариант: $\bar{c}_0$ равна установившейся концентрации $\bar{c}_0$ в задаче *I*. Поскольку $P = b\bar{c}^2$, $P - b\bar{c}_0^2 = \bar{J}$, то $\bar{c} > \bar{c}_0$, $\bar{J} = b\bar{c}_\ell^2 \Rightarrow \bar{c}^2 = \bar{c}_0^2 + \bar{c}_\ell^2$. Формально задача *II* — первого рода. Но при

$\tilde{c}_0 = \bar{c}_0 = \sqrt{b^{-1}(P - \bar{J})}$ она косвенно связана с нелинейной задачей *I* третьего рода. Когда поток атомов H на входную поверхность значительно превосходит пропускную способность мембраны ($P \gg \bar{J}$), имеем $\bar{c}_0 \approx \bar{c}$. Наконец, из формулы (4) следует $\bar{c}_0 = \bar{c}_\ell + \bar{J}\ell D^{-1}$, и если $\bar{c}_\ell \ll \bar{c}_0$, то $\bar{c}_0 \approx \bar{J}\ell D^{-1}$ (в задаче *II* $\tilde{c}_0 = \bar{J}\ell D^{-1}$).

Замечание 1. Вычислительные эксперименты в широком диапазоне параметров показали, что значения коэффициента диффузии слабо влияют на точность приближения $\bar{c}_0 \approx \bar{J}\ell D^{-1}$. Определяющим является параметр bP — чем он меньше, тем «дальше модели» *I* и *II* ($\tilde{c}_0 = \bar{c}_0$), лимитирующим фактором становятся и поверхностные процессы. Действительно, если значительно уменьшить падающий на входную поверхность поток $P = \mu s \bar{p}_0$, то проникающий поток $\bar{J}$ будет очень мал и $\bar{c}_\ell \approx \bar{c}_0$. Если уменьшить b , то на выходе десорбция будет слабой, что способствует росту $\bar{c}_\ell$ ($c_\ell(t)$ монотонно растет до уровня $\bar{c}_\ell$). Обратно, если b относительно велик, то на выходной стороне активная десорбция понижает концентрацию $\bar{c}_\ell$, и в итоге получаем задачу *II* с $c_\ell(t) = 0$. Рост bP влечет уменьшение времени установления стационарной концентрации: $c_0(0) = 0 \rightarrow \bar{c}_0$. Когда модели перекрываются (*I* вырождается в *II*), большие (но не слишком) вариации коэффициентов s, b практически не влияют на время запаздывания $t_0 = \ell^2/6D$. В этом и проявляется некорректность обратной задачи. В качественных рассуждениях (сильно, слабо, практически) авторы условно ориентировались на погрешность в 10% при определении проникающего потока водорода.

Для второго этапа ($t \in [t_*, t^*]$) сделаем замену $\hat{c}(t, x) = c(t, x) - c(t_*, x)$ и примем t_* за начало отсчета времени. В линейном приближении *II* ($\tilde{c}_0 = \bar{c}_0$) получим ту же краевую задачу для $\hat{c}$, только вместо $\bar{c}_0$, $J_{II}(t)$ будут $\Delta \bar{c} = \bar{c}_0^+ - \bar{c}_0$ и $\Delta J_{II} = J_{II} - \bar{J}_{II}$. Новое время запаздывания вычисляется по формуле

$$\Delta t_0 = \Delta t_* - \frac{\Delta S_*}{\Delta \bar{J}_{II}}, \quad \Delta S_* \equiv \int_0^{\Delta t_*} \Delta J_{II}(\tau) d\tau, \quad \Delta \bar{J}_{II} \equiv \bar{J}_{II}^+ - \bar{J}_{II},$$

$\Delta t_* \equiv t^* - t_*$. В исходном времени интегрирование по $\tau \in [t_*, t^*]$.

Изложим схему идентификации. Напомним, что s и $z = \ell\sqrt{b}/D$ известны из анализа стационаров. По известной из эксперимента плотности десорбции $J(t)$ вычисляем $t_1 = t_* - S_*/\bar{J}$ и $t_2 = \Delta t_* - \Delta S_*/\Delta \bar{J}$, где вместо $\Delta J_{II}(t)$ используем $\Delta J(t) = J(t) - \bar{J}$, а $\Delta \bar{J} = \bar{J}^+ - \bar{J}^-$. Если t_i совпадают с высокой точностью, то обоснованно предполагаем, что

эксперимент находится в зоне вырождения модели I в II . Хотя теоретически t_i могут совпасть и в I при специально подобранных $\bar{p}_0, \bar{p}_0^+$. Из $t_i = \ell^2/6D$ находим оценку коэффициента диффузии D . Далее вычисляем $\bar{c}_0 = \bar{J}\ell D^{-1}$, $\bar{c}_0^+ = \bar{J}^+\ell D^{-1}$. Сопоставляя с $\bar{c}_0 = \sqrt{b^{-1}(P - \bar{J})}$, $\bar{c}_0^+ = \sqrt{b^{-1}(P^+ - \bar{J}^+)}$, находим оценку коэффициента десорбции b . Более надежным значением является $\sqrt{b} = Dz/\ell$. Наконец, численно решаем задачу I с полученными s, b, D и сравниваем модельную кривую $J(t) = bc_\ell^2(t)$ с экспериментальной. Если результат неудовлетворителен, то полученные оценки s, b, D принимаем в качестве начального приближения для исходной модели I .

Нелинейная модель. Чем «дальше» друг от друга модели I и II , тем лучше обусловлена обратная задача. Скорости диффузии и (де)сорбционных процессов должны быть соизмеримыми по порядкам (заметим, что $[\sqrt{bP}] = \text{см}/\text{с} = [D/\ell]$). Следовательно, речь идет о невысоких температурах: химические процессы активируются с ростом температуры значительно быстрее диффузии. В прикладном плане модель I нацелена, например, на исследование тонких пленок или стенок, когда концентрации очень малы и требуется оценить медленное (но на значительном интервале времени) накопление водорода (или его изотопов) с внешней стороны.

Замечание 2. По классической кривой проницаемости нельзя однозначно сделать вывод о соизмеримости диффузии и (де)сорбции. Поэтому и предлагается эксперимент с двумя давлениями и «стартом» на втором этапе не с нуля, а с достигнутого стационара. Если взять $\bar{J}$ и $t_0 = t_* - S_*/\bar{J}$ из задачи I и принять в II $D = \ell^2/6t_0$, $\bar{c}_0 = \bar{J}\ell/D$, то в II будет то же установившееся значение $\bar{J}$. Практически неразличимы и переходные процессы. Например, при $bP \sim 10^{-7}$, $D = 10^{-6}$ концентрация $\bar{c}_0$ больше $\ell\bar{J}/D$ почти в два раза, t_0 превосходит $\ell^2/6D$ более чем в три раза. Однако графики $J(t)$ в моделях I и II (D и $\bar{c}_0$ вычисляются как указано выше) совпадают в пределах 5%.

Перейдем к оценке времени запаздывания в модели I , $t \in [0, t_*]$. Обозначим

$$R(t) = \int_0^t F_0(\tau) d\tau, \quad F_0(t) = -D \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_0, \quad R_* = R(t_*).$$

Определим функцию $\eta(t) \equiv F_0(t) - \bar{J}$ и представим $R(t)$ в форме

$$R(t) = M(t) + \bar{J}t, \quad M(t) \equiv \int_0^t \eta(\tau) d\tau,$$

где интеграл в пределе конечен ($\approx M_* = M(t_*)$) из-за большой скорости убывания функции $|\eta(t)|$, $t \gg 1$ ($\dot{R} = F_0 \rightarrow \bar{J}$).

При $t = t_*$ из материального баланса (3) и представления (4) имеем

$$M_* + \bar{J}t_* - S_* = \int_0^{t_*} c(t_*, x) dx = \bar{c}_0 \ell - \frac{\bar{J}\ell^2}{2D}.$$

Подставляя $\bar{c}_0 = \bar{c}_\ell + \bar{J}\ell/D$, $\bar{c}_\ell = \bar{I}/\sqrt{b}$, для времени запаздывания $t_0 = t_* - S_*/\bar{J}$ имеем

$$t_0 = \frac{\ell^2}{2D} + \frac{\ell}{\bar{I}\sqrt{b}} - \frac{M_*}{\bar{J}}, \quad I \equiv \sqrt{J}. \quad (8)$$

С учетом уравнения для стационара (5):

$$\frac{\ell\sqrt{b}\bar{I}}{D} = \chi - 1, \quad \chi^2 \equiv \frac{P}{\bar{J}} - 1 \Rightarrow t_0 = \frac{\ell^2}{2D} \cdot \frac{\chi + 1}{\chi - 1} - \frac{M_*}{\bar{J}}. \quad (9)$$

В рассматриваемом диапазоне параметров модели $M_* > 0$, откуда следует оценка $t_0 < (\chi + 1)(\chi - 1)^{-1}\ell^2/2D$. Она тем точнее, чем меньше относительный всплеск $(F_0 - \bar{J})/\bar{J}$ и быстрее установление $F_0 \rightarrow \bar{J}$. Когда по условию эксперимента $P \gg \bar{J}$, то с достаточно малой погрешностью справедливо $t_0 \lesssim \ell^2/2D$. При выполнении неравенства $(M_* - \bar{c}_\ell\ell)/\bar{J} \ll \ell^2/2D$ из представления (8) следует $t_0 \approx \ell^2/2D$.

Замечание 3. Когда модель I вырождается в II ($\check{c}_0 = \bar{c}_0$), из $\bar{c}_0 = \bar{J}\ell/D$ и $t_0 = \ell^2/6D$ следует $M_* = \bar{J}\ell^2/3D$. Увеличение времени запаздывания с ростом влияния (де)сорбционных процессов происходит за счет увеличения t_* , времени установления $c_0(t) \rightarrow \bar{c}_0$ и уменьшения $\bar{J}$. Например, в модели I при $\ell = 2 \cdot 10^{-2}$, $D = 10^{-6}$, $b = 10^{-20}$, $s = 10^{-8}$, $\bar{p}_0 = 1$ (т.е. $\sqrt{bP} \approx 4 \cdot 10^{-4} \sim D/\ell$) имеем $\bar{J} = 1.2 \cdot 10^{12}$, $\bar{c}_0 = 3.6 \cdot 10^{16}$, $\bar{c}_\ell = 1.1 \cdot 10^{16}$, $t_* \sim 500$, $t_0 = 130$, в то время как в II (с установившимся в I значением концентрации $\bar{c}_0$) $\bar{J} = 1.8 \cdot 10^{12}$, $t_* \sim 300$, $t_0 = 67$.

Поставим вопрос: когда под интегралом можно полагать $F_0 \approx \bar{J}$ ($\Rightarrow M_* \approx 0$)? Запишем материальный баланс (3) для вырожденной модели II после установления:

$$\frac{\check{c}_0\ell}{2} = \int_0^{t_*} F_0(\tau) d\tau - S(t_*) = R_* - S_*, \quad J = J_{II}.$$

Используя выражения $t_0 = t_* - S_*/\bar{J}$, $\bar{c}_0 = \bar{J}\ell/D$, $t_0 = \ell^2/6D$, получим $R_* = \bar{J}t_* + 2\bar{J}t_0$. Итак, ответ: при $t_0 \ll t_*$. Аналогичный эффект численно обнаружен и в модели I .

Схема вычислений по разделению b , D такова. За начальное приближение примем, например, $D = \ell^2/3t_0$ и вычислим $\sqrt{b} = Dz/\ell$, M_* (решая задачу I). Затем из уравнения (9) находим следующее приближение D и так до установления итерационного процесса. Пока M_* меньше истинного значения и растет, приближения D будут верхними убывающими оценками, когда M_* больше — наоборот («вилка»). Итерационный характер алгоритма связан с тем, что на входе нет информации ни о концентрации $c_0(t)$, ни о потоке $F_0(t)$.

В заключение пункта рассмотрим вариант существенного улучшения обусловленности решения обратной задачи, хотя он связан с дополнительными затратами. Пусть известен общий расход водорода. Либо он непосредственно измерен с входной стороны, либо вычислен как интеграл от $J(t)$ плюс количество H в пластине (на единицу площади). Это предполагает быстрое охлаждение образца с последующей дегазацией в вакууме. Либо быстро убираем водород из входной камеры (например, открыв на мгновение предварительно вакуумированный баллон большой емкости). При этом для сокращения времени эксперимента можно соединить входную и выходную камеры, поскольку нас интересует только общее количество атомов H в пластине.

Обратимся ко второму этапу эксперимента: $\bar{p}_0 \rightarrow \bar{p}_0^+$, $t \in [t_*, t^*]$. Сделаем замену: $\hat{c}(t, x) = c(t, x) - c(t_*, x)$,

$$c(t_*, x) = \bar{c}_0 - D^{-1}\bar{J}x, \quad \frac{\partial \hat{c}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \hat{c}}{\partial x^2}, \quad t > t_*, \quad \hat{c}(t_*, x) = 0,$$

$$-D \frac{\partial \hat{c}}{\partial x} \Big|_{x=0} = F_0(t) - \bar{J} \equiv \Delta F_0(t), \quad -D \frac{\partial \hat{c}}{\partial x} \Big|_{x=\ell} = J(t) - \bar{J} \equiv \Delta J(t).$$

Для нового времени запаздывания получаем выражения

$$\Delta t_0 = \frac{\ell \Delta \bar{c}_0}{\Delta \bar{J}} - \frac{\ell^2}{2D} - \frac{\Delta M_*}{\Delta \bar{J}}, \quad \Delta \bar{c}_0 = \bar{c}_0^+ - \bar{c}_0, \quad \Delta \bar{J} = \bar{J}^+ - \bar{J}, \quad (10)$$

$$\Delta M_* = \int_{t_*}^{t^*} [F_0(t) - \bar{J}^+] dt, \quad \bar{J}t_0 + \Delta \bar{J} \Delta t_0 = \bar{c}_0^+ \ell - \frac{\ell^2 \bar{J}^+}{2D} - (M_* + \Delta M_*).$$

Величина Δt_0 вычисляется как $\Delta t_* - \Delta S_*/\Delta \bar{J}$, а $M_* + \Delta M_*$ — как разность общего расхода водорода с входной стороны и $\bar{J}t_* +$

$\bar{J}^+ \Delta t_*$. Из уравнения (10) после подстановки $\bar{c}_0^+ = \sqrt{b^{-1}(P^+ - \bar{J}^+)} = \ell \sqrt{P^+ - \bar{J}^+} / (zD)$ определяется коэффициент диффузии D .

Сопряженные уравнения. Остановимся на применении сопряженных уравнений в задачах идентификации моделей водородопроницаемости. Определим сопряженное к (1) уравнение $\psi_t = -D\psi_{xx}$. Для любого решения (сопряженной функции) интегрированием по частям получаем

$$\begin{aligned} 0 = \int_0^{t_*} \int_0^\ell \psi [c_t - Dc_{xx}] dx dt &= \int_0^\ell (\psi c) \Big|_{t=0}^{t_*} dx - \\ &- D \int_0^{t_*} (c_x \psi) \Big|_{x=0}^\ell dt + D \int_0^{t_*} (\psi_x c) \Big|_{x=0}^\ell dt. \end{aligned} \quad (11)$$

Смысл такого выбора $\psi(t, x)$ в том, чтобы после преобразований не появилось двойного интеграла. Остались величины, связанные с краевыми условиями (и измерениями). В тривиальном случае ($\psi = 1$) получаем уравнение материального баланса.

В соотношение (11) можно подставить выражения $c(t_*, x)$ согласно (4), $c(t, \ell) = \sqrt{J/b}$, $c(0, x) = 0$. Нет информации о $c_0(t)$ и $F_0(t) \equiv -Dc_x(t, 0)$. От одного из соответствующих слагаемых в (11) можно избавиться дополнительным ограничением $\psi(t, 0) = 0$ или $\psi_x(t, 0) = 0$. Плотность входного потока F_0 испытывает всплеск, часто весьма значительный в интегральном измерении. Концентрация $c_0(t)$ в широком диапазоне параметров устанавливается достаточно быстро. Поэтому предпочтительнее исключить из тождества (11) плотность входного потока F_0 ($\psi(t, 0) = 0$).

Для простейшего варианта $\psi = x/\ell$ (знаменатель для нормировки) получаем

$$f(b, D) \equiv \frac{\bar{c}_0 \ell}{2} - \frac{\bar{J} \ell^2}{3D} + S(t_*) - \frac{DS_{1/2}(t_*)}{\ell \sqrt{b}} - \frac{D}{\ell} \int_0^{t_*} c_0(t) dt = 0, \quad (12)$$

$$S(t_*) = S_* = \int_0^{t_*} J(\tau) d\tau, \quad S_{1/2}(t_*) = S_{1/2}^* = \int_0^{t_*} I(\tau) d\tau, \quad I(t) = \sqrt{J(t)},$$

$\bar{c}_0 = \sqrt{b^{-1}(P - \bar{J})}$. Из-за большого разброса порядков величин введем безразмерные переменные

$$z_1 \equiv \frac{\ell}{\bar{I} t_* \sqrt{b}}, \quad z_2 \equiv \frac{D t_*}{\ell^2}, \quad Z \equiv z_1 z_2 = \frac{1}{\bar{I} z} = \frac{D}{\bar{I} \ell \sqrt{b}}, \quad \chi^2 \equiv \frac{P}{\bar{J}} - 1, \quad \chi > 1.$$

Значение Z известно — вычисляется по значениям $\bar{J}$, $\bar{J}^+$. В принятых обозначениях $c_0(t) = c(t; z_1, z_2)$,

$$z_1 \left[\frac{1}{3Z} - \frac{\chi}{2} \right] + \frac{z_2}{t_*} \int_0^{t_*} \frac{\ell c_0(t)}{\bar{J} t_*} dt = \frac{S_*}{\bar{J} t_*} + \frac{Z}{t_*} \cdot \frac{S_{1/2}^*}{\bar{I}}, \quad z_1 z_2 = Z. \quad (13)$$

Подчеркнем, что концентрация $c_0(t)$ неизвестна и определяется параметрами b , D . Нормировки $S_*/\bar{J}$, $S_{1/2}^*/\bar{I}$ понимаются так: вычисляем $J/\bar{J}$, $I/\bar{I}$, а потом интегралы.

Предположим сначала, что $c_0(t) \approx \bar{c}_0$ при вычислении интеграла. Условия эксперимента таковы, что входная поверхность относительно быстро насыщается. Этого легко добиться увеличением давления $\bar{p}_0$ и (или) толщины ℓ . Правда, чем меньше время установления $c_0(t) \approx \bar{c}_0$, тем ближе задачи *I*, *II* и тем чувствительнее вычисляемое значение b к погрешностям (степень некорректности растет). Численно установлено, что в логарифмических координатах зависимость времени установления $c_0(t)$ от параметра bP линейная убывающая. Например, для $D = 10^{-6}$ уже при $bP > 10$ оно меньше нескольких секунд, в то время как t_* — сотни.

Подставляя в уравнение (13) выражение $\bar{c}_0 = \chi \sqrt{\bar{J}/b}$ вместо $c_0(t)$, получаем, что второе (интегральное) слагаемое слева равно χZ и однозначно вычисляется z_1 , т. е. коэффициент десорбции b . Если в силу уравнения (5) для стационара заменить χZ на $1 + Z$, то соотношение (13) после замены $c_0(t)$ на $\bar{c}_0$ перепишется в форме

$$z_1 \left[\frac{\chi}{2} - \frac{1}{3Z} \right] = \frac{t_0 + Z t_{1/2}^0}{t_*}, \quad t_{1/2}^0 \equiv t_* - \frac{S_{1/2}^*}{\bar{I}}, \quad (14)$$

где $t_{1/2}^0$ является временем запаздывания для $I(t) = \sqrt{J(t)}$. В общем случае изложенное — первое приближение. В левой части появится слагаемое:

$$z_1 \left[\frac{\chi}{2} - \frac{1}{3Z} \right] + \frac{z_2}{t_*} \int_0^{t_*} \frac{\ell [\bar{c}_0 - c_0(t)]}{\bar{J} t_*} dt = \frac{t_0 + Z t_{1/2}^0}{t_*}. \quad (15)$$

Следовательно, уравнение (14) даст нижнюю оценку коэффициента b и верхнюю для D , поскольку $Z = z_1 z_2 = D/(\bar{I} \ell / \sqrt{b})$. При текущих b , D вычисляем из краевой задачи *I* функцию $c_0(t)$ и интеграл в левой части уравнения (15). В рассматриваемом диапазоне [...] < 0, так что $z_{1,2}$ могут либо расти, либо убывать одновременно. Но этому мешает постоянство $z_1 z_2 = Z$. Подставляя $z_2 = Z/z_1$, получаем квадратное уравнение по z_1 (корни разного знака). По z_1 , Z находим очередные

значения b , D . Итерации продолжаем до установления. Их можно также начинать с $D \approx \ell^2/6t_0$ или $D \approx \ell^2/3t_0$.

Аналогично составляется сопряженное уравнение и для второго этапа эксперимента $t \in [t_*, t^*]$. Следует только учесть, что вместо нулевых начальных данных в тождестве вида (11) будет стационарное распределение $c(t_*, x)$. Если в нашем распоряжении только одна кривая проницаемости ($t \in [0, t_*]$), то следует заменить Z на $z_1 z_2$ и решать систему уравнений (9), (15) относительно переменных b , D .

Упрощенная схема вычислений. Для практических целей может оказаться достаточным следующее приближение. Функция $f(t) = \bar{c}_0 - c_0(t)$ быстро убывает: $f(0) = \bar{c}_0$, $f(\hat{t}) \approx 0$, $\hat{t} < t_*$. Аппроксимируем, например, $f(t) = \bar{c}_0 \exp\{-at\}$. Константа $a > 0$ подбирается из условия $f(\hat{t}) \approx 0$ для априорной оценки времени установления $\hat{t}$ входной концентрации $c_0(t)$ ($a\hat{t} \approx 5 - 7$). Тогда интегральное слагаемое в уравнении (15) будет известным числом $\approx \chi Z/(at_*)$. Интегрируя по $t \in [0, t_*]$ граничное условие $P - bc_0^2(t) = F_0(t)$ с подстановкой $c_0(t) \approx \bar{c}_0[1 - \exp\{-at\}]$, получаем $M_* \approx (P - \bar{J})3/2a$ в соотношениях (8), (9). В качественном отношении, по-видимому, предпочтительнее $f(t) = \bar{c}_0(1 - \exp\{-a/t\})$ ($a/\hat{t} \approx 5 - 7$).

Другой вариант: интегрируя по $t \in [0, t_*]$ граничное условие (2) при $x = 0$, имеем

$$(P - \bar{J})t_* - M_* = \int_0^{t_*} bc_0^2(t) dt = b\alpha\bar{c}_0 \int_0^{t_*} c_0(t) dt.$$

Параметр α появился вследствие теоремы о среднем: $\alpha\bar{c}_0 = c_0(\xi)$, $\xi \in (0, t_*)$ ($c_0(t) \approx \bar{c}_0 \Rightarrow \alpha \approx 1$). Подставляя интеграл от $c_0(t)$ из уравнения (13), имеем выражение для M_* , которое следует подставить в (8), (9). С учетом $z = \ell\sqrt{b}/D$, $z\bar{I} = \chi - 1$ получим явное выражение для D . Остается поварьировать α в окрестности единицы.

Заключение. Параметры поверхностных и диффузионных процессов определяются в одном эксперименте. Это представляется более корректным, чем использование «табличных данных» по каждому коэффициенту в отдельности из различных источников. Достаточно лишь информации о плотности десорбционного потока с выходной стороны мембраны, на входе «черного ящика» можно не проводить измерений. Но, естественно, при этом алгоритм идентификации, образно говоря, теряет хорошую обусловленность и некорректность обратной задачи усиливается. Рассмотренный диапазон порядков величин

слишком велик для однозначных рекомендаций. В конкретном случае, когда из физических соображений известен достаточно узкий диапазон, следует переходить к безразмерным переменным x_i : $D = \tilde{D}x_1$, $b = \tilde{b}x_2$, $s = \tilde{s}x_3$ (волной фиксируются характерные порядки). Например, уравнение стационара (5) переписется в форме

$$\sqrt{\alpha x_3 - 1} - \beta X = 1, \quad \alpha \equiv \frac{\mu \tilde{s} \tilde{p}_0}{\tilde{J}}, \quad \beta \equiv \frac{\tilde{I} \ell \sqrt{\tilde{b}}}{\tilde{D}}, \quad X \equiv \frac{\sqrt{x_2}}{x_1}.$$

На заключительном этапе, когда получено решение в окрестности «истинного», целесообразно дополнительно применить локально сходящийся алгоритм метода наименьших квадратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кунин Л. Л., Головин А. И., Суровой Ю. И., Хохрин В. М. Проблемы дегазации металлов. М.: Наука, 1972.
2. Бекман И. Н., Габис И. Е., Компаниец Т. И., Курдюмов А. А., Лясников В. Н. Исследование водородопроницаемости в технологии производства изделий электронной техники/ Обзоры по электронной технике, серия 7, вып. 1 (1084). М.: ЦНИИ "ЭЛЕКТРОНИКА", 1985.
3. Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979.