

## ОПТИМИЗАЦИОННЫЙ МЕТОД ПРЯМОГО ПОИСКА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В РЕФЛЕКТОМЕТРИИ И ДИФРАКЦИИ СКОЛЬЗЯЩЕГО ПАДЕНИЯ

© 2022 г. С. Б. Астафьев<sup>1,\*</sup>, Л. Г. Янусова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

\*E-mail: serge@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 14.10.2021 г.

После доработки 27.10.2021 г.

Принята к публикации 27.10.2021 г.

Предложен метод математической оптимизации, позволяющий получить точное решение задачи нахождения экстремума. Метод, названный методом прямого поиска, реализован в рамках аналитического комплекса BARD (Basic Analysis of Reflectometry Data). В качестве иллюстрации применения метода приведено решение обратной задачи рефлектометрии в рамках ступенчатой модели электронного профиля для монослоя порфирина-фуллереновых диад. Также предложен пример нахождения структурных параметров молекулярного ленгмюровского слоя на водной субфазе по данным дифракции скользящего падения.

DOI: 10.31857/S0023476122030031

### ВВЕДЕНИЕ

За последнее время существенно увеличилась вычислительная мощность компьютерной техники как специализированного, так и персонального назначения. Возросли объемы компьютерной памяти и скорость выполнения прикладных программ, что позволило практически каждому исследователю решать вычислительные задачи различной направленности. Результатом этих процессов применительно к области оптимизационных задач явилась возможность использовать так называемые “жадные” алгоритмы – алгоритмы, заключающиеся в принятии локально оптимальных решений на каждом этапе своего исполнения. Такие алгоритмы оказываются весьма требовательными к вычислительным ресурсам компьютерной техники [1]. Одним из них является простой метод прямого поиска или поиск перебором. Этот алгоритм и его модификации известны также как метод поиска на равномерной сетке или метод заполнения пространства (space filling) [2]. Метод имеет полиномиальную вычислительную сложность относительно определяемых параметров, но при этом является методом безусловной оптимизации, не требует вычисления каких-либо производных, крайне прост в реализации и всегда приводит к нахождению глобального минимума (максимума) задачи с наперед заданной точностью. Найденный экстремум является истинно глобальным по определению. Реализованный в работе метод оптимизации является частью аналитического ком-

плекса BARD (Basic Analysis of Reflectometry Data) [3] и далее будет называться методом прямого поиска – Direct Search (DS-метод).

### ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Дадим формальное определение метода. Без потери общности рассмотрим задачу нахождения минимума функции одной переменной  $F(x)$  на отрезке  $[a, b]$ :  $F(x) \rightarrow \min \{x \in [a, b]\}$ . Это простейшая задача оптимизации с ограничениями типа неравенства. Функция  $F(x)$  может иметь аналитическое выражение либо быть представленной в виде таблицы значений (например, экспериментально измеряемая величина). Зададим число  $N$  – число значений (отсчетов) и разобьем отрезок  $[a, b]$  на  $(N - 1)$  равных интервалов точками деления  $x_i$  с шагом разбиения  $\Delta x$ , равным

$$\Delta x = (b - a)/(N - 1),$$

$$x_1 = a, \quad x_i = x_{i-1} + \Delta x, \quad i = 2 \dots N. \quad (1)$$

Вычислив значения  $F(x)$  в точках  $x_i$ , путем их сравнения найдем точку  $x_m$  такую, что  $F(x_m) = \min(F(x_i))$  для всех  $i = 1 \dots N$ . При этом погрешность определения точки минимума  $x_m$  функции  $F(x)$  определяется шагом разбиения  $\Delta x$  и уменьшается с увеличением числа точек разбиения  $N$ ,  $\Delta x \rightarrow 0$  при  $N \rightarrow \infty$  (1).

Картина и сущность алгоритма остаются практически такими же простыми при переходе к многомерной задаче. Здесь поиск вектора значе-

ний  $\mathbf{X}_{\min}^P$ , минимизирующих функцию  $\Phi^P(\mathbf{X})$  в  $P$ -мерном гиперкубе  $[\mathbf{A}, \mathbf{B}]^P$ , сводится к мультипликативному исполнению  $P$  циклов вычислений значений  $\Phi^P$ . Отметим, что в этом случае можно ввести “многомерную точность” метода – вектор значений  $(\Delta\mathbf{X})^P$ , определяющий шаг разбиения области поиска каждого параметра аналогично (1):

$$\Delta X_p = (A_p - B_p)/(N_p - 1), \quad p = 1 \dots P. \quad (2)$$

При этом появляется возможность независимо контролировать точность определения каждого отдельного параметра задачи, разделяя их на важные и второстепенные.

Тестирование и оценка эффективности любого метода глобальной оптимизации – крайне сложная задача вычислительной математики. В настоящее время не выработано единого точного формального алгоритма такой оценки. Главным звеном в процедуре тестирования метода является выбор тестовой функции, которая должна адекватно описывать исследуемое явление или процесс либо должна быть нацелена на проверку особых свойств самого метода. Здесь не будем вдаваться в подробности тестирования, а только отметим, что оно успешно прошло на ряде самых распространенных тестовых функций: функций Розенброка, Растригина, Пауэла и др. [4].

## РЕЗУЛЬТАТЫ

DS-метод использован при решении обратной задачи рефлектометрии, представляющей собой поиск профиля электронной плотности слоистой пленки [5]. Для проверки работоспособности метода и достоверности получаемых на его основе результатов были рассмотрены модельные пленки. Предполагалось, что пленка нанесена на подложку и представлена в виде стопки слоев различной плотности и протраженности. Каждый слой характеризуется набором из четырех параметров: толщиной слоя  $d$ , поправками к показателям преломления и поглощения ( $\delta$ ,  $\beta$ ), связанными с электронной плотностью вещества, и параметром шероховатости (размытия) слоя  $\sigma$ . Далее параметр  $\delta$  для простоты будем называть электронной плотностью.

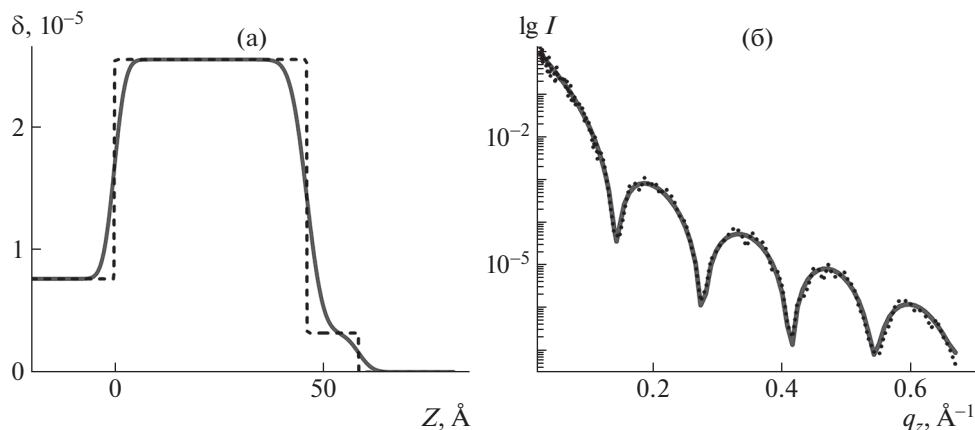
На рис. 1 приведены профиль электронной плотности  $\delta$  двухслойной пленки (а) и кривая интенсивности зеркального рассеяния от нее (б), рассчитанная для заданного набора слоев с использованием рекуррентного метода Паррата [5]. Пленка нанесена на кремниевую подложку с  $\delta_1 = 7.6 \times 10^{-6}$  и шероховатостью  $\sigma_s = 2.0 \text{ \AA}$  и состоит из двух слоев, каждый из которых определяется тремя параметрами: толщиной ( $d_1 = 46$ ,  $d_2 = 12 \text{ \AA}$ ), электронной плотностью ( $\delta_1 = 2.5 \times 10^{-5}$ ,  $\delta_2 = 3.0 \times 10^{-6}$ ) и шероховатостью ( $\sigma_1 = 3.0$ ,  $\sigma_2 = 2.6 \text{ \AA}$ )

(поглощение здесь не учитывали). Используя кривую интенсивности рассеяния, рассчитанную для заданных параметров с учетом 3%-ного гауссовского шума, в качестве “экспериментальной”, было проведено восстановление профиля электронной плотности. Определение шести параметров пленки осуществлено с помощью однократного применения DS-метода с заданной точностью в 1% для каждого из параметров (2). Модельная “экспериментальная” кривая показана на рис. 1б точками, результирующая восстановленная рефлектограмма представлена сплошной линией. Попадание восстановленной кривой интенсивности рассеяния в коридор ошибок зашумленной кривой (рис. 1б) и совпадение с кривой, рассчитанной для данного профиля без учета шума, демонстрируют полное соответствие результатов, вычисленных DS-методом, с “экспериментом”.

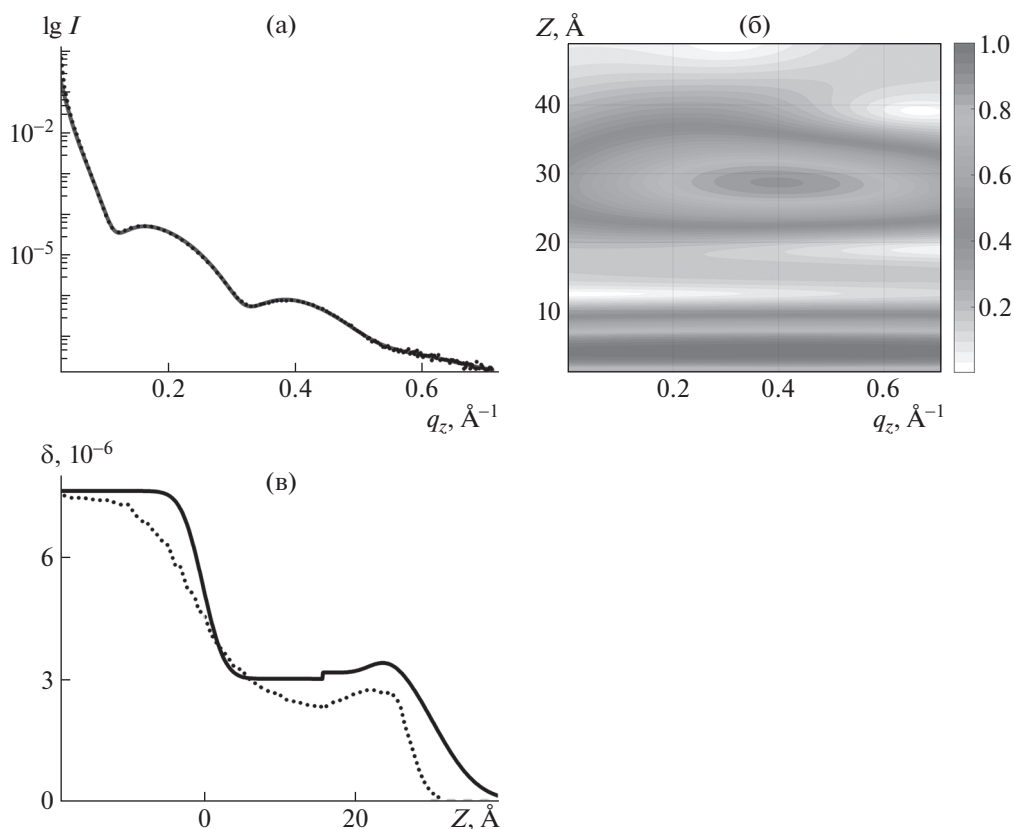
Для сравнения в качестве конкурирующего оппонента методу DS выступал другой метод глобальной оптимизации – метод симуляции отжига Simulation Annealing (SA-метод) [2]. Отметим, что даже в таком простейшем случае двухслойной модели SA-метод не всегда приводил к нахождению точного глобального минимума. Это можно объяснить сложным топологическим видом функционала задачи, который представляет собой многоэкстремальную поверхность в  $P$ -мерном пространстве параметров. Таким образом, использование традиционных методов оптимизации часто требует дополнительной обработки как входных, так и выходных и даже промежуточных данных, например сглаживания целевого функционала [6]. DS-метод в этом случае является истинно “прямым” и не требует привлечения дополнительных процедур обработки.

Приведем результаты применения DS-метода для анализа реальных экспериментальных данных ряда отдельных прикладных задач.

Для апробации метода использованы экспериментальные кривые зеркального отражения рентгеновского излучения с длиной волны  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$  от монослоя порфиринов-фуллереновых диад ZnDHD6ee толщиной  $28.0 \text{ \AA}$ , нанесенного на кремниевую подложку [7]. Пленки из одинаково ориентированных в слое диад имеют большой практический интерес с точки зрения применения их для создания солнечных батарей благодаря возможности создания тонкопленочных донорно-акцепторных систем, способных генерировать направленный фотоиндуцированный перенос электрона в пленках. Исследования структурной организации приготовленных таким образом пленок, проведенные ранее методами стоячих рентгеновских волн (рентгеновской флуоресценции) и рефлектометрии [8], подтвердили факт формирования в них мономолекулярных



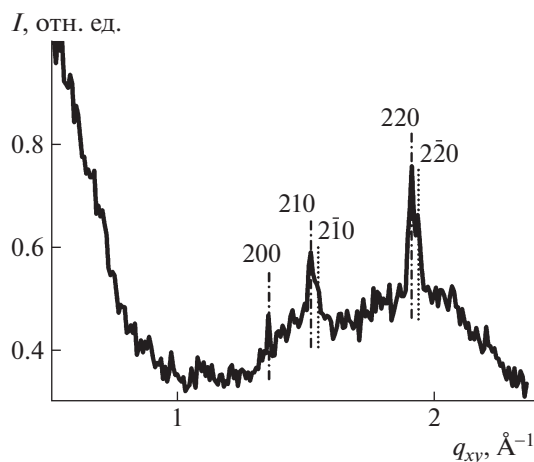
**Рис. 1.** Ступенчатая модель электронной плотности двухслойной пленки с учетом (сплошная кривая) и без учета (пунктир) шероховатости (а); рефлектометрическая кривая для заданного профиля, рассчитанная с учетом 3%-ного гауссовского шума (точки), и кривая, определенная DS-методом (сплошная кривая) (б).



**Рис. 2.** Рефлектометрическая кривая для пленки Ленгмюра–Шеффера из слоя цинковой диады порфирина-фуллере-на (ZnDHDbee) на кремниевой подложке: пунктирная линия – экспериментальная кривая из [8], сплошная – результат подгона DS-методом (а); вейвлетограмма от данной рефлектометрической кривой (б); восстановленные профили плотности слоя ZnDHDbee: приведенный в [8] (пунктирная линия) и полученный DS-методом (сплошная линия) (в).

структур с однородной ориентацией диад на поверхности твердой подложки, что повлияло на выбор результатов данного рефлектометрического эксперимента в качестве тестовых данных для

применения предложенного метода. На рис. 2 приведены результаты рефлектометрических измерений монослоя порфирина-фуллереновых диад, заимствованные из [8]. При помощи вей-



**Рис. 3.** Кривая дифракции скользящего падения GIXD при  $q_z = 0$  для лентгюровского слоя MgPz на водной субфазе при поверхностном давлении 30 мН/м; вертикальные пунктирные линии соответствуют индексам Мюллера пиков на кривой GIXD для предложенной упаковки в слое.

влет-преобразования исходной рефлектометрической кривой (рис. 2а) была предварительно определена общая толщина пленки. На вейветограмме, вычисленной для этой кривой (рис. 2б), общая толщина соответствует координате наиболее интенсивной полосы  $Z = 29 \text{ \AA}$  (разрешение такого расчета составило  $\sim 4.0 \text{ \AA}$ ). Далее был проведен анализ этих рефлектометрических кривых с использованием DS-метода в рамках ступенчатой модели электронного профиля пленки. Восстановление профиля плотности с использованием трехслойных моделей и оценка толщины пленки показали хорошее совпадение с результатами [8] (рис. 2в).

DS-метод использован также для определения структурных параметров молекулярного лентгюровского слоя порфиразина магния (MgPz) на водной субфазе по данным дифракции скользящего падения (GIXD) (рис. 3) [9]. На кривой GIXD при  $q_z = 0$  выявлено три узких дифракционных пика с координатами  $q_{xy}^{\text{exp}} = 1.36, 1.52\text{--}1.55, 1.91\text{--}1.94 \text{ \AA}^{-1}$ , характеризующими отражение лучей от семейства параллельных плоскостей с соответствующими межплоскостными расстояниями. Это указывает на формирование в слабоупорядоченных слоях агрегатов, образующих кристаллические решетки с параметрами  $a, b, c$  и углами  $\alpha, \beta, \gamma$  элементарных ячеек. Для исследования этих слоев можно применить используемые в кристаллографии методы дифракционного анализа. В частности, задавая параметры кристаллической решетки определенной симметрии, можно получить межплоскостные расстояния и сравнить их с экспериментальными значениями.

Факт, что в эксперименте рефлексы наблюдаются только в экваториальной плоскости, указывает на то, что отражающими являются плоскости, нормальные к поверхности субфазы ( $\alpha = \beta = 90^\circ$ ). Поэтому достаточно ограничиться поиском параметров  $a, b$  и  $\gamma$  элементарной ячейки, описываемой моделью параллелепипеда с размерами сторон в пределах  $9 \leq a = b \leq 11 \text{ \AA}$  и стороной  $c$ , направленной по нормали к плоскости слоя.

Поиск структурных параметров предложенной модели осуществляли DS-методом путем минимизации невязок между экспериментальными и расчетными координатами дифракционных рефлексов с вычислением индексов Миллера соответствующих основных рефлексов [10]. Отметим, что применение оптимизационного DS-метода в определении индексов Миллера наиболее эффективно из-за ограниченности диапазона принимаемых ими значений и дискретности величин — они принадлежат целочисленному диапазону  $[-4 : 4]$ .

В процессе оптимизации параметров был найден наилучший вариант упаковки, представляющий собой слегка деформированную квадратную ячейку, лежащую на поверхности воды и имеющую псевдотетрагональную симметрию:  $a = b = 9.25 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 89.0^\circ$ . Для окончательного подтверждения полученного решения требуется дополнительная проверка реализуемости предложенной структурной упаковки с привлечением сведений о химическом составе анализируемого молекулярного слоя, что не является задачей данной работы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные примеры анализа реальных экспериментальных данных показывают достоверность и надежность метода прямого поиска в решении различных исследовательских задач нахождение экстремума. Особенно эффективным метод становится в случае небольшого количества варьируемых параметров (порядка десяти) и ограниченности их диапазона изменений. При этом имеется возможность независимого контроля точности определения этих параметров. Таким образом, исследователи получают эффективный и простой в реализации универсальный метод математической оптимизации, применимый практически для всех задач нахождения оптимального решения.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кормен Т., Лейзерсон Ч., Ривест Р. и др.* // Алгоритмы: построение и анализ. 2-е изд. М.: Вильямс, 2005. 1296 с.
2. *Encyclopedia of Optimization. Second Edition.* Springer, 2009. 4626 p.
3. *Астафьев С.Б., Шедрин Б.М., Янусова Л.Г.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 141.
4. *Floudas C.A., Pardalos P., Adjiman C. et al.* Handbook of Test Problems in Local and Global Optimization. Series: Nonconvex Optimization and Its Applications. V. 33. Springer, 1999. 442 p.
5. *Parratt L.G.* // Phys. Rev. 1954. V. 95. P. 359. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.95.359>
6. *Астафьев С.Б., Шедрин Б.М., Янусова Л.Г.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2004. № 10. С. 39.
7. *Алексеев А.С., Ткаченко Н.В., Ефимов А.В., Лемметюйнен Х.* // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 7. С. 1356.
8. *Серегин А.Ю., Дьякова Ю.А., Якунин С.Н. и др.* // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 6. С. 937. <https://doi.org/10.7868/S0023476113060210>
9. *Maierova L., Konovalov O., Yanusova L. et al.* // Int. Conf. on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-11) 28 June–3 July 2021. USA, Buffalo, New York. P. 59. <http://www.icpp-spp.org/icpp11/>
10. *Астафьев С.Б., Янусова Л.Г.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2021. № 7. С. 56. <https://doi.org/10.31857/S1028096021070049>