

Исследование делимости типов основных кристаллических систем с использованием методов параметрической идентификации трёхмерных кристаллических решёток

Д.В. Кириш^{1,2}, А.В. Куприянов^{1,2}

¹Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Московское шоссе 34А, Самара, Россия, 443086

²Институт систем обработки изображений РАН - филиал ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Молодогвардейская 151, Самара, Россия, 443001

Аннотация. В работе рассматривается проблема пересечения типов основных кристаллических систем, возникающая в процессе структурной идентификации кристаллических решёток в трёхмерном пространстве. Данная проблема приводит к существенному снижению точности структурной идентификации и в наибольшей степени проявляется для четырёх типов кристаллических систем: ромбической, тригональной, тетрагональной и кубической. Поиск границ делимости решёток данных систем основан на использовании трёх методов параметрической идентификации (параметров ячеек Браве, объёмов ячеек Вигнера-Зейтца и расстояний между изоповерхностями) и сравнении ряда мер схожести для оценённых параметров. Вычислительные эксперименты проводились на большом наборе смоделированных эталонных решёток, по которому идентифицировался тип искажаемой решётки. Результаты исследований подтвердили наличие проблемы делимости выбранных типов кристаллических систем даже в случае идеальных решёток (без искажений). Однако, основным результатом стало определение диапазона искажения параметров (5% для сторон и 3% для углов), в рамках которого тип исследуемой решётки детектируется верно.

1. Введение

В настоящее время наука осуществила громадный скачок в сфере изучения материи: возможность получения наномасштабных изображений высокого разрешения и последующего восстановления трёхмерной структуры позволила непосредственно изучать строение вещества. Особое внимание в данном вопросе всегда уделялось кристаллам – веществу, обладающему упорядоченной структурой. Именно в случае кристалла наиболее чётко прослеживается связь между его геометрической структурой и физико-химическими свойствами [1,2].

Для описания структуры кристалла была предложена математическая абстракция – кристаллическая решётка, которая представляет собой трёхмерно-периодическую структуру, получаемую путём трансляции одной единственной элементарной ячейки (минимального строительного блока) [3]. Элементарная ячейка может быть задана тройкой векторов или шестью параметрами: длинами трёх сторон и величинами трёх углов между ними (рисунок 1).

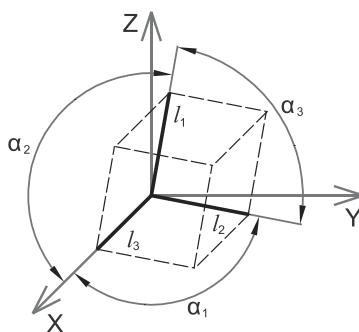


Рисунок 1. Модель элементарной ячейки.

Наиболее известным способом описания кристаллической решётки является способ, предложенный Огюстом Браве [4]. Существует всего 14 трёхмерных решёток Браве, с помощью которых можно образовать любую кристаллическую решётку. Решётки Браве в свою очередь делятся на 7 кристаллических систем, которые могут быть описаны тройкой векторов трансляций (рисунок 2).

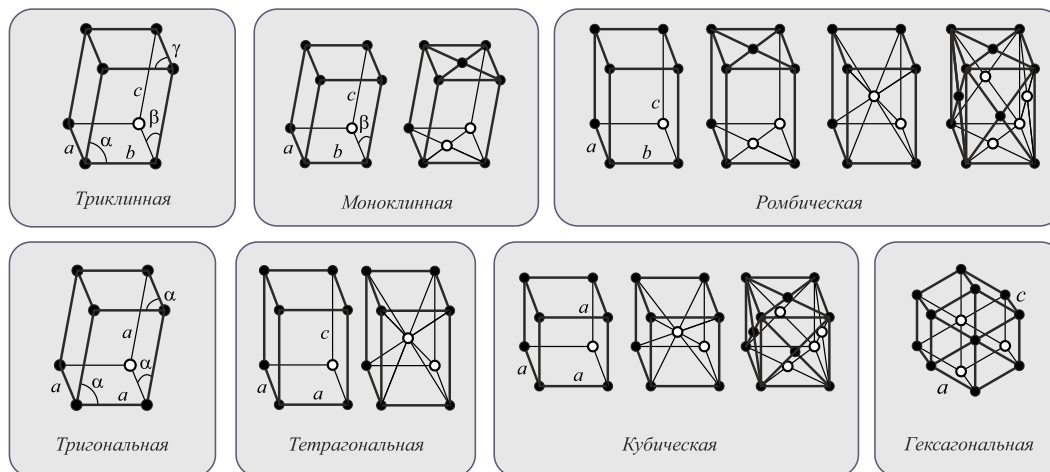


Рисунок 2. Типы решёток Браве и их деление на кристаллические системы.

Однако, до сих пор ключевой проблемой остаётся определение типа кристаллической решётки по данным рентген-дифракционного анализа. Основным способом её решения является сравнение параметров, оцененных для исследуемой решётки, с эталонными параметрами [5]. Особую сложность данной задаче придают следующие два обстоятельства: неоднозначность выбора элементарной ячейки [6] и пересечение классов кристаллических решёток [7]. И если неоднозначность выбора можно устранить, введя критерий вложенности решёток, то со вторым обстоятельством всё намного сложнее.

В предыдущих работах по структурной идентификации кристаллических решёток [8,9] было показано, что наибольшее затруднение возникает с идентификацией решёток следующих четырёх кристаллических систем: ромбическая, тригональная, тетрагональная и кубическая. Причина тому – пересечение классов кристаллических решёток, с которым не удалось справиться даже с помощью нейронных сетей [8]. В связи с этим, целью данной работы стало определение границ делимости данных четырёх типов кристаллических систем с использованием методов параметрической идентификации кристаллических решёток.

2. Методы параметрической идентификации трёхмерных кристаллических решёток

В основе планируемого исследования лежит выделение ряда индивидуальных геометрических параметров у исследуемых решёток и последующее их сравнение с эталонными. Для этого были выбраны следующие три универсальных метода параметрической идентификации, включающие нормированные меры схожести оцениваемых параметров.

1. Метод параметрической идентификации на основе оценивания элементарных ячеек Браве. Данный метод вычисляет шесть основных параметров элементарной ячейки Браве – длины трёх сторон l_1, l_2, l_3 и величины трёх углов между сторонами $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ [6,9].

Мера схожести сторон:

$$\|\bar{l}_1 - \bar{l}_2\| = 1 - \frac{\sqrt{(l_{11} - l_{21})^2 + (l_{12} - l_{22})^2 + (l_{13} - l_{23})^2}}{\max\left\{\sqrt{(l_{11})^2 + (l_{12})^2 + (l_{13})^2}, \sqrt{(l_{21})^2 + (l_{22})^2 + (l_{23})^2}\right\}}.$$

Мера схожести углов:

$$\|\bar{\alpha}_1 - \bar{\alpha}_2\| = 1 - \max\left\{\sin(|\alpha_{11} - \alpha_{21}|), \sin(|\alpha_{12} - \alpha_{22}|), \sin(|\alpha_{13} - \alpha_{23}|)\right\}.$$

Мера схожести координат в пространстве G6 [9,10]:

$$\|\bar{g}_1 - \bar{g}_2\| = 1 - \max_{1 \leq i \leq 6} \left\{ \frac{|g_{1i} - g_{2i}|}{\max\{|g_{1i}|, |g_{2i}|\}} \right\}.$$

2. Метод параметрической идентификации на основе оценивания ячеек Вигнера-Зейтца. Данный метод оценивает объём ячейки Вигнера-Зейтца – V [6].

Мера схожести объёмов:

$$\|V_1 - V_2\| = 1 - \frac{|V_1 - V_2|}{\max\{V_1, V_2\}}.$$

3. Метод параметрической идентификации на основе оценивания расстояний между изоповерхностями [11]. Суть метода заключается в построении набора изоповерхностей, покрывающих элементарную ячейку, и вычислении трёх расстояний между ними: среднее среднеквадратичное расстояние ($\text{avg } d_{RMS}$); среднее и максимальное расстояния Хаусдорфа ($\text{avg } d_H$ и $\text{max } d_H$)

Мера схожести расстояний:

$$\|d_1 - d_2\| = 1 - \frac{|d_1 - d_2|}{\max\{d_1, d_2\}}.$$

3. Схема вычислительного эксперимента

Целью исследования, представленного в настоящей работе, являлось определение границ изменения одного из параметров элементарной ячейки (стороны или угла), при котором данная ячейка перестаёт принадлежать исходному типу кристаллической системы и становится похожа на ячейку другого типа.

В качестве исследуемой использовалась кубическая решётка со следующими параметрами:

- длины сторон – 5 Å;
- величины углов – 90°;
- размер решётки – 2 трансляции по каждому из направлений (27 узлов).

Выбор данного типа элементарной ячейки обусловлен возможностью независимого изменения одного или двух любых её параметров (сторона или угол).

Вычислительные эксперименты по исследованию делимости типов кристаллических систем с использованием методов структурной идентификации проводились по следующей схеме:

1. Моделируется по 1000 случайных решёток на каждый тип элементарной ячейки со следующими параметрами:

- длины сторон – в диапазоне от 4 до 6 Å;
- величины углов α_1, α_2 – в диапазоне от 85 до 95°, α_3 – в диапазоне от 85 до 95°;
- размер структуры – 2 трансляции по каждому из направлений (27 узлов).

2. Оцениваются параметры каждой решётки с использованием выбранных трёх методов идентификации: длины сторон, величины углов и объём ячейки, координаты в 6-мерном пространстве G6, расстояния между наборами изоповерхностей.

3. Последовательно изменяется один выбранный параметр и сравнивается полученная решётка со всеми смоделированными, подсчитывается количество совпавших с ней решёток каждой кристаллической системы. Критерий схожести: все описанные меры схожести принимают значение не менее 0,95.

В связи со случайным характером проводимого эксперимента, в качестве итоговых значений средних ошибок идентификации параметров выбирались средние по 20 повторно проведённым экспериментам результаты для обеспечения точности вычисления параметров не менее 0,95 и надёжности на уровне 0,99.

Следует также отметить, что схема эксперимента предполагает проведение большого объёма вычислений, по этой причине использовались разработанные ранее эффективные параллельные реализации методов параметрической идентификации [11]. Заложенная в них модель параллелизма позволяет достичь ускорения близкого к линейному даже для решёток, содержащих малое количество узлов. Все вычисления производились на кластере «Сергей Королёв»: 16 узлов, каждый на базе двух четырёхядерных процессоров Intel Xeon X5560.

4. Исследование зависимости структурной идентификации от изменения одного параметра

В первую очередь, было проведено исследование зависимости структурной идентификации кристаллических решёток от изменения одной стороны элементарной ячейки. Сторона l_1 изменялась равномерно с шагом 0,02 Å в границах от 4 до 6 Å.

Представим полученные результаты в виде диаграммы, показывающей зависимость структурной идентификации от изменения стороны элементарной ячейки (рисунок 3).

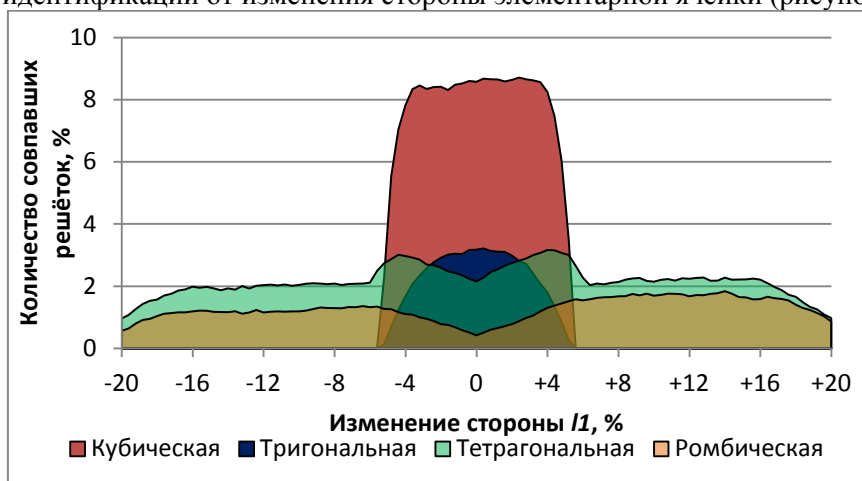


Рисунок 3. Зависимость структурной идентификации от изменения одной из сторон ячейки.

Из представленной диаграммы можно увидеть, что наибольший процент совпавших решёток относится, как и исследуемая решётка, к кубическому типу. Тетрагональная и ромбическая ячейки отличаются от кубической длиной одной и двух сторон соответственно, поэтому во всём диапазоне изменения стороны l_1 можно наблюдать совпадения исследуемой решётки с решётками этих двух типов.

Особое внимание следует обратить на тот факт, что совпадения с решётками тригонального типа (синий график) происходят в тех же границах, что и совпадения со структурами кубического типа (красный график). Данный результат объясняется тем, что тригональная ячейка, как и кубическая, обладает равными сторонами, поэтому изменение одной из сторон приводит к одинаковому изменению мер схожести обоих типов и, как следствие, к одинаковому отклонению от исходного типа кристаллической системы.

Аналогичное исследование было проведено для определения зависимости структурной идентификации кристаллических решёток от изменения одного угла элементарной ячейки. Угол α_1 изменялся равномерно с шагом 0,1° в границах от 85 до 95°.

По полученным данным была построена диаграмма, показывающая зависимость структурной идентификации исследуемой решётки от изменения угла элементарной ячейки (рисунок 4).

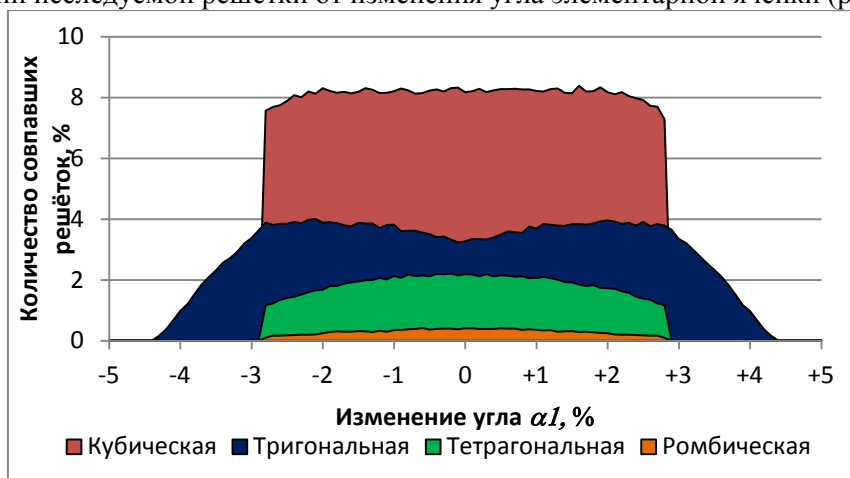


Рисунок 4. Зависимость структурной идентификации от изменения одного из углов ячейки.

Из представленной диаграммы можно увидеть, что наибольший процент совпавших решёток относится, как и исследуемая, к кубическому типу. Тетрагональная и ромбическая ячейки имеют те же углы, что и кубическая, поэтому границы совпадения с ячейками трёх рассматриваемых типов совпадают. Границы совпадения с тригональными ячейками шире, чем с остальными типами. Полученный результат объясняется тем, что тригональная ячейка обладает углами, отличными от 90° , поэтому совпадения могут происходить и на границах используемого диапазона углов, однако в данных областях большую роль начинают играть неугловые меры схожести.

Следует отметить, что получившаяся диаграмма симметрична относительно 90° . Указанная особенность доказывает, что используемые методы идентификации могут одинаково применяться как к ячейкам с острыми, так и с тупыми углами.

5. Заключение

Проведённые в настоящей работе исследования подтвердили существование проблемы делимости четырёх типов основных кристаллических систем: кубической, тригональной, тетрагональной и ромбической. Как было показано, даже в идеальном случае, – отсутствие искажения параметров решётки, что на практике, в принципе, является невозможным, – присутствуют совпадения с решётками другого типа. Иными словами, две решётки, физически принадлежащие к разным кристаллическим системам, на практике являются неразличимыми в случае малых искажений координат узлов.

С другой стороны, основываясь на полученных результатах, можно сделать вывод, что при отклонении сторон не более чем на 5% и углов не более чем на 3% тип решётки всё же будет идентифицирован верно. Данный результат достигается за счёт использования большой базы эталонных решёток, что приводит к большему количеству совпадений с решётками исходного типа.

Однако следует отметить и тот факт, что простое увеличение объёма базы эталонных решёток, равномерно покрывающих всё пространство параметров решёток Браве, будет негативно сказываться на точности структурной идентификации. Требуется соблюдение указанного «коридора» по сторонам и углам в разделении решёток различных типов основных кристаллических систем.

6. Литература

- [1] Tilley, R. Crystals and crystal structure. – West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2006. – P. 17-32.

- [2] Сойфер, В.А. Анализ и распознавание наномасштабных изображений: Традиционные подходы и новые постановки задач / В.А. Сойфер, А.В. Куприянов // Компьютерная оптика. – 2011. – Т. 35, № 2. – С. 136-144.
- [2] Hammond, C. The basics of crystallography and diffraction. – NY: Oxford University Press Inc., 2009. – 432 p.
- [3] Брандон, Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, У. Каплан. – М.: Техносфера, 2004. – 384 с.
- [4] Куприянов, А.В. Анализ текстур и определение типа кристаллической решётки на наномасштабных изображениях // Компьютерная оптика. – 2011. – Т. 35, № 3. – С. 128-135.
- [5] Smith, W.F. Foundations of Materials Science and Engineering. – NY: McGraw-Hill, 2004. – P. 67-107.
- [6] Куприянов, А.В. Определение меры схожести кристаллических решёток по координатам их узлов в трёхмерном пространстве / А.В. Куприянов, Д.В. Кирш // Компьютерная оптика. – 2012. – Т. 36, № 4. – С. 590-595.
- [7] Kirsh, D.V. 3D Crystal Structure Identification Using Fuzzy Neural Networks / D.V. Kirsh, O.P. Soldatova, A.V. Kupriyanov, I.A. Lyozin, I.V. Lyozina // Optical Memory and Neural Networks. – 2017. – Vol. 26(4). – P. 249-256.
- [8] Широканев, А.С. Исследование алгоритма параметрической идентификации кристаллических решёток с применением градиентного метода наискорейшего спуска / А.С. Широканев, Д.В. Кирш, А.В. Куприянов // Компьютерная оптика. – 2017. – Т. 41, № 3. – С. 453-460. DOI: 10.18287/2412-6179-2017-41-3-453-460.
- [9] Andrews, L.C. Lattices and reduced cells as points in 6-space and selection of Bravais lattice type by projections / L.C. Andrews, H.J. Bernstein // Foundations of crystallography, 1988. – Vol. 44(6). – P. 1009-1018.
- [10] Кирш, Д.В. Применение фундаментального метрического тензора в задаче структурной идентификации трёхмерных кристаллических решёток / Д.В. Кирш, А.В. Куприянов // Сборник статей по результатам XX Байкальской Всероссийской конференции «Информационные и математические технологии в науке и управлении». Часть 1. – Иркутск: ИСЭМ СО РАН, 2015. – С. 50-57.
- [11] Patera, J. Centered cubic lattice method comparison / J. Patera, V. Skala // Proceedings of algorithmy, 2005. – P. 309-319.
- [12] Кирш, Д.В. Разработка параллельных реализаций алгоритмов параметрической идентификации трёхмерных кристаллических решёток / Д.В. Кирш, А.В. Куприянов // Сборник материалов Международной конференции и молодёжной школы «Информационные технологии и нанотехнологии» (ИТНТ-2016). – Самара: СЦ РАН. – 2016. – С. 940-946.

Благодарности

Работа выполнена при частичной поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26); Министерства образования и науки РФ в рамках реализации мероприятий Программы повышения конкурентоспособности Самарского Университета среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013–2020 годы; грантов РФФИ № 16-41-630761, № 17-01-00972, № 18-37-00418; в рамках госзадания по теме № 0026-2018-0102 "Оптоинформационные технологии получения и обработки гиперспектральных данных".

Study of lattice systems separability with the use of parametric identification methods for three-dimensional crystal lattices

D.V. Kirsh^{1,2}, A.V. Kupriyanov^{1,2}

¹Samara National Research University, Moskovskoe Shosse 34A, Samara, Russia, 443086

²Image Processing Systems Institute of RAS - Branch of the FSRC "Crystallography and Photonics" RAS, Molodogvardejskaya street 151, Samara, Russia, 443001

Abstract. The paper deals with the problem of lattice systems intersection, arising in structural identification of crystal lattices in three-dimensional space. The problem leads to a crucial decrease in the accuracy of structural identification and is most evident for four types of lattice systems: rhombic, trigonal, tetragonal and cubic. The search for separation boundaries of these systems is based on the use of three parametric identification methods (Bravais unit cell parameters, Wigner-Seitz cell volumes and distances between isosurfaces) and evaluation of several similarity measures for the estimated parameters. Computational experiments were carried out on a large set of simulated reference lattices, by which the type of the distorted lattice was identified. Research results confirmed the existence of the problem of separability for the specified lattice systems, even in the case of ideal lattices (without any distortion). However, the main result was the determination of the parameters distortion range (5% for the edges and 3% for the angles), within which the lattice type is identified correctly.