

01;03

## Параметрическая идентификация модели переноса водорода сквозь двухслойные мембраны

© Ю.В. Заика

Петрозаводский государственный университет,  
185640 Петрозаводск, Россия

(Поступило в Редакцию 16 февраля 1999 г.)

Рассматривается нелинейная обратная задача определения по экспериментальным данным параметров водородопроницаемости двухслойных мембран. Модель учитывает не только диффузионные, но и адсорбционно-десорбционные процессы. Предложен алгоритм идентификации.

### Введение

Интерес к проблеме взаимодействия водорода и его изотопов с различными материалами определяется задачами энергетики, химического машиностроения, ракетостроения, вакуумной техники и технологии [1–7]. Значительное внимание уделяется различным сплавам, влиянию окисных пленок, защитным покрытиям, многослойным материалам. В дальнейшем будем ориентироваться на экспериментальные возможности, предоставляемые установкой [8]. Определенная сложность связана также с невозможностью изготовления из некоторых тестируемых материалов достаточно прочных мембран. В [6,7] при исследовании водородопроницаемости полупроводников и бериллия используется следующий прием: на подложку из хорошо изученного металла (например, никеля) наносится слой исследуемого материала и о его характере взаимодействия с водородом судят по изменению параметров водородопроницаемости. При наличии нескольких слоев приходится считаться с невозможностью прямых измерений на стыках, что существенно усложняет задачу.

В данной работе принята математическая модель, в которой существенную роль играют не только диффузионные процессы в объеме, но и физико-химические процессы на поверхности [3, с.177–206]. Границы применимости модели здесь обсуждаться не будут. Цель работы — показать принципиальную возможность определения параметров по экспериментальным данным и предложить вычислительный алгоритм идентификации. Математические трудности решения подобных нелинейных обратных задач математической физики хорошо известны. В [9] имеется библиография по соответствующим численным методам. Но в общем случае применение, например, разработанных градиентных методов на каждой итерации требует численного интегрирования уравнений в частных производных при текущих приближениях оцениваемых параметров. Ниже на основе учета специфики конкретной модели предложен алгоритм, требующий лишь квадратурных формул для подсчета нескольких интегралов. При этом измерения на отрезке времени десорбционного потока водорода с выходной стороны двухслойной мембраны входят лишь под знак

интеграла, что обеспечивает определенную помехоустойчивость алгоритма. Реализация не требует создания специализированного программного обеспечения.

Математическое обоснование принятой модели диффузии с динамическими граничными условиями, отражающими поверхностные процессы, дано в [10]. В идейном плане, используя сопряженные уравнения, автор опирается на [11].

### Математическая модель

Рассмотрим двухслойную мембрану. Пусть первый слой (входной) из хорошо изученного металла. Проблема — параметры процессов на стыке и второго (выходного) слоя. Согласно экспериментальному методу проницаемости, со входной стороны предварительно обезводороженной и нагретой до фиксированной температуры  $T(t) = \bar{T}$  мембраны (перегородки вакуумной камеры) скачкообразно создается достаточно высокое постоянное давление  $p(t) = \bar{p}$  водорода в газовой фазе. С выходной стороны производится постоянная откачка газа вакуумной системой. Экспериментальными данными считаем плотность выходного десорбционного потока водорода. Для определенности автор ориентировался на экспериментальную установку [8].

Примем для первого слоя математическую модель

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(T) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (t, x) \in (0, t^+) \times (0, l), \quad (1)$$

$$c(0, x) = \varphi(x), \quad x \in [0, l], \quad (2)$$

$$c_0(t) = c(t, 0) = g(T) q(t), \quad (3)$$

$$\frac{d}{dt} q(t) = \mu s(T) p(t) - b(T) q^2(t) + D(T) \frac{\partial c}{\partial x}(t, 0), \quad (4)$$

$$g(T(0)) q(0) = c_0(0) = \varphi(0). \quad (5)$$

Здесь  $c(t, x)$  — концентрация диффундирующего (атомарного) водорода;  $q(t)$  — концентрация  $H$  на входной поверхности ( $x = 0$ );  $D(T)$  — коэффициент диффузии;  $g(T)$  — коэффициент соответствия между концентрациями на поверхности и в приповерхностном объеме

мембраны;  $\mu$  — кинетическая константа;  $s(T)$  — коэффициент прилипания водорода из газовой фазы к поверхности;  $b(T)$  — коэффициент десорбции. Если в начальный момент времени  $t = 0$  мембрана обезводорожена, то  $\varphi(x) = 0$ . Дифференциальное уравнение (4) отражает баланс потоков. Чем больше давление  $p(t)$ , тем больше атомов водорода в единицу времени оказывается на единичной площадке поверхности. Десорбционный поток с поверхности обратно в объем камеры моделируется для водорода квадратичной зависимостью. Для других газов может использоваться иная функциональная зависимость, ниже это не принципиально. Последнее слагаемое в правой части (4) соответствует оттоку или притоку атомов водорода к поверхности за счет диффузии в объеме мембраны. Начальные и граничные условия согласованы в смысле (5).

Для второго слоя (будем использовать два начала отсчета по оси абсцисс)

$$\frac{\partial c_*}{\partial t} = D_*(T) \frac{\partial^2 c_*}{\partial x^2}, \quad (t, x) \in (0, t^+) \times (0, l_*), \quad (6)$$

$$c_*(0, x) = \varphi_*(x), \quad x \in [0, l_*], \quad (7)$$

$$c_{*l_*}(t) = c_*(t, l_*) = g_*(T) q_*(t), \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} q_*(t) = \mu s_*(T) p_*(t) - b_*(T) q_*^2(t) \\ + D_*(T) \frac{\partial c_*}{\partial x}(t, l_*), \end{aligned} \quad (9)$$

$$g_*(T(0)) q_*(0) = c_{*l_*}(0) = \varphi_*(l_*). \quad (10)$$

Значению  $x = l_*$  соответствует выходная поверхность второго слоя. В режиме вакуумирования на выходе полагаем в (9)  $\mu s_* p_* \approx 0$ , поскольку для достаточно мощной вакуумной системы давление  $p_*(t)$  газообразного водорода на выходе очень мало и возврат десорбирувавшего с выходной поверхности водорода обратно на поверхность относительно ничтожен.

Примем следующие условия сопряжения на стыке слоев:

$$D(T) \frac{\partial c}{\partial x}(t, l) = D_*(T) \frac{\partial c_*}{\partial x}(t, 0), \quad (11)$$

$$k(T) c_l(t) - k_*(T) c_{*0}(t) = -D(T) \frac{\partial c}{\partial x}(t, l),$$

$$c_l(t) = c(t, l), \quad c_{*0}(t) = c_*(t, 0), \quad (12)$$

Условие (11) (неразрывность диффузионного потока на стыке) означает отсутствие в процессе диффузии накопления водорода между слоями мембраны. Между слоями происходит обмен атомами водорода. Эти встречные потоки пропорциональны соответствующим концентрациям, и их разность равна диффузионному потоку. Получаем второе условие (12) (уравнения (1), (6) второго порядка). Здесь и далее потоки подразумеваются отнесенными к единичной площади (плотность потоков) — без ограничения общности можем считать площади поверхностей единичными.

Требуется для конкретного исследуемого материала второго слоя по выходному десорбционному потоку (его плотности)

$$\begin{aligned} J(t) = b_*(T) q_*^2(t) = b_*(T) q_*^{-2}(T) c_{*l_*}^2(t), \\ T = T(t), \quad t \in [0, t_*] \end{aligned} \quad (13)$$

идентифицировать  $D_*(T)$ ,  $g_*(T)$ ,  $s_*(T)$ ,  $b_*(T)$ ,  $k(T)$ ,  $k_*(T)$ . Будем считать, что для материала первого слоя величины  $D, g, b, s$  известны. Иначе их можно найти предварительно, следуя изложенному ниже методу. Для дальнейшего достаточно знать  $D, s$  и комплекс  $gb^{-1/2}$ .

Время  $t_*$  окончания эксперимента определяется выходом потока на стационарный режим  $J(t) \approx \bar{J} = \text{const}$ ,  $t \geq t_*$  ( $t_* < t^+$ ,  $p(t) = \bar{p} = \text{const}$ ). Применительно к водороду обычно используется закон Аррениуса

$$\begin{aligned} D = D_{*0} \exp(-E_{D_*}/[RT(t)]), \dots, b \\ = b_{*0} \exp(-E_{b_*}/[RT(t)]), \dots \end{aligned}$$

Возможны и другие модели зависимости коэффициентов от температуры  $T(t)$ . Ниже изложен алгоритм определения  $D_*, g_*, s_*, b_*, k, k_*$  при  $T(t) = (\bar{T}) = \text{const}$ . Это основная проблема — нелинейная обратная задача математической физики. Информация о значениях  $D_*, g_*, s_*, b_*, k, k_*$  при различных температурах дает возможность определить параметры и в зависимостях  $D_*(T), \dots, k_*(T)$  (в аррениусовском случае  $D_{*0}, E_{D_*}, \dots, b_{*0}, E_{b_*}, \dots$ ). Отметим, что хотя при  $\mu s_* p_* \approx 0$  параметр  $s_*$  не входит формально в модель (1)–(12), он определяется другими параметрами (см. (14)).

### Алгоритм идентификации

Из физических соображений ясно, что оцениваемые параметры не являются независимыми. Константы скоростей перехода через границу слоев  $k, k_*$  должны быть тесно связаны с коэффициентами  $g, b, s, g_*, b_*, s_*$ , определяющими динамику поверхностных процессов. Такое соотношение позволит понизить размерность задачи оценивания.

Поместим сначала двухслойный образец (не перегородка) в вакуумную камеру и нагреем его с тем, чтобы процесс поглощения водорода был достаточно интенсивным. Можно, например, нагреть никелевую подложку электрическим током. Если давление  $\bar{p}$  водорода и температура  $\bar{T}$  постоянны, то через некоторое время в слоях установятся постоянные равновесные концентрации  $\bar{c}, \bar{c}_*$ . Из (3), (4) (все производные равны нулю) получаем  $\bar{c} = \gamma \sqrt{\bar{p}}$ ,  $\gamma = g \sqrt{\mu \bar{s}} / \sqrt{b}$ . Поскольку  $g, b, s$  пока предполагаем известными, то коэффициент равновесной растворимости  $\gamma$  известен. Поэтому известна  $\bar{c}$ . Резко охладим образец (отключим ток) — при комнатной температуре скорости процессов поглощения и выделения водорода очень малы. Откачаем газ из камеры. При

этом практически весь поглощенный водород остается в образце. В режиме вакуумирования нагреваем образец до высокой температуры с целью его дегазации. Зная общее количество поглощенного водорода, концентрацию  $\bar{c}$  и геометрические характеристики образца, нетрудно рассчитать  $\bar{c}_*$ . Из (12)  $k\bar{c} = k_*\bar{c}_*$ , откуда  $\lambda \equiv k/k_* = \bar{c}_*/\bar{c}$  — известное число при температуре  $\bar{T}$ . В рамках принятой модели переноса

$$\bar{c}_* = \gamma_*\sqrt{\bar{p}}, \quad \gamma_* = g_*\sqrt{\mu s_*}/\sqrt{b_*},$$

$$\lambda = k/k_* = \gamma_*/\gamma = g_*\sqrt{\mu s_* b}/(g\sqrt{\mu s b_*}). \quad (14)$$

**Замечание 1.** Коэффициенты равновесной растворимости  $\gamma$ ,  $\gamma_*$  в диапазоне условий, когда равновесные концентрации пропорциональны квадратному корню из давления газообразного водорода, относительно несложно определяются экспериментально для каждого материала в отдельности. Поэтому для рассматриваемой более сложной задачи будем считать их заданными. Для дальнейшего нам достаточно, что отношение  $\lambda = k/k_*$  известно и для используемой модели связано с поверхностными параметрами  $g$ ,  $g_*$ ,  $b$ ,  $b_*$ ,  $s$ ,  $s_*$  соотношением (14). Таким образом, уровень сложности поставленной многопараметрической проблемы идентификации по существу определяется четырехмерной подзадачей: нужно при фиксированных температурах  $\bar{T}$  уметь определять  $D_*$ ,  $g_*$ ,  $b_*$ ,  $k_*$ .

Продолжаем усложнять эксперимент — вернемся к описанному выше методу проницаемости. Образец — двухслойная перегородка вакуумной камеры, не содержащая газа. В принципе можно обойтись и без полной дегазации образца (см. замечание в следующем разделе). Со входной стороны скачком создается постоянное давление  $\bar{p}$ . Температура  $\bar{T}$  постоянна. С выходной стороны — вакуумирование и измерения согласно (13).

Сначала проанализируем информативность стационарного режима проницаемости. Через некоторое время  $t_*$  установится  $J(t) = \bar{J} = \text{const}$ ,  $t \geq t_*$ . В модели (1)–(12) будут отсутствовать производные по времени. Из (3), (4) следует  $c_0(t) = \bar{c}_0 = \text{const}$  для  $t \geq t_*$  и

$$\bar{c}_0 = gb^{-1/2}(\mu s \bar{p} - \bar{J})^{1/2}. \quad (15)$$

Действительно, из (9) при  $\dot{q}_* = 0$ ,  $\mu s_* p_* = 0$  и (13) заключаем, что  $\bar{J} = -D_* c_{*x}$ ,  $t \geq t_*$ . По абсолютной величине диффузионный поток равен десорбционному. Вследствие  $c_t = c_{*t} = 0$  в (1), (6) имеем линейные распределения концентраций по толщине слоев, т.е. градиенты  $c_x$ ,  $c_{*x}$  постоянны. Из (11) находим  $Dc_x = -\bar{J}$ ,  $t \geq t_*$ . После подстановки  $Dc_x$  в (4) с учетом  $\dot{q} = 0$  и (3) приходим к (15). Отметим, что  $\bar{c}_0 < \bar{c}$  за счет вычитаемого  $\bar{J}$ .

Смысл (15) ( $\bar{J} = \mu s \bar{p} - bg^{-2}\bar{c}_0^2$ ) в следующем. После насыщения на входе до значения  $\bar{c}_0$ , соответствующего  $\bar{p}$ , устанавливается динамическое равновесие: проникающий поток равен разности падающего на поверхность потока  $\mu s \bar{p}$  и десорбционного потока обратно в объем

камеры. Все эти качественные рассуждения проверены численно, что подтверждает адекватность модели физическим представлениям.

**Замечание 2.** Пусть для первого слоя известен  $D$ , а поверхностные параметры  $g$ ,  $b$ ,  $s$  — нет. Тогда нельзя подсчитать  $\bar{c}_0$  по (15). Но за счет увеличения  $l$ ,  $l_*$ ,  $\bar{p}$  и выбора подложки можно добиться  $\mu s \bar{p} \gg \bar{J}$ . Падающий на поверхность поток значительно больше пропускной способности образца. Тогда из (15)  $\bar{c}_0 \approx gb^{-1/2}(\mu s \bar{p})^{1/2}$ . Последнее совпадает с равновесной концентрацией  $\bar{c} = \gamma\sqrt{\bar{p}}$ , где  $\gamma$  может быть определен экспериментально. Тогда во всех формулах вместо  $\bar{c}_0$  следует использовать  $\bar{c} = \gamma\sqrt{\bar{p}}$ . Если наряду с  $\gamma$  известен  $s$ , то  $\bar{c}_0 = [(\mu s \bar{p} - \bar{J})/(\mu s)]^{1/2}\gamma$ .

Теперь для стационара нетрудно найти аналитические выражения для концентраций на краях слоев

$$(\bar{c}_l - \bar{c}_0)/l = c_x = -D^{-1}\bar{J} \rightarrow \bar{c}_l = \bar{c}_0 - lD^{-1}\bar{J},$$

$$\bar{J} = b_*\bar{c}_*^2 = b_*g_*^{-2}\bar{c}_{*l_*} \rightarrow \bar{c}_{*l_*} = g_*b_*^{-1/2}\bar{J}^{1/2},$$

$$(\bar{c}_{*l_*} - \bar{c}_{*0})/l_* = c_{*x} = -D_*^{-1}\bar{J} \rightarrow \bar{c}_{*0} = \bar{c}_{*l_*} + l_*D_*^{-1}\bar{J}.$$

При  $t \geq t_*$  (12) запишется в виде  $k\bar{c}_l - k_*\bar{c}_{*0} = \bar{J}$ . После подстановки найденных  $\bar{c}_l$ ,  $\bar{c}_{*0}$ , умножения уравнения на  $l_*$  и вводя обозначения

$$x_1 = l_*^2/D_*, \quad x_2 = g_*l_*, \quad x_3 = b_*^{-1/2}, \quad x_4 = l_*/k_*,$$

получим

$$(x_1 + x_4)\bar{J} + x_2x_3\bar{J}^{1/2} = l_*\lambda(\bar{c}_0 - lD^{-1}\bar{J}). \quad (16)$$

Это уравнение позволяет по двум  $\bar{p}_1$ ,  $\bar{p}_2$  и соответствующим стационарным значениям  $\bar{J}_1$ ,  $\bar{J}_2$  однозначно найти величины  $\Sigma = x_1 + x_4$ ,  $\Pi = x_2x_3$ . Для однозначного определения  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ ,  $x_4$  нужно еще как минимум два уравнения. Это наиболее сложный этап, поскольку необходимо уже анализировать переходные процессы.

Проведем преобразования вспомогательного характера. В силу (1), (6) и формулы интегрирования по частям для достаточно гладких  $\psi(t, x)$ ,  $\psi_*(t, x)$  справедливо

$$\begin{aligned} 0 &= \int_0^{t_*} \int_0^l \psi(t, x)(c_t - Dc_{xx})dxdt \\ &+ \sigma \int_0^{t_*} \int_0^{l_*} \psi_*(t, x)(c_{*t} - D_*c_{*xx})dxdt \\ &= \int_0^l \{\psi(t_*, x)c(t_*, x) - \psi(0, x)c(0, x)\}dx \\ &- \int_0^{t_*} \{\psi(t, l)Dc_x(t, l) - \psi(t, 0)Dc_x(t, 0)\}dt \\ &+ \int_0^{t_*} \{D\psi_x(t, l)c(t, l) - D\psi_x(t, 0)c(t, 0)\}dt \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \sigma \int_0^{l_*} \{ \psi_*(t_*, x) c_*(t_*, x) - \psi_*(0, x) c_*(0, x) \} dx \\
 & - \sigma \int_0^{t_*} \{ \psi_*(t, l_*) D_* c_{*x}(t, l_*) - \psi_*(t, 0) D_* c_{*x}(t, 0) \} dt \\
 & + \sigma \int_0^{t_*} \{ D_* \psi_{*x}(t, l_*) c_*(t, l_*) - D_* \psi_{*x}(t, 0) c_*(t, 0) \} dt. \quad (17)
 \end{aligned}$$

Здесь не приводятся еще два двойных интеграла, которые сделаем нулевыми, подчинив  $\psi, \psi_*$  сопряженным уравнениям

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial \psi_*}{\partial t} = -D_* \frac{\partial^2 \psi_*}{\partial x^2}. \quad (18)$$

Остались слагаемые, связанные с поверхностными процессами, с которыми в свою очередь связаны измерения (13). Дальнейшая стратегия состоит в том, чтобы выразить все слагаемые через параметры модели и получить алгебраическое уравнение вида  $f(x_1, \dots, x_4) = 0$ .

Предварительно мембрана обезводорожена и слагаемые с  $c(0, x), c_*(0, x)$  в (17) нулевые. Стационарные концентрации  $c(t_*, x), c_*(t_*, x)$  нетрудно рассчитать

$$\begin{aligned}
 c_*(t_*, x) &= \bar{c}_{*0} - x D_*^{-1} \bar{J}, \quad k \bar{c}_l - k_* \bar{c}_{*0} = \bar{J}, \quad \bar{c}_l = \bar{c}_0 - l D^{-1} \bar{J}, \\
 \bar{c}_0 &= g b^{-1/2} (\mu s \bar{p} - \bar{J})^{1/2} \Rightarrow c_*(t_*, x) \\
 &= \lambda \bar{c}_0 - (\lambda l D^{-1} + 1/k_* + x D_*^{-1}) \bar{J}, \\
 c(t_*, x) &= \bar{c}_0 - x D^{-1} \bar{J}. \quad (19)
 \end{aligned}$$

Мы не располагаем экспериментальной информацией о потоках на стыке слоев ( $x = l$  для первого слоя и  $x = 0$  для второго). Поэтому для исключения соответствующих слагаемых к (18) добавим условия сопряжения, аналогичные (11), (12),

$$\sigma = k_*/k = 1/\lambda, \quad D \frac{\partial \psi}{\partial x}(t, l) = D_* \frac{\partial \psi_*}{\partial x}(t, 0), \quad (20)$$

$$k \psi(t, l) - k_* \psi_*(t, 0) = -D \frac{\partial \psi}{\partial x}(t, l). \quad (21)$$

В итоге (17) принимает вид

$$\begin{aligned}
 0 &= \int_0^l \psi(t_*, x) c(t_*, x) dx + \int_0^{t_*} \psi(t, 0) D c_x(t, 0) dt \\
 &- \int_0^{t_*} D \psi_x(t, 0) c(t, 0) dt + \lambda^{-1} \int_0^{l_*} \psi_*(t_*, x) c_*(t_*, x) dx \\
 &- \lambda^{-1} \int_0^{t_*} \psi_*(t, l_*) D_* c_{*x}(t, l_*) dt \\
 &+ \lambda^{-1} \int_0^{t_*} D_* \psi_{*x}(t, l_*) c_*(t, l_*) dt. \quad (22)
 \end{aligned}$$

Здесь уже все слагаемые поддаются подсчету, если выбрать конкретные функции  $\psi, \psi_*$  согласно (18), (20), (21). Существенная деталь: для (18) не ставятся начальные и граничные условия. Подходящих  $\psi, \psi_*$  бесконечно много, удобно применить разделение переменных  $\psi = \beta(t)r(x), \psi_* = \beta_*(t)r_*(x)$ . Конкретизируя (22), будем стремиться получить наиболее простые уравнения  $f(x_1, \dots, x_4) = 0$ .

1. Пусть  $\psi = \text{const}$ . В силу однородности (22) по  $\psi, \psi_*$  считаем  $\psi = 1$ . Тогда из условия сопряжения (21)  $\psi_* = \lambda$ . Вычисляем интегралы в (22)

$$\begin{aligned}
 I_1 &= \int_0^l c(t_*, x) dx = \int_0^l (\bar{c}_0 - x D^{-1} \bar{J}) dx = \bar{c}_0 l - D^{-1} \bar{J} l^2 / 2, \\
 I_2 &= \int_0^{t_*} D c_x(t, 0) dt = \int_0^{t_*} (\dot{q} - \mu s \bar{p} + b q^2) dt \approx g^{-1} \bar{c}_0 - \bar{J} t_*, \\
 I_4 &= \int_0^{l_*} c_*(t_*, x) dx = \lambda \bar{c}_0 l_* - (\lambda l_* l D^{-1} + l_*/k_*) \bar{J} - D_*^{-1} l_*^2 \bar{J} / 2, \\
 I_5 &= - \int_0^{t_*} D_* c_{*x}(t, l_*) dt = \int_0^{t_*} (\dot{q}_* + J) dt = b_*^{-1/2} \bar{J}^{1/2} + S.
 \end{aligned}$$

Некоторые пояснения. При подсчете интегралов, содержащих потоки  $D c_x, D_* c_{*x}$ , здесь и ниже используем динамические уравнения (4), (9) и выражение для десорбционного потока  $J(t)$  согласно (13). В  $I_5 q_*(0) = 0$  ( $\varphi_*(x) \equiv 0$ ),  $\bar{J} = b_* q_*^2(t_*) \Rightarrow q_*(t_*) = b_*^{-1/2} \bar{J}^{1/2}$ . Через  $S$  обозначаем интеграл от  $J(t), t \in [0, t_*]$ ,  $I_3 = I_6 = 0$ .

Особенно следует остановиться на приближенном вычислении  $I_2$ , точнее интеграла от  $b q^2(t) = b g^{-2} c_0^2(t)$  (с остальными слагаемыми проще:  $q(t_*) = g^{-1} c_0(t_*) = g^{-1} \bar{c}_0, \mu s \bar{p} = \text{const}$ ). На входе известно лишь давление  $\bar{p}$ , т.е. лишь слагаемое в правой части дифференциального уравнения (4). Это не дает возможности извлечь информацию ни о концентрации  $c_0(t) = c(t, 0)$ , ни о потоке  $D c_x(t, 0)$ . По расходу водорода можно было бы экспериментально определить поток на входе. Тогда, интегрируя численно (4) с нулевыми начальными данными, получим  $c_0(t)$  ( $q(t) = g^{-1} c_0(t)$ ). Но мешает высокий фон входного давления  $\bar{p}$ . Измерение концентрации  $c_0(t)$  ( $q(t)$ ) также представляется проблематичным. Совсем иное дело — измерение  $J(t)$  в условиях вакуумирования. Поэтому будем поступать так: поток  $D c_x(t, 0)$  заменяем в силу (4) на  $\dot{q} - \mu s \bar{p} + b g^{-2} c_0^2$ , а интегралы с концентрацией  $c_0(t)$  вычисляем приближенно. Это не математический недостаток: чтобы корректно идентифицировать "черный ящик", нужно знать не только выход, но и вход. Измерения на входе существенно повысили бы корректность задачи идентификации.

Для подсчета интегралов с  $c_0(t)$  следует учесть различия скоростей поверхностных процессов при огромном перепаде давления на входной и выходной сторонах

двухслойной мембраны (7–9 порядков). На выходе вследствие вакуумирования поверхность обеднена водородом и его накопление является лимитирующим фактором (динамическое уравнение (9)). На входе при  $\bar{p} \gg p_*$  происходит быстрое насыщение поверхности до уровня  $\bar{q}$ , соответствующего  $\bar{p}$ , с относительно медленным оттоком диффузанта в объем. Длительность переходного процесса очень мала по сравнению с временем  $t_*$  выхода на стационарный уровень  $\bar{J}$ . В эксперименте это условие скачка концентрации на входе можно реализовать достаточно точно увеличением  $\bar{p}$  и особенно  $l, l_*$ , выбором подложки. Итак, при подсчете интегралов с  $c_0(t)$  на относительно большом отрезке времени  $[0, t_*]$  можно полагать  $c_0(t) \approx \bar{c}_0$  из (15). Эти качественные рассуждения подтверждаются численным моделированием. Окончательно в переменных  $x_1 = l_*^2/D_*$ ,  $x_2 = g_*l_*$ ,  $x_3 = b_*^{-1/2}$ ,  $x_4 = l_*/k_*$  уравнение (22) для  $\psi = 1$ ,  $\psi_* = \lambda$  принимает вид

$$f_1 = -x_4\bar{J} - x_1\bar{J}/2 + x_3\bar{J}^{1/2} + A + S = 0,$$

$$A = \bar{c}_0l - D^{-1}l^2\bar{J}/2 + g^{-1}\bar{c}_0 - \bar{J}t_* + \lambda\bar{c}_0l_* - \lambda l_*lD^{-1}\bar{J}. \quad (23)$$

Исключая  $x_4 = \Sigma - x_1$ , получаем линейное уравнение по  $x_1, x_3$ .

2. Пусть  $\psi = x/l$ , знаменатель  $l$  — из соображений нормировки. Тогда для линейной  $\psi_* = \alpha x + \beta$  из (20), (21) получаем

$$\psi_* = DD_*^{-1}x/l + (kl + D)/(k_*l).$$

Поток  $-D_*c_{*x}(t, l_*)$  в интеграле  $I_5$  заменяем на  $\dot{q}_* + J$ . Далее,  $I_2 = 0$ ,  $I_3 \approx -\bar{c}_0Dt_*/l$ ,  $q_*(t_*) = x_3\bar{J}^{1/2}$ , в  $I_6$  подставляем

$$\begin{aligned} c_*(t, l_*) &= g_*q_*(t) = g_*b_*^{-1/2}J^{1/2}(t) \\ &= x_2x_3J^{1/2}(t)/l_* = \Pi J^{1/2}/l_*. \end{aligned}$$

Окончательно после исключения  $x_4 = \Sigma - x_1$  уравнение (22) запишется в форме

$$f_2 = a_1x_1^2 + a_2x_1 + a_3x_3 + a_4 = 0, \quad (24)$$

где коэффициенты  $a_i$  определяются формулами

$$a_1 = D\bar{J}/(3\lambda l_*l), \quad a_2 = D\bar{J}\Sigma/(\lambda l_*l) - \bar{c}_0D/(2l) + \bar{J},$$

$$a_3 = (D\Sigma/(\lambda l_*l) + 1)\bar{J}^{1/2},$$

$$a_4 = \bar{c}_0l/2 - D^{-1}\bar{J}l^2/3 - \bar{c}_0Dt_*/l - D\bar{J}\Sigma^2/(\lambda l_*l)$$

$$+ \Sigma(\bar{c}_0D/l - 2\bar{J}) + \lambda\bar{c}_0l_* - \lambda D^{-1}l_*l\bar{J}$$

$$+ (D\Sigma/(\lambda l_*l) + 1)S + D\Pi S_{1/2}/(\lambda l_*l),$$

$$S = \int_0^{t_*} J dt, \quad S_{1/2} = \int_0^{t_*} J^{1/2} dt.$$

3. Для  $\psi = (x - l)/l$  имеем

$$\psi_* = DD_*^{-1}x/l + D/(k_*l),$$

$$I_2 \approx -g^{-1}\bar{c}_0 + \bar{J}t_*, \quad I_3 \approx -D\bar{c}_0t_*/l,$$

в уравнении  $f_3 = 0$  вида (24) коэффициент  $a_1$  без изменений, в  $a_2$  вместо  $\bar{J}$  будет  $\bar{J}/2$ , в  $a_3$  не будет единицы,

$$a_4 = -\bar{c}_0l/2 + D^{-1}l^2\bar{J}/6 - D\bar{c}_0t_*/l - g^{-1}\bar{c}_0 + \bar{J}t_*$$

$$+ \Sigma(D\bar{c}_0/l - \bar{J}) - D\bar{J}\Sigma^2/(\lambda l_*l) + D\Sigma S/(\lambda l_*l)$$

$$+ D\Pi S_{1/2}/(\lambda l_*l).$$

4. Можно рассмотреть более сложные варианты  $\psi = \beta(t) \sin(\omega x)$ ,  $\beta(t) \cos(\omega x)$ ,  $\beta(t) \exp(\omega x)$ , но аналитические выражения получаются более громоздкими. Подходящими будут и любые линейные комбинации указанных пар  $\psi, \psi_*$ . В частности,  $f_2 - f_3 = f_1$  (рекомендуется проверить для обнаружения возможных опечаток).

Замечание 3. Смысл выбора различных  $\psi, \psi_*$  ("пробных функций") в следующем. В варианте I в (22) не входят слагаемые с граничными концентрациями  $c_0(t), c_{*l_*}(t)$ . В пункте 2 за счет  $\psi(t, 0) = 0$  не входит поток  $Dc_x(t, 0)$ , в интегралах придается разный вес стационарным концентрациям  $c(t_*, x), c_*(t_*, x)$  по толщине мембраны и т.д. Иными словами, можно регулировать, какие величины будут оказывать определяющее влияние при формировании уравнений  $f = 0$ .

Замечание 4. Имеется достаточное количество уравнений для определения величин  $x_1, \dots, x_4$ . Правда, (24) квадратно по  $x_1$ . Нас интересуют положительные решения по физическому смыслу. Они существуют по построению уравнений. Вопрос только в однозначности. При достаточно больших  $x_3$  (малом  $b_*$ ) в силу  $a_1 < 0$ ,  $a_3 > 0$  корни будут иметь разные знаки. Выбираем положительный  $x_1$ . Параметр  $b_*$  должен быть мал, поскольку он при квадрате концентрации. С его увеличением водород перестает накапливаться на поверхности. В физическом реальном диапазоне параметров не должно возникать проблем с выбором корня  $x_1$ . Впрочем, в дальнейшем можно обойтись и без уравнения (24).

Для идентификации необходимы два значения  $\bar{J}_1, \bar{J}_2$ , соответствующие различным давлениям  $\bar{p}_1, \bar{p}_2$ . Кроме того, с учетом экспериментальных погрешностей желательно иметь большое количество уравнений  $f(x_1, \dots, x_4) = 0$ , чем теоретически минимальное. Проводить два независимых эксперимента (заново дегазировать образец и т.д.) нерационально. Поэтому рассмотрим следующую модификацию метода проникаемости.

Первый этап эксперимента остается без изменений. Пусть давление напуска было  $\bar{p}_1$ . После достижения стационара  $\bar{J}_1$  в момент времени  $t_{*1}$  скачком увеличиваем давление до  $\bar{p}_2 > \bar{p}_1$  и ожидаем нового  $\bar{J}_2$  при  $t = t_{*1} + t_{*2}$ . Измеряем плотность выходного десорбционного потока  $J(t)$ ,  $t \in [0, t_{*1} + t_{*2}]$ .

Если на втором этапе формально перенести начало отсчета времени в  $t_{*1}$ , то получим уравнения того же вида (23), (24). Нужна лишь корректировка: "старт" происходит не с  $\varphi = 0$ ,  $\varphi_* = 0$ , а с  $\varphi$ ,  $\varphi_*$ , равных стационарным распределениям концентраций для давления  $\bar{p}_1$ ,

$$\varphi(x) = \bar{c}_{01} - xD^{-1}\bar{J}_1, \quad \bar{c}_{01} = gb^{-1/2}(\mu s \bar{p}_1 - \bar{J}_1)^{1/2},$$

$$\varphi_*(x) = c_*(t_{*1}, x) = \lambda \bar{c}_{01} - (\lambda l D^{-1} + 1/k_* + xD_*^{-1})\bar{J}_1.$$

Для второго этапа вместо (23) получим

$$f_4 = f_1^{(2)} - I_1^{(1)} - I_4^{(1)} - g^{-1}\bar{c}_{01} - x_3\bar{J}_1^{1/2}.$$

Верхний индекс ( $i$ ) означает, что вместо  $\bar{c}_0$ ,  $\bar{J}$  следует подставить  $\bar{c}_{0i}$ ,  $\bar{J}_i$ . Два последних слагаемых появилось за счет того, что в  $I_2 q(0) = g^{-1}\bar{c}_{01}$  и в  $I_5 q_*(0) = x_3\bar{J}_1^{1/2}$ . После преобразований и замены  $x_4 = \Sigma - x_1$

$$f_4 = x_1(\bar{J}_2 - \bar{J}_1)/2 + x_3(\bar{J}_2^{1/2} - \bar{J}_1^{1/2}) + S^{(2)} + B = 0,$$

$$B = l(\bar{c}_{02} - \bar{c}_{01}) - D^{-1}l^2(\bar{J}_2 - \bar{J}_1)/2 + g^{-1}(\bar{c}_{02} - \bar{c}_{01})$$

$$+ \lambda l_*(\bar{c}_{02} - \bar{c}_{01}) - \lambda l_* l D^{-1}(\bar{J}_2 - \bar{J}_1) - \Sigma(\bar{J}_2 - \bar{J}_1)$$

$$- \bar{J}_2 t_{*2} + S^{(2)}.$$

(26)

Через  $S^{(2)}$  обозначен результат (численного) интегрирования  $J(t)$  на отрезке  $[0, t_{*2}]$  ( $[t_{*1}, t_{*1} + t_{*2}]$ ). Аналогичным образом для случая 2 можно получить

$$f_5 = f_2^{(2)} - I_1^{(1)} - I_4^{(1)} - a_3^{(1)} x_3 \bar{J}_1^{1/2} = 0, \quad (27)$$

где  $I_i$  — интегралы в (22) ( $\psi$ ,  $\psi_*$  из пункта 2),

$$I_1^{(1)} = \bar{c}_{01} l / 2 - D^{-1} \bar{J}_1 l^2 / 3,$$

$$I_4^{(1)} = -x_1 D \bar{J}_1 / (3 \lambda l_* l) + x_1 (\bar{c}_{01} D / (2l) - \bar{J}_1)$$

$$- x_4^2 D \bar{J}_1 / (\lambda l_* l) + x_4 (\bar{c}_{01} D / l - 2 \bar{J}_1)$$

$$- x_1 x_4 D \bar{J}_1 / (\lambda l_* l) + \lambda \bar{c}_{01} l_* - \lambda D^{-1} l_* l \bar{J}_1,$$

$$x_4 = \Sigma - x_1.$$

После преобразований уравнение (27) примет вид (24). В  $a_4$  следует заменить слагаемое  $-\bar{c}_{01} D t_*/l$  на  $-\bar{c}_{02} D t_*/l$  (это интеграл  $I_3$  в (22)). Во всех остальных выражениях для  $a_i$  следует вместо  $\bar{c}$ ,  $\bar{J}$ ,  $\bar{J}^{1/2}$  писать  $\bar{c}_{02} - \bar{c}_{01}$ ,  $\bar{J}_2 - \bar{J}_1$ ,  $\bar{J}_2^{1/2} - \bar{J}_1^{1/2}$ . Величины  $S$ ,  $S_{1/2}$  — интегралы от  $J(t)$ ,  $J^{1/2}(t)$  на отрезке времени  $[0, t_{*2}]$  ( $[t_{*1}, t_{*1} + t_{*2}]$ ).

Сформулируем теперь в компактной форме алгоритм идентификации.

1) Пусть  $D$ ,  $gb^{-1/2}$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma_*$  известны ( $\sqrt{\mu s} = \gamma / (gb^{-1/2})$ ). Эксперимент:  $t = 0 \Rightarrow \varphi = \varphi_* = 0$ ,  $p = \bar{p}_1$ ,  $T = \bar{T}$ ;  $t = t_{*1} \Rightarrow J = \bar{J}_1$ ,  $p = \bar{p}_2 > \bar{p}_1$ ,  $t_{*1} \rightarrow 0$ ,  $\varphi$ ,  $\varphi_*$  — (25);  $t = t_{*2}$  ( $t = t_{*1} + t_{*2}$ )  $\Rightarrow J = \bar{J}_2$ .

2) По уравнениям (16), соответствующим  $\bar{c}_{01}$ ,  $\bar{J}_1$  и  $\bar{c}_{02}$ ,  $\bar{J}_2$ , находим

$$\Sigma = x_1 + x_4 = l_*^2 / D_* + l_* / k_*, \quad \Pi = x_2 x_3 = g_* l_* b_*^{-1/2}.$$

По переменным  $\Sigma$  и  $\Pi$  уравнения линейны. Концентрации  $\bar{c}_{0i}$  определяются по (15) или более грубо  $\bar{c}_{0i} \approx \gamma \sqrt{\bar{p}_i}$  (и тогда  $gb^{-1/2}$  и  $s$  не нужны).

3) Для определения  $x_1$ ,  $x_3$  используем линейные уравнения (23) ( $f_1^{(1)} = 0$ ) и (26). Уравнения (24), (27) целесообразны для проверки или в случае применения метода наименьших квадратов (когда велики экспериментальные погрешности). Предварительно необходимо численно подсчитать четыре интеграла от  $J(t)$ ,  $J^{1/2}(t)$  по отрезкам  $[0, t_{*1}]$  и  $[0, t_{*2}]$  ( $[t_{*1}, t_{*1} + t_{*2}]$ ).

4) Находим  $D_* = x_1^{-1} l_*^2$ ,  $b_* = x_3^{-1/2}$ ,  $k_* = x_4^{-1} l_* = (\Sigma - x_1)^{-1} l_*$ ,  $g_* = x_2 / l_* = \Pi / (x_3 l_*)$ ,  $k = \lambda k_*$ . Наконец, из (14)  $s_* = b_* \lambda^2 \gamma^2 / (g_*^2 \mu)$ .

5) По значениям  $D_*$ ,  $g_*$ ,  $b_*$ ,  $s_*$ ,  $k$ ,  $k_*$  при различных  $\bar{T}$  находим все двенадцать параметров  $D_{*0}$ ,  $E_{D_*}$ ,  $\dots$ ,  $k_{*0}$ ,  $E_{k_*}$ .

С учетом ошибок измерений необходимо провести большее количество экспериментов. Объем экспериментальной работы значителен. Но в итоге определяется целый комплекс объемных и поверхностных параметров водородопроницаемости.

## Некоторые упрощения и заключительные замечания

Мы предполагали, что материал первого слоя детально изучен на водородопроницаемость. В принципе оба слоя можно считать исследуемыми. Тогда уравнения (16), (23)–(27) при различных  $\bar{p}_i$  позволяют свести исходную обратную задачу для дифференциальных уравнений к анализу системы алгебраических уравнений. Этот анализ можно проводить численно. На автор скептически относится к возможности однозначного определения десяти параметров при  $T = \text{const}$  методом проницаемости. Материал подложки целесообразно исследовать предварительно.

Кратко остановимся на случае однослойной мембраны из металла. Эту задачу следует рассматривать как предварительный этап. К (1)–(5) добавляем (8), (9), опуская \* (кроме  $q_* p_*$ ),  $c_l(0) = \varphi(l)$ . Стационарное распределение концентрации

$$c(t_*, x) = (l - x) D^{-1} \bar{J} + gb^{-1/2} \bar{J}^{1/2}.$$

Полагая  $x = 0$ , в силу (15) получаем уравнение

$$gb^{-1/2}(\mu s \bar{p} - \bar{J})^{1/2} = gb^{-1/2} \bar{J}^{1/2} + l D^{-1} \bar{J}. \quad (28)$$

По двум парам  $\bar{p}_i$ ,  $\bar{J}_i$  определяются  $s$  и комплекс  $Dgb^{-1/2}$ . Из (17) ( $\sigma = 0$ ,  $\psi = 1$ ,  $c_0(t) \approx \bar{c}_0$ ,  $t \geq \varepsilon \ll t_*$ ) аналогично (23), (26) получаем

$$f_1 = x_1(X \xi_1 - \bar{J}_1/2) + x_3(\xi_1 + \bar{J}_1^{1/2}) + S^{(1)} - \bar{J}_1 t_{*1} = 0,$$

$$x_1 = l^2/D, \quad x_3 = b^{-1/2}, \quad \xi_i = (\mu s \bar{p}_i - \bar{J}_i)^{1/2},$$

$$X = Dgb^{-1/2}/l = x_1^{-1}x_2x_3,$$

$$f_4 = x_1(X(\xi_2 - \xi_1) - (\bar{J}_2 - \bar{J}_1)/2) + x_3(\xi_2 + \bar{J}_2^{1/2} - \xi_1 - \bar{J}_1^{1/2}) + S^{(2)} - \bar{J}_2 t_{*2} = 0.$$

Для  $\psi = x/l$  (вместо  $\bar{c}_0$  из (15) можно использовать и правую часть (28)) имеем

$$f_2 = x_1(\bar{J}_1/6 + X\bar{J}_1^{1/2}/2) + x_3\bar{J}_1^{1/2} + A_1 = 0,$$

$$f_5 = x_1((\bar{J}_2 - \bar{J}_1)/6 + X(\bar{J}_2^{1/2} - \bar{J}_1^{1/2})/2) + x_3(\bar{J}_2^{1/2} - \bar{J}_1^{1/2}) + A_2 = 0,$$

$$A_i = S^{(i)} + XS_{1/2}^{(i)} - \bar{J}_i t_{*i} - X\bar{J}_i^{1/2} t_{*i}.$$

Эти уравнения линейны по  $x_1, x_3$ . Их больше числа неизвестных — при значительных экспериментальных погрешностях целесообразно применять метод наименьших квадратов. По  $x_1, x_3$  из  $X$  находим  $x_2$ . Если  $\mu s \bar{p} \gg \bar{J}$  и  $\bar{c}_0 \approx \gamma\sqrt{\bar{p}}$ ,  $\gamma = g\sqrt{\mu s}/\sqrt{b}$ , то по двум стационарным (в левой части (28)  $\gamma\sqrt{\bar{p}}$ ) находим  $X, D\gamma = lX\sqrt{\mu s}$  и, следовательно,  $s$ . По  $x_1$  и  $x_3$  определяются  $x_2$  и  $\gamma$ . Если  $\gamma$  известен, то из (28) находим  $D, gb^{-1/2}$  и  $s$  по  $\gamma$ . Определив из  $f_i = 0$  величину  $x_3$ , вычисляем  $g$ . Таким образом, методом проникаемости все параметры  $D, g, b, s$  определяются однозначно.

Пусть коэффициент растриваемости  $\gamma$  известен, а  $\gamma_*$  — нет. Тогда считаем величину  $\lambda$  (см. (14)) дополнительной переменной. Из (16)<sub>1,2</sub> находим  $\tilde{\Sigma} = \Sigma/\lambda, \tilde{\Pi} = \Pi/\lambda$ . Уравнения (23), (26) линейны по  $x_1, x_3, \lambda$ . Выразив  $x_i(\lambda)$ , получаем уравнение (24) по  $\lambda$  ( $\Sigma = \tilde{\Sigma}\lambda, \Pi = \tilde{\Pi}\lambda$ ). В  $S, S_{1/2}$  моменты  $t_{*i}$  нужно брать минимальными (из условия  $J \approx \bar{J}, t \geq t_*$ ), чтобы наиболее информативные переходные процессы не потерялись в интегралах на фоне установившихся.

Можно избежать точного повторения эксперимента для различных  $\bar{T}$ . Не обязательно заново дегазировать образец. При  $T = \bar{T}_0$  создаем давление напуска  $\bar{p}_0$  и ждем, когда, за исключением водорода, газы покинут мембрану. После выхода на стационар  $\bar{J}_0$  два раза повышаем скачком давление до  $\bar{p}_1 > \bar{p}_0, \bar{p}_2 > \bar{p}_1$ , дожидаясь новых  $\bar{J}_1, \bar{J}_2$ . Теоретически достаточно и одного повышения давления. Для идентификации используем уравнение вида (26), (27). После нагрева мембраны до новой температуры  $T = \bar{T}_1$  и выхода на стационар снова повышаем давление (до нагрева его можно было и понизить), находим параметры при  $T = \bar{T}_1$  и т.д. Но при этом придется выбирать корень квадратного уравнения по  $x_1$ . Если на каждом этапе дважды повышать  $\bar{p}$ , то хватит двух линейных уравнений вида (26) для определения  $x_1, x_3$ .

Поменяем слои местами, давление  $\bar{p}$  со стороны изучаемого материала. Если априорно для исследуемого материала предположить при подсчете интегралов на  $[0, \tilde{t}_*] c_{*0}(t) \approx \bar{c}_{*0}, t \geq \varepsilon \ll \tilde{t}_*$ , то формально после переобозначения нужно во всех уравнениях  $f = 0$

переставить  $D, g, b, s, k$  и  $D_*, g_*, b_*, s_*, k_*$ . Например, уравнение вида (23) будет линейным по  $D_*^{-1}, g_*^{-1}, k_*^{-1}$ . Но представляется более корректным, когда "ударная нагрузка"  $\bar{p}$  со стороны подложки, а измерения — со стороны изучаемого материала.

Рассмотрим случай облегченного выхода водорода в объем камеры из второго слоя. Вместо (8)–(10) используется модель баланса потоков

$$\mu s_*(T)p_*(t) - b_*(T)c_*^2(t, l_*) - D_*(T)\frac{\partial c_*}{\partial x}(t, l_*) = 0.$$

Водород на поверхности не накапливается, а сразу десорбируется из объема. Измеряется по-прежнему  $J(T) = b_*c_*^2(t, l_*)$ . Требуется определить  $D_*, b_*, s_*, k, k_*$ . Формально это соответствует в (8), (9)  $g_* = 1, \dot{q}_* = 0$ . В условиях вакуумирования полагаем  $\mu s_* p_* \approx 0$ . Алгоритм идентификации существенно упрощается. Из (16) находим  $\Sigma = x_1 + x_4$  и  $\Pi = l_*x_3 = l_*b_*^{-1/2}$ . В уравнениях (23)–(27) будут отсутствовать слагаемые с  $x_3$  (они получались в результате интегрирования  $\dot{q}_*$  на  $[0, t_*]$ ). Для определения  $D_*$  ( $x_1 = l_*^2/D_*$ ) можно воспользоваться одним из уравнений (23)–(27). Далее,  $k_* = (\Sigma - x_1)^{-1}l_*, k = \lambda k_*, s_* = b_*\lambda^2\gamma^2/\mu$ .

Пусть  $\gamma_* = \sqrt{\mu s_*}/\sqrt{b_*}$  неизвестно ( $\bar{c}$  согласно (15) или  $\bar{c}_0 = \gamma\sqrt{\bar{p}}$ ;  $\gamma, D, g$  известны). Из (16)<sub>1,2</sub> находим  $\tilde{\Sigma} = (x_1 + x_4)/\lambda, \tilde{\Pi} = l_*x_3/\lambda (g_* - 1)$ . Выразим в (23)  $x_4 = \tilde{\Sigma}\lambda - x_1$  (слагаемое с  $x_3$  отсутствует). Аналогично в (26) без  $x_3$  подставим  $\Sigma = \tilde{\Sigma}\lambda$ . Получаем два линейных уравнения по  $x_1, \lambda$ . Можно использовать и нелинейные (24), (27). По  $\tilde{\Sigma}$  и  $\tilde{\Pi}$  находим  $x_4, x_3$ , затем  $k = \lambda k_*, \gamma_* = \lambda\gamma$  и  $s_* = \gamma_*^2 b_*/\mu$ .

Алгоритм идентификации будет работать вычислительно устойчиво, если слагаемые в уравнениях (16), (23)–(27), содержащие  $x_1, x_2, x_2x_3, x_4$ , будут сравнимы по порядкам. Это зависит от материалов и  $l, l_*$ . В частности, порядки  $l^2/D, l_*^2/D_*$  не должны сильно отличаться, иначе система уравнений будет плохо обусловленной. В вычислительных экспериментах рассматривались следующие опорные порядки величин:  $\bar{p} = 0.1$  Торр,  $l = 0.02$  см,  $l_* = 0.0002$  см,  $D = 10^{-6}$ ,  $D_* = 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с,  $g = 10^2$ ,  $g_* = 10^3$  см<sup>-1</sup>,  $b = 10^{-16}$ ,  $b_* = 10^{-18}$  см<sup>2</sup>/с,  $s = 10^{-4}$ ,  $s_* = 10^{-2}$ ,  $k = 10^{-7}$ ,  $k_* = 10^{-6}$  см/с,  $\mu = 1.46 \cdot 10^{21}$  mol/cm<sup>2</sup> · с · Торр. Из-за малости  $b, b_*$  (при квадрате концентраций) удобно вместо  $x_3$  использовать переменную  $\tilde{x}_3 = x_3 \cdot 10^{-6}$ .

## Список литературы

- [1] Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, В. Фелькля. М.: Мир, 1981. Т. 1, 2.
- [2] Гельд П.В., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов. М.: Наука, 1985. 231 с.
- [3] Взаимодействие водорода с металлами / Под ред. А.П. Захарова. М.: Наука, 1987. 296 с.
- [4] Габис И.Е., Курдюмов А.А., Самсонов А.В. // ПЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 5. С. 1–8.

- [5] *Коньков О.И., Капитонов И.Н., Трапезников И.Н., Теруков Е.И.* // ПЖФТ. 1997. Т. 23. Вып. 1. С. 3–8.
- [6] *Габис И.Е.* // ФТП. 1997. Т. 31. Вып. 2. С. 145–150.
- [7] *Самсонов А.В., Кореньков А.А., Габис И.Е., Курдюмов А.А.* // ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып. 1. С. 128–130.
- [8] *Габис И.Е., Курдюмов А.А., Тихонов Н.А.* Вестн. СПбГУ. 1993. Сер. 4. Вып. 2. С. 77–79.
- [9] *Алифанов О.М., Артюхин Е.А., Румянцев С.В.* Экстремальные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1988. 288 с.
- [10] *Заика Ю.В.* // ЖВМиМФ. 1996. Т. 36. № 12. С. 108–120.
- [11] *Марчук Г.И.* Сопряженные уравнения и анализ сложных систем. М.: Наука, 1992. 336 с.