Необходимо отметить, что процесс адсорбции контролируется диффузией, а следовательно, для установления равновесной концентрации в растворе требуется определенное время. Это проявляется в зависимости спектров поглощения от времени даже при отсутствии в растворе физико-химических превращений молекул растворенного вещества и заключается в некотором падении интенсивности поглощения, достигающем насыщения по истечении определенного времени. Компенсация эффекта адсорбции должна проводиться по достижении равновесной концентрации, что контролируется по зависимости спектров поглощения от времени.

Таким образом, корректное определение спектральных характеристик сложных органических соединений требует учета возможного влияния адсорбции молекул растворенного вещества на границах раствора. На необходимость введения соответствующих поправок могут указывать зависимость спектров от конфигурации кювет и нестабильность спектров во времени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Кравец Т. П. Труды по физике. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 191—204. [2] Giles C. H. et al. J. Chem. Soc., 1960, 10, p. 3973.

Поступила в редакцию
21.11.83

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1985, т. 26, № 1

УДК 535.417

СИНТЕЗ МНОГОСЛОЙНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ С УЧЕТОМ ДИСПЕРСИИ И ПОГЛОЩЕНИЯ

Н. В. Гришина, А. В. Тихонравов

(кафедра математики)

1. **Постановка задачи.** Современные методы синтеза диэлектрических многослойных покрытий в принципе позволяют получить с очень высокой точностью системы с заданными спектральными свойствами. Однако на практике эти системы, как правило, имеют спектральные характеристики, выходящие далеко за пределы точности, полученной при синтезе. В первую очередь это связано с погрешностями в толщинах и показателях преломления слоев при напылении и неучтенными при синтезе эффектами, такими, как рассеяние в слоях и на границах раздела сред, малое поглощение, дисперсия показателя преломления. Исследованию влияния этих эффектов на спектральные свойства систем посвящено большое число работ. Ввиду случайного характера погрешностей в толщинах слоев их точный учет при синтезе невозможен. Что же касается рассеяния, поглощения и дисперсии, то эти эффекты могут быть учтены в самом процессе синтеза. В видимой и инфракрасной областях спектра рассеяние не столь существенно, поэтому ограничимся рассмотрением поглощения и дисперсии.

К настоящему времени лишь в отдельных работах были сделаны попытки учесть дисперсию и поглощение при синтезе многослойных покрытий. Почти все эти работы связаны с частным классом систем — двухкомпонентными (состоящими из слоев с двумя чередующимися материалами) зеркалами. Для зеркал развит аналитический метод синтеза в случае наличия поглощения в одном [1] и обоих [2] мате-

риалах, предложен метод синтеза покрытий, содержащих материалы с определенным законом дисперсии [3, 4]. Для синтеза систем в общем случае предложен лишь один метод — метод постепенного конструирования многослойной системы путем последовательного добавления групп слоев, в показателях преломления которых учитываются дисперсия и поглощение [5]. Этот метод не гарантирует нахождение оптимальных по числу слоев покрытий, требует больших затрат машинного времени и, как правило, не обеспечивает высокой точности синтеза.

Цель данной работы — учет дисперсии и поглощения при синтезе систем с заданными спектральными свойствами и исследование влияния этих эффектов на процесс синтеза и параметры синтезированных систем.

2. **Описание метода синтеза.** Задача синтеза рассматривается в вариационной постановке [6]. Для оценки близости спектральной характеристики получаемого покрытия $K(\lambda)$ к заданной величине $\hat{K}(\lambda)$ используется функционал

$$F = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} v(\lambda)\,[K(\lambda) - \hat{K}(\lambda)]^2\,d\lambda;$$

здесь $[\lambda_1, \lambda_2]$ — диапазон длин волн, в котором проводится синтез, $v(\lambda)$ — весовой коэффициент. При наличии поглощения требование максимальной близости коэффициента пропускания $T(\lambda)$ к заданной величине $\hat{T}(\lambda)$ не эквивалентно требованию максимальной близости коэффициента отражения $R(\lambda)$ к величине $1-\hat{T}(\lambda)$. Поэтому возможны два варианта постановки задачи: когда в выражении для функционала F $K(\lambda)=T(\lambda)$ и $\hat{K}(\lambda)=\hat{T}(\lambda)$ и когда $K(\lambda)=R(\lambda)$ и $\hat{K}(\lambda)=\hat{R}(\lambda)$.

Для решения прямой задачи — определения функции $T(\lambda)$ и нахождения градиента оценочного функционала, необходимого при построении алгоритма его минимизации, используются следующие формулы. Рассмотрим N-слойную систему. Пусть слои нумеруются от внешней среды к подложке и j-й слой характеризуется толщиной d_j и комплексным показателем преломления $\tilde{n}_j(\lambda)=n_j(\lambda)+i\chi(\lambda)$, где мнимая часть показателя преломления $\chi(\lambda)$ отвечает за поглощение. Обозначим r_j и t_j — амплитудные коэффициенты отражения и пропускания подсистемы слоев с номерами от $j+1$ до N, а r_j' и t_j' — коэффициенты отражения и пропускания при распространении света в обратном направлении для подсистем слоев с 1-го по $j-1$-й. Величины t_j и r_j находятся по рекуррентным формулам Власова:

$$t_{j-1} = \frac{\tau_{j-1} t_j e^{i\alpha_j}}{1+\rho_{j-1} r_j e^{2i\alpha_j}};$$

$$r_{j-1} = \frac{\rho_{j-1} + r_j e^{2i\alpha_j}}{1+\rho_{j-1} r_j e^{2i\alpha_j}};$$

$$t_N=\tau_N;\ r_N=\rho_N.$$

Здесь $\alpha_j=2\pi\tilde{n}_j d_j/\lambda$; ρ_{j-1} и τ_{j-1} — френелевские коэффициенты отражения и пропускания для границ раздела соседних слоев:

$$\tau_{j-1} = \frac{2\tilde{n}_{j-1}}{\tilde{n}_{j-1}+\tilde{n}_j};\qquad \rho_{j-1} = \frac{\tilde{n}_{j-1}-\tilde{n}_j}{\tilde{n}_{j-1}+\tilde{n}_j}.$$

Аналогичные формулы могут быть выписаны для r_j' и t_j'.

Записывая выражения для коэффициентов пропускания и отражения всей системы слоев через параметры j-го слоя и амплитудные коэффициенты обрамляющих его подсистем, можно получить следующие выражения для производных по толщинам отдельных слоев:

$$\frac{dt}{d(d_j)} = \frac{i \cdot 2\pi \tilde{n}_j t (1 + r_j' r_j e^{2i\alpha_j})}{\lambda (1 - r_j' r_j e^{2i\alpha_j})},$$

$$\frac{dr}{d(d_j)} = \frac{i \cdot 4\pi \tilde{n}_j t\, t_j' r_j e^{i\alpha_j}}{\lambda t_j (1 - r_j' r_j e^{2i\alpha_j})}.$$

Энергетические коэффициенты пропускания T и отражения R системы выражаются через амплитудные коэффициенты t и r по формулам

$$T = |t|^2 \frac{n_l}{n_0}; \quad R = |r|^2,$$

а их производные выражаются через производные амплитудных коэффициентов по формулам

$$\frac{dT}{d(d_j)} = 2\mathrm{Re}\left(t^* \frac{dt}{d(d_j)}\right) \frac{n_l}{n_0}; \quad \frac{dR}{d(d_j)} = 2\mathrm{Re}\left(r^* \frac{dr}{d(d_j)}\right),$$

где n_0 и n_l — показатели преломления воздуха и подложки соответственно. Эти величины входят в градиент оценочного функционала, который имеет вид, аналогичный приведенному в работе [7]. При большом числе слоев покрытия изложенный выше метод решения прямой задачи и вычисления производных амплитудных коэффициентов оказывается более эффективным, чем матричный, используемый в работе [7].

Для минимизации оценочного функционала используется сочетание метода градиентного спуска и метода сопряженных направлений.

Опишем используемый метод минимизации. Обозначим через X вектор, описывающий толщины слоев покрытия:

$$X = \{d_1, d_2, ..., d_N\},$$

а через X^0 — вектор, задающий начальные значения толщин слоев синтезируемого покрытия.

После вычисления градиента в начальной точке X^0 производится спуск по первому направлению $-p^1 = -F'(X^0)$ (направление антиградиента в точке X^0) серией последовательных шагов

$$X_n = X_{n-1} - hp, \tag{1}$$

где $p = p^1$. Спуск производится до тех пор, пока выполняется условие $F(X_n) \leqslant F(X_{n-1})$. Как только это условие нарушается, происходит возврат в точку X_{n-1}, вблизи которой производится квадратичная аппроксимация функционала F и находится его минимум по 1-му направлению X^1. Из этой точки по направлению $-p^2$ (см. ниже) производится спуск до соответствующей точки минимума X^2 шагами вида (1) с $p = p^2$ и так далее. При использовании градиентного метода направление $-p^k$ совпадает с направлением антиградиента функционала $-p^k = F(X^{k-1})$. В случае метода сопряженных направлений p^k вычисляется по рекуррентным формулам:

$$p^k = F'(X^{k-1}) - \beta^k p^{k-1}, \tag{2}$$

$$\beta^k = \frac{\| F'(X^{k-1}) \|}{\| F'(X^{k-2}) \|}.$$

При использовании метода сопряженных направлений вследствие приближенного характера всех вычислений необходимо через определенное число шагов (т. е. спусков вдоль одного направления) производить так называемое обновление метода: вычислять очередное направление по формуле $p^k = F'(X^{k-1})$, при следующих спусках направление вновь находится по рекуррентным формулам (2). Обновление метода происходит через каждые K шагов, где K — параметр метода.

Выбор новых направлений минимизации производится до тех пор, пока относительное уменьшение функционала на данном этапе спуска не станет меньше данной величины ε:

$$\frac{F(X^k) - F(X^{k-1})}{F(X^k)} < \varepsilon.$$

Минимизация функционала F градиентным методом производится до относительной точности ε_1, после этого осуществляется минимизация F методом сопряженных направлений до точности $\varepsilon < \varepsilon_1$. Использование метода сопряженных направлений позволяет повысить эффективность и точность расчетов.

3. **Описание результатов. Выводы.** Программа расчета написана на языке ФОРТРАН. Программа не использует стандартных подпрограмм, вследствие чего ею можно пользоваться на различных типах машин.

Начальное приближение X^0, описывающее значения толщин слоев перед началом синтеза, может задаваться либо пользователем, либо случайным образом в самой программе с помощью подпрограммы, генерирующей равнораспределенные случайные числа на заданном интервале $(0, C)$. В первом случае синтезируется система, параметры которой соответствуют ближайшему к заданному начальному приближению локальному минимуму оценочного функционала. Во втором случае из большого числа систем, соответствующих найденным при различных случайных начальных приближениях локальным минимумам F, выбираются наилучшие варианты. Синтез может проводиться либо по заданному коэффициенту пропускания $T(\lambda)$, либо по заданному коэффициенту отражения $R(\lambda)$.

Поглощение и дисперсия показателей преломления могут задаваться либо по формулам, либо таблично.

Исследование влияния дисперсии и поглощения на процесс синтеза проводилось в основном на просветляющих покрытиях, для которых в связи с высокой точностью аппроксимации требуемой характеристики $\hat{T}(\lambda) \equiv 1$ учет такого влияния наиболее существен. Синтезировались просветляющие покрытия в диапазонах длин волн с $\lambda_2/\lambda_1 = 2{,}17$ из материалов с показателями преломления нечетных слоев $n_1 = 1{,}45$ и четных слоев $n_2 = 2{,}30$, с числом слоев, не превосходящим 6. При этом синтез проводился по коэффициенту пропускания, т. е. использовался функционал F с $K(\lambda) = T(\lambda)$ и $\hat{T}(\lambda) \equiv 1$. Рассматривались различные диапазоны длин волн: 0,6 мкм $\leqslant \lambda \leqslant$ 1,3 мкм и 3,0 мкм $\leqslant \lambda \leqslant$ 6,5 мкм, в которых дисперсия n приводит к изменениям показателей преломления в пределах 1,459—1,447 для n_1, 2,365—2,282 для n_2 и 1,461—1,439 для n_1, 2,288—2,266 для n_2 соответственно. При исследовании влияния поглощения χ_1, χ_2 выбирались равными $3 \cdot 10^{-3}$.

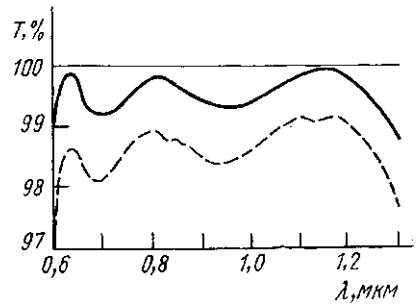
Целью исследования было получение ответов на следующие вопросы:

1) существенно ли влияние дисперсии и поглощения на спектральные свойства синтезированных систем;

2) необходимо ли учитывать дисперсию и поглощение с самого начала процесса синтеза или же можно проводить синтез без их учета и лишь на последнем этапе проводить корректировку синтезированных систем, включая в рассмотрение эти факторы;

3) будут ли существенно отличаться по своей структуре оптимальные системы, полученные в процессе синтеза с учетом поглощения и дисперсии и в процессе синтеза без их учета.

На рисунке сплошной кривой изображен коэффициент пропускания одного из синтезированных без учета дисперсии и поглощения шестислойных просветляющих покрытий. Толщины его слоев, начиная от воздуха, равны 0,1572; 0,0576; 0,0258; 0,090; 0,0506; 0,0278 мкм. Пунктирной кривой на рисунке изображен коэффициент пропускания этого же покрытия с учетом дисперсии n_1, n_2 и с $\chi_1 = 3 \cdot 10^{-3}$, $\chi_2 = 0$. Видно, что спектральные свойства просветляющего покрытия заметно ухудшились. Величина оценочного функционала возросла почти в три раза, что соответствует снижению $T(\lambda)$ на 1% в среднем по спектральному диапазону. При оценке раздельного влияния дисперсии и поглощения выяснилось, что учет дисперсии приводит к значительно меньшим изменениям $T(\lambda)$ синтезированных покрытий, чем поглощение рассматриваемого уровня. Во всех рассмотренных случаях (более ста) учет дисперсии приводил к возрастанию оценочного функционала на 20—30%, что соответствует снижению $T(\lambda)$ на 0,1—0,2% в среднем по спектральному диапазону. Заметим при этом, что для расчетов специально были выбраны материалы и спектральные диапазоны, для которых дисперсия наиболее значительна. Поглощение же, определяемое значениями $\chi_1 = 3 \cdot 10^{-3}$, $\chi_2 = 3 \cdot 10^{-3}$ увеличивало оценочный функционал в 7—12 раз, что соответствует среднему снижению $T(\lambda)$ на 1,5—2,5%.



Коэффициент пропускания 6-слойного покрытия в отсутствие поглощения и дисперсии (сплошная кривая) и с учетом дисперсии n_1, n_2 и с $\chi_1 = 3 \cdot 10^{-3}$, $\chi_2 = 0$ (пунктирная кривая)

Для ответа на второй вопрос проводился синтез покрытий с учетом дисперсии и поглощения вместе и по отдельности с самого начала процесса синтеза и без учета этих факторов. Во втором случае синтезированные системы затем корректировались, т. е. проводился новый этап минимизации с учетом поглощения и дисперсии, при котором эти системы использовались в качестве начального приближения. Как выяснилось, влияние дисперсии может быть скомпенсировано практически полностью. При этом несущественно, когда начинать учитывать этот фактор — с самого начала или лишь на этапе корректировки. Что же касается поглощения, то заметно скомпенсировать его влияние в процессе корректировки невозможно. Учет поглощения с самого начала процесса минимизации не позволяет достичь лучших значений оценочного функционала, чем при корректировке систем, полученных при тех же начальных приближениях.

Выяснилось, однако, два существенных обстоятельства, тесно связанных с ответом на сформулированный выше третий вопрос. Первое: при многократной минимизации оценочного функционала с различными начальными приближениями получается ряд близких по своим

спектральным свойствам высококачественных просветляющих систем, но при этом с весьма различной структурой. Влияние поглощения на такие системы различно, и при его учете они заметно различаются по своим спектральным свойствам. Второе: в ряде случаев оказывается, что если при минимизации без учета поглощения для одного начального приближения мы получаем систему с большим значением оценочного функционала, чем для другого, то при учете поглощения первая система будет тем не менее лучше, чем вторая. Может оказаться, что при синтезе без учета поглощения такая система с большим значением F будет отобрана как неоптимальная.

Таким образом, оптимальные системы, полученные с учетом и без учета поглощения, могут существенно различаться по своей структуре. Поэтому поглощение и дисперсию лучше учитывать при синтезе с самого начала, тем более, что это не приводит к сколько-нибудь заметному увеличению времени счета при решении задачи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Lissberger P. H. Optica Acta, 1978, **25**, N 4, p. 291. [2] Carniglia C. K., Apfel J. H. J. Opt. Soc. Am., 1980, **70**, N 5, p. 523. [3] Leś Z., Kuros J. Thin Solid Films, 1979, **60**, p. 67. [4] Leś Z. Appl. Optics, 1981, **20**, N 1, p. 61. [5] Dobrowolski J. A. Appl. Optics, 1981, **20**, N 1, p. 74. [6] Свешников А. Г., Тихонравов А. В. В кн.: Тез. докл. Всесоюз. школы-семинара «Теория и методы решения некорректно поставленных задач». Новосибирск, 1983, с. 198. [7] Гласко В. Б., Тихонов А. Н., Тихонравов А. В. ЖВМ и МФ, 1974, **14**, № 1, с. 135.

Поступила в редакцию
17.01.84

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1985, т. 26, № 1

УДК 535.37

ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ ДЕЙСТВИЕ КСЕНОНА НА СПЕКТР ФИОЛЕТОВОЙ СИСТЕМЫ ЦИАНА

И. С. Лакоба, П. М. Лозовский, С. П. Чернов, П. Б. Эссельбах

(кафедра квантовой радиофизики)

Гипотеза об образовании эксиплекса $(XeCN)^*$ как интермедиата реакции

$$Xe^* + XCN \rightarrow Xe + CN^*(B^2\Sigma^+) + X,$$

где X — атом галогена, впервые была высказана в работе [1]. Основанием для нее может служить подобие многих физико-химических свойств атомов галогенов и двухатомного радикала CN (вследствие чего циан часто называют псевдогалогеном), поскольку аналогичные электронно-возбужденные соединения RX^* тяжелых инертных газов (R=Xe, Kr, Ar) хорошо известны. Исходя из этой аналогии, в работе [2] приближенно оценены параметры низшего кулоновского состояния $(XeCN)^*$, коррелирующего с комбинацией разделенных фрагментов $Xe^+(^2P_{3/2}) + CN^-(^1\Sigma^+)$; получено, в частности, значение $\lambda_0 \gtrsim 330$ нм для длины волны (в максимуме интенсивности) связанно-свободного перехода

$$(XeCN)^* \rightarrow Xe + CN + \hbar\omega_0. \qquad (1)$$

Авторы работы [3], исследовавшие реакцию метастабильных атомов $Xe^*(^3P_2)$ с бромцианом в скрещенных пучках, также пришли к выводу о промежуточном образовании долгоживущего (относительно вре-