

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЦЕНТРИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЁТОК В ТРЁХМЕРНОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Д. В. Кириш¹, А. В. Куприянов²

¹Самарский государственный аэрокосмический университет им. академика С. П. Королёва
(национально исследовательский университет) (СГАУ),

²Институт систем обработки изображений РАН

Предложен метод, позволяющий моделировать примитивные и центрированные кристаллические решётки в трёхмерном пространстве. В основу метода положен способ описания кристаллических решёток в шестимерном евклидовом пространстве G_6 . Выведены уравнения для перехода от центрированных решёток к примитивным решёткам путём преобразования тройки основных векторов трансляции. Исследована возможность идентификации центрированных кристаллических решёток с использованием как существующих, так и разработанных методов параметрической идентификации. Наилучшие результаты в отделении центрированных решёток от примитивных, а также в разграничении трёх видов центрирования между собой продемонстрировал метод параметрической идентификации на основе оценивания объёмов ячеек Вигнера-Зейтца.

1 Введение

Трёхмерная кристаллическая решётка является математической моделью, которая не только позволяет описать структуру любого кристаллического вещества, но и определяет его основные физико-химические свойства.

Задача структурной идентификации кристаллических решёток по сей день остаётся одной из основных задач рентген-дифракционного анализа. В работе А.В. Куприянова [1] был предложен эффективный подход для её решения, который заключается в оценивании ряда параметров у исследуемых решёток и последующем их сравнении с параметрами эталонных решёток. Таким образом, точная структурная идентификация требует большой базы заранее заданных эталонных параметров.

Анализ существующих методов решения рассматриваемой задачи показал, что разработанные методы зачастую исследуются на решётках семи основных кристаллических систем, в то время как центрированные решётки вовсе игнорируются.

В настоящей работе описывается разработанный метод моделирования центрированных кристаллических решёток, а также исследуется возможность идентификации центрированных решёток с использованием существующих и разработанных методов параметрической идентификации.

2 Метод моделирования центрированных кристаллических решёток

Используемая в предыдущих работах модель кристаллической решётки была основана на тройке векторов трансляции [2]. Основными её параметрами являлись:

- длины трёх сторон l_1, l_2, l_3 и величины трёх углов $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ элементарной ячейки (рисунок 1);
- количество узлов решётки по каждому из векторов трансляции N_1, N_2, N_3 .

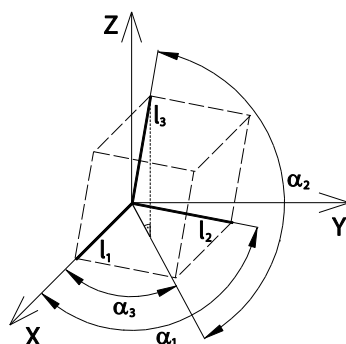


Рисунок 1 – Модель элементарной ячейки, построенной на трёх основных трансляционных векторах

Данная модель обладает одним существенным недостатком – она позволяет описывать решётки только семи основных кристаллических систем. Однако, помимо семи примитивных решёток (индекс P), лежащих в основе семи кристаллических систем, существует ещё семь центрированных решёток Браве, которые, в свою очередь, делятся на три типа [3]:

- объёмно-центрированные (индекс I): один дополнительный узел в центре ячейки;
- базоцентрированные (индекс A, B, C): по одному дополнительному узлу в центре каждой из двух граней, являющихся противоположными;
- гранецентрированные (индекс F): по одному дополнительному узлу в центре каждой грани ячейки.

Для описания центрированных решёток используемую модель приходится расширять, добавляя от одного до трёх векторов. Необходимость чрезмерного усложнения модели привела к поискам её более простого аналога. Таким аналогом оказалась модель, предложенная Ларри Эндрюсом и Гербертом Бернштейном, описывающая кристаллическую решётку в виде шестимерного вектора \bar{g} в пространстве G6 [4]. Кроме того, Эндрюс и Бернштейн доказали, что любая центрированная решётка \bar{g}_T может быть сведена к примитивному виду \bar{g}_P с помощью преобразования (1).

$$\bar{g}_P = A \cdot \bar{g}_T. \quad (1)$$

Для каждого вида центрирования можно вывести свой общий вид матрицы A. Решим полученные СЛАУ относительно основных трансляционных векторов $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3$:

$$\begin{cases} \bar{a}_{1P} = \bar{a}_{1I} \\ \bar{a}_{2P} = \bar{a}_{2I} \\ \bar{a}_{3P} = 0.5\bar{a}_{1I} + 0.5\bar{a}_{2I} + 0.5\bar{a}_{3I} \end{cases} ; \begin{cases} \bar{a}_{1P} = \bar{a}_{1C} \\ \bar{a}_{2P} = 0.5\bar{a}_{1C} + 0.5\bar{a}_{2C} \\ \bar{a}_{3P} = \bar{a}_{3C} \end{cases} ; \begin{cases} \bar{a}_{1P} = 0.5\bar{a}_{1F} + 0.5\bar{a}_{2F} \\ \bar{a}_{2P} = 0.5\bar{a}_{1F} + 0.5\bar{a}_{3F} \\ \bar{a}_{3P} = 0.5\bar{a}_{2F} + 0.5\bar{a}_{3F} \end{cases}. \quad (2)$$

Преобразования (2) осуществляют выбор новых основных трансляционных векторов в рамках центрированной решётки. Новые трансляционные вектора также позволяют смоделировать все узлы решётки, однако их параметры соответствуют уже не исходной центрированной решётке, а входящей в её состав примитивной решётке (рисунок 2).

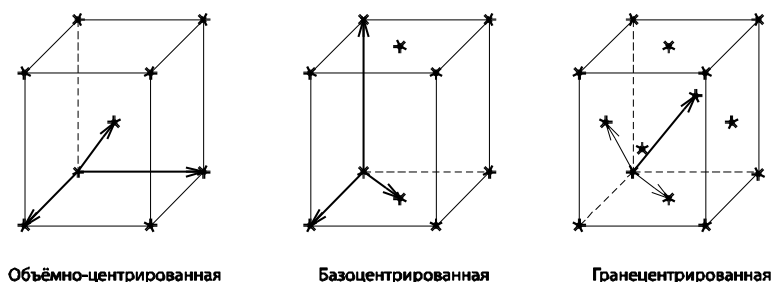


Рисунок 2 – Выбор трансляционных векторов примитивной решётки в рамках центрированной решётки

Данный результат позволяет совершенно иначе взглянуть на проблему моделирования кристаллических решёток. С одной стороны, если необходимо

смоделировать большой набор произвольных решёток, то достаточно перебрать шесть параметров (длины сторон и величины углов), описывающие основные вектора трансляции, в заданных границах и с заданным шагом. Полученное множество решёток будет покрывать как все примитивные, так и все центрированные решётки.

С другой стороны, если для проведения эксперимента потребуется определённое количество решёток для каждого вида центрирования, то получить требуемое множество решёток можно, воспользовавшись преобразованиями (2).

В рамках новых представлений, трёх основных векторов трансляции оказывается достаточно для описания любой трёхмерной кристаллической решётки. Требуется только дополнить их преобразованиями (2), позволяющими смоделировать конкретный вид центрирования решётки.

3 Методы параметрической идентификации кристаллических решёток

Среди существующих методов параметрической идентификации кристаллических решёток основными являются:

- 1) метод параметрической идентификации кристаллических решёток на основе оценивания эффективности упаковки решёток,
- 2) метод параметрической идентификации кристаллических решёток на основе оценивания расстояний между изоповерхностями.

В методе параметрической идентификации кристаллических решёток, основанном на оценивании эффективности упаковки, элементарные ячейки представляются в виде плотных упаковок шаров. Вводится понятие *эффективности упаковки*, равное отношению объёма атомов внутри элементарной ячейки к объёму самой элементарной ячейки [5].

В методе параметрической идентификации кристаллических решёток, основанном на оценивании расстояний между изоповерхностями, для каждой из выделенных элементарных ячеек Браве строится набор изоповерхностей. Затем вычисляются *среднее квадратичное (СК) расстояние* между изоповерхностями и *расстояние Хаусдорфа* [6].

Исследование приведённых двух методов показало, что основными их недостатками являются: сильная зависимость эффективности применения от вида кристаллической системы и высокая чувствительность к искажениям координат узлов исследуемой кристаллической решётки. Для устранения указанных недостатков были разработаны два новых метода параметрической идентификации.

Первый из разработанных методов основан на оценивании параметров элементарной ячейки Браве (длин трёх сторон ячейки и величин трёх углов между сторонами). Для их вычисления был предложен алгоритм выбора тройки узлов, обладающих некопланарными радиус-векторами минимальной длины, с помощью вращения решётки вокруг координатных осей [7].

Второй из разработанных методов основан на оценивании объёма ячейки Вигнера-Зейтца. Для его вычисления был предложен алгоритм с применением метода Монте-Карло: строятся ограничивающие ячейку плоскости, и осуществляется случайное вбрасывание точек в область решётки. Число точек, попавших внутрь ограниченной области, определяет объём ячейки Вигнера-Зейтца [8].

Во всех перечисленных методах для сравнения оценённых параметров с эталонными параметрами используются нормированные меры схожести, которые принимают максимальное значение, равное единице, когда параметры полностью совпадают.

4 Исследование возможности идентификации центрированных кристаллических решёток

Для исследования возможности отделения примитивных решёток от центрированных, а также возможности разграничения трёх видов центрирования был проведён ряд вычислительных экспериментов.

С помощью разработанного метода смоделировали кристаллические решётки 11 типов решёток Браве: моноклинные (mP, mC), ромбические (oP, oC, oI, oF), тетрагональные (tP, tI) и кубические (cP, cI, cF). Триклинная, тригональная и гексагональная кристаллические системы были исключены из рассмотрения, так как все решётки данных систем – примитивные. В качестве параметров моделирования использовались параметры кристаллических решёток природных минералов, имеющих схожие по объёму элементарные ячейки.

Затем для каждой решётки были оценены параметры с использованием описанных методов параметрической идентификации и вычислены значения соответствующих мер схожести. Результаты экспериментов представлены в форме диаграмм на рисунках 3 и 4.



Рисунок 3 – Схожесть центрированных типов решёток Браве при сравнении эффективности упаковок и расстояний между изоповерхностями

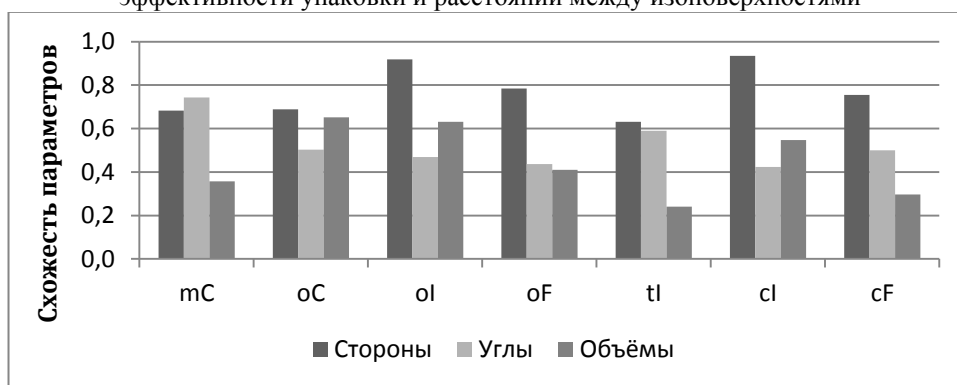


Рисунок 4 – Схожесть центрированных типов решёток Браве при сравнении сторон и углов элементарных ячеек Браве и объёмов ячеек Вигнера-Зейтца

Из рисунка 3 можно увидеть, что СК расстояния и расстояния Хаусдорфа слабо зависят от вида центрирования, более того, для двух центрированных решёток значение схожести с примитивными составило около 0,95. Следовательно, метод идентификации на основе оценивания расстояний между изоповерхностями неприменим для отделения центрированных решёток от примитивных. Полученный результат объясняется следующей особенностью: данный метод оценивает максимальные и средние расстояния между узлами, в то время как у центрированных решёток сильнее всего изменяются минимальные расстояния. Похожую ситуацию можно наблюдать и на рисунке 4 для метода идентификации на основе оценивания параметров элементарной ячейки Браве (стороны и углы).

Наилучший результат продемонстрировали методы идентификации на основе оценивания эффективности упаковки и на основе оценивания объёмов ячеек Вигнера-Зейтца. Максимальное значение схожести с примитивными типами для них составило 0,66, а среднее различие между центрированными типами составило 0,2, что позволяет достаточно точно определить вид центрирования. Однако, из-за равенства объёмов и эффективностей упаковок оказалось невозможным различить ромбические объёмно- и базоцентрированные решётки.

Следует отметить, что метод параметрической идентификации на основе оценивания объёмов ячеек Вигнера-Зейтца является более универсальным, чем метод параметрической идентификации на основе оценивания эффективности упаковки, так как для него не требуется знания параметров основных векторов трансляции. Вместе с тем, он является наиболее затратным с точки зрения вычислений из-за метода Монте-Карло, положенного в его основу.

5 Выводы

Разработанный метод моделирования кристаллических решёток позволяет смоделировать любую как примитивную, так и центрированную решётку в трёхмерном пространстве. Кроме того, простым перебором шести основных параметров элементарной ячейки (длин сторон и величин углов) данный метод позволяет сгенерировать большой набор решёток, покрывающий все 14 типов решёток Браве. Такой набор является обязательным условием высокой точности структурной идентификации кристаллических решёток.

Проведённое исследование возможности идентификации центрированных кристаллических решёток показало, что метод параметрической идентификации на основе оценивания объёмов ячеек Вигнера-Зейтца позволяет с высокой точностью отделять центрированные решётки от примитивных, а также разделять пять из семи типов центрированных решёток Браве.

Как было показано в предыдущих работах, метод параметрической идентификации на основе оценивания параметров элементарной ячейки Браве обеспечивает высокую точность определения кристаллической системы. Однако, тип решётки Браве определяется не только кристаллической системой, но и видом центрирования решётки. Следовательно, для наиболее точной структурной идентификации кристаллических решёток следует совместно использовать оба разработанных метода.

Литература

1. Куприянов, А. В. О наблюдаемости кристаллических решёток по изображениям их проекций / А. В. Куприянов, В. А. Сойфер // Компьютерная оптика, 2012, Т. 36, № 2. С. 249-256.
2. Кирш, Д. В. Информационная система моделирования кристаллических решёток в трёхмерном пространстве // Перспективные информационные технологии (ПИТ 2014): труды Международной научно-технической конференции. – Самара: СГАУ, 2014. С. 448-452.
3. Шаскольская, М. П. Кристаллография: учеб. пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 1984. 376 с.
4. 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.
5. Smith, W. F. Foundations of Materials Science and Engineering. – N. Y.: McGraw-Hill, 2004. 864 p.
6. Patera, J. Centered cubic lattice method comparison / J. Patera, V. Skala // Proceedings of algorithmy, 2005. P. 309-319.
7. Куприянов, А. В. Оценка 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.
8. Кирш, Д. В. Идентификация кристаллических решёток на основе оценивания параметров элементарных ячеек // Вестник СГАУ, 2014, Т. 45, № 3. С. 130-137.