

6-2. Программный комплекс для кристаллохимического анализа ToposPro.

Программный пакет ToposPro (A comprehensive system for geometrical and topological analysis of crystal structures) (Blatov et al., 2014) предназначен для многоцелевого кристаллохимического анализа структур соединений и работой с базами данных. Программа предоставлена в свободном доступе для некоммерческого использования на сайте <http://topospro.com>. В программном пакете реализован ряд прикладных программ с уникальными алгоритмами и методами кристаллохимического анализа, система управления базами данных. Методы работы в ToposPro можно разделить на две группы: геометрическую и топологическую. Первая группа реализована в программах DiAn и IsoCryst и охватывает геометрические расчеты такие, как межатомные расстояния, углы и т.д., а также визуализацию кристаллических структур. Вторая группа включает в себя ряд процедур для изучения свойств связности всего кристаллического пространства. Большинство топологических процедур собраны в программах AutoCN и ADS. Еще один набор методов, формально геометрический, соединяет эти две группы вместе. Это методы программы Дирихле, предназначенные для разбиения кристаллического пространства методом Вороного. Кристаллическое пространство представлено как объединение выпуклых многогранных атомных областей, и любая грань любой области разделяется между строго двумя доменами. Таким образом, любая грань многогранника Вороного соответствует атомному контакту.

С помощью ToposPro могут быть решены следующие задачи: топологическая классификация и идентификация периодических и молекулярных структур, поиск топологических мотивов в кристаллических структурах, анализ молекулярных упаковок, поиск соотношений и преобразований между различными топологическими мотивами, разделение и поиск структурных единиц (молекул, лигандов, клеток, кластеров, сложных группировок) в кристаллических структурах, упрощение топологии структуры для её последующей классификации, разделение кристаллического пространства методом Вороного, строительство тайлингов, поиск путей миграции ионов в твердых электролитах.

Рассмотрим лишь некоторые базовые возможности программы, которые могут быть полезны при кристаллохимическом анализе структур.

Первым шагом при анализе структур в ToposPro является создание новой базы данных и файла с кристаллографической информацией. Для этого в верхней панели выбираем «Database» → «New» → «имя файла.cmp» → «yes» → «1». В результате будет создана база данных, которая пока не содержит никакой информации (рис. 6.30). Для того,

чтобы импортировать файлы, содержащие структурную информацию (.cif) зайдите в «Database» и выберите «Import», указав тип файлов для конвертации. Программа позволяет выбрать сразу несколько файлов для конвертации, используя Ctrl-Click или Shift-Click (Click – щелчок левой кнопкой мыши).

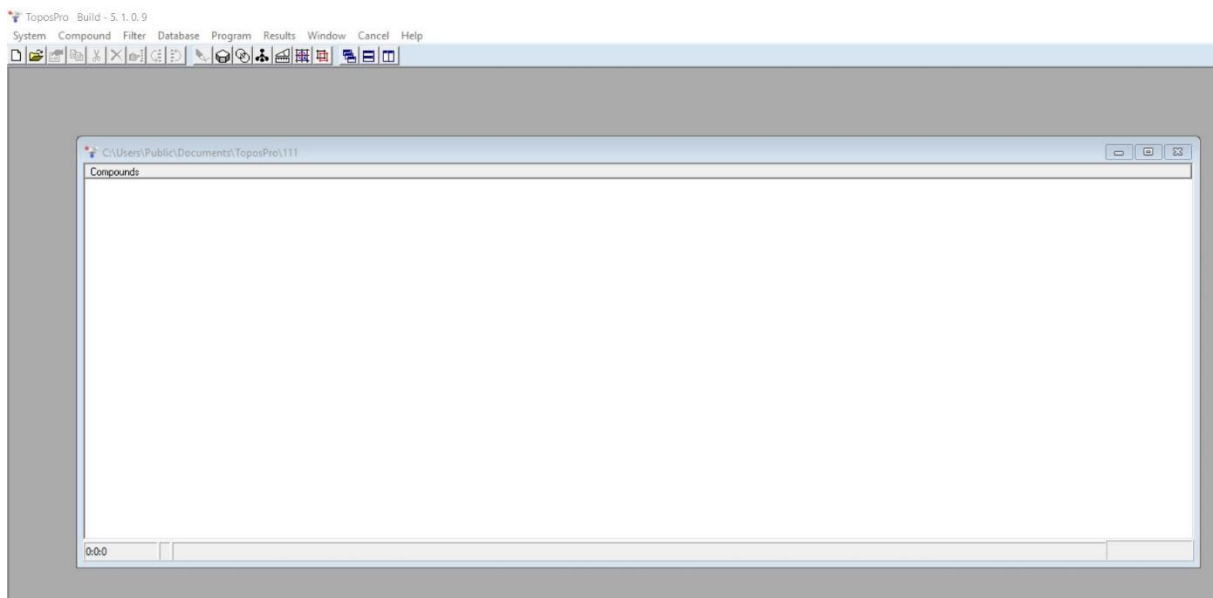


Рис. 6.30. Создание новой базы данных.

Для того, чтобы вручную сформировать файл со структурной информацией в верхней панели переходим «Compound» → «Add». В открывшемся окне (рис. 6-31) вводим необходимую информацию о структуре во вкладках «General» (формула соединения, пространственная группа симметрии, параметры элементарной ячейки) и «Atoms» (сорта атомов и их координаты в долях элементарной ячейки).

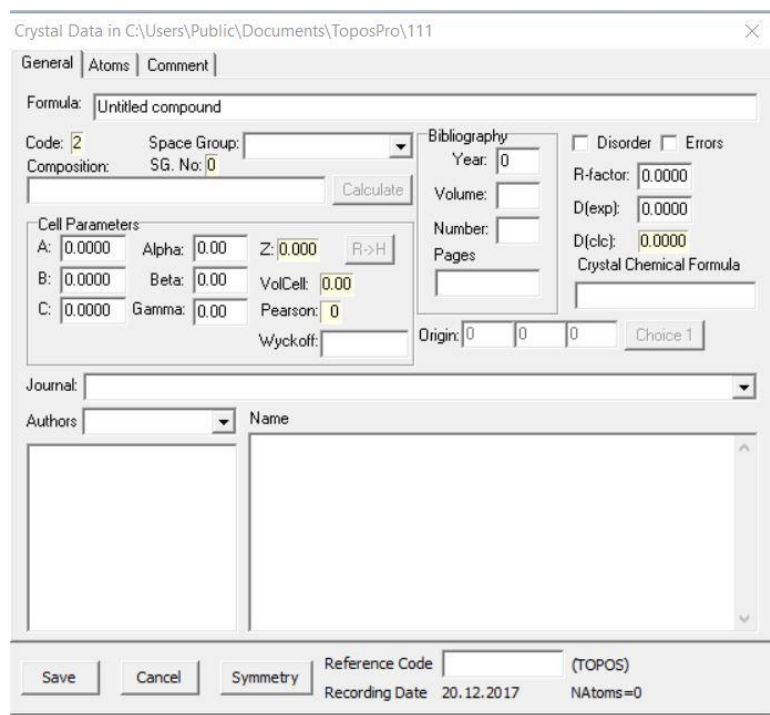


Рис. 6-31. Окно для ввода кристаллографической информации о соединении.

В качестве примера рассмотрим структуру Cu. После введения кристаллографической информации, как показано на рис. 6-32 сохраняем ее кнопкой «save». В созданной нами базе данных появилась 1 запись (Cu).

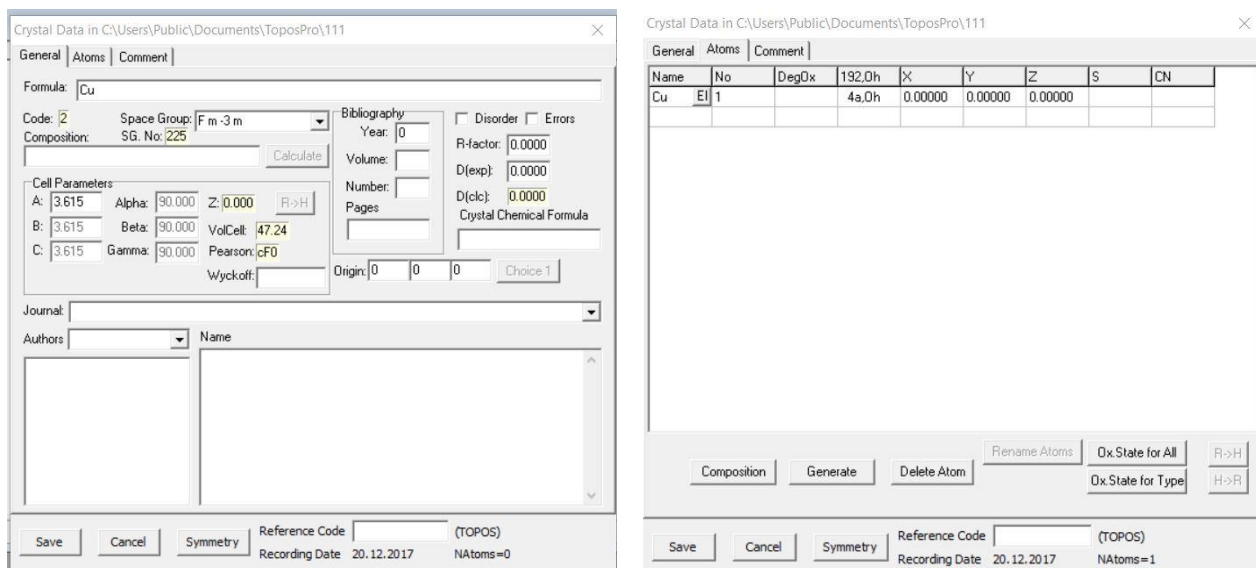


Рис. 6-32. Создание структурного файла для Cu.

Для того, чтобы вычислить межатомные расстояния в структуре и геометрические характеристики координационных полиэдров воспользуемся программой AutoCN. В

верхней панели переходим во вкладку «Program» → «AutoCN» → «Options» (рис. 6-33). В этом окне можно указать необходимые настройки для расчета матрицы смежности в зависимости от особенностей структуры. В данном примере оставим стандартные настройки, «Ok» → «Run» и закрываем диалоговое окно.

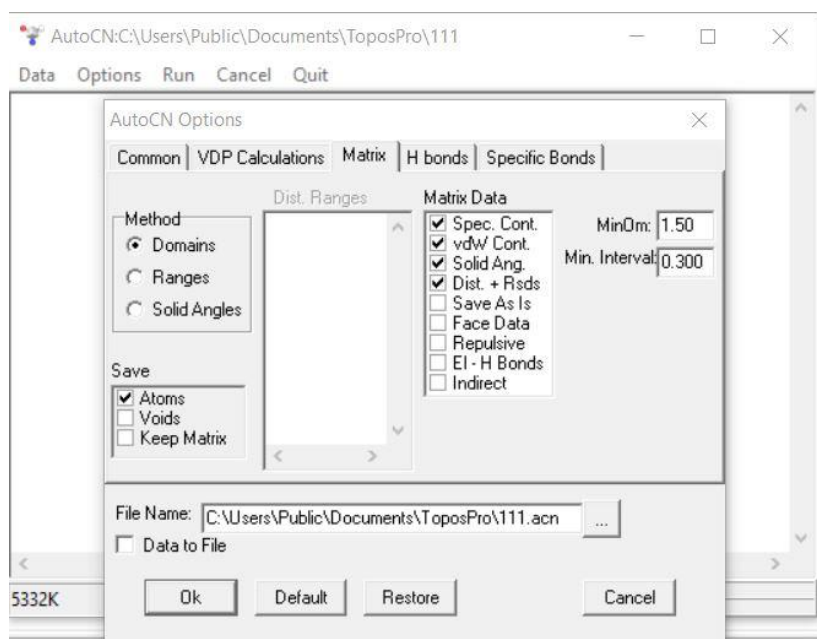


Рис. 6-33. Расчет матрицы смежности.

Двойным нажатием левой кнопки мыши на запись Cu в базе данных и перейдя во вкладку «Atoms» заметим, что в столбце CN появилась цифра 12, что соответствует координационному числу атома меди. Во вкладке «Adjacency Matrix» содержится список всех атомов и взаимодействующие с ними все другие атомы (рис. 6-34).

В этом разделе можно изменить тип взаимодействия: с помощью правой кнопки мыши открываем локальное меню и можем изменить или удалить межатомный контакт. Способ отображения атомного взаимодействия также будет изменен: Valence (Валентные) / Hydrogen bonded (Водородные связи) / Specific (secondary interactions) (Специфические взаимодействия) / Van der Waals (Ван-дер-ваальсовы) / No bond (Нет взаимодействия). Различные типы связей обозначаются разным цветом символами V, H, S или W, соответственно.

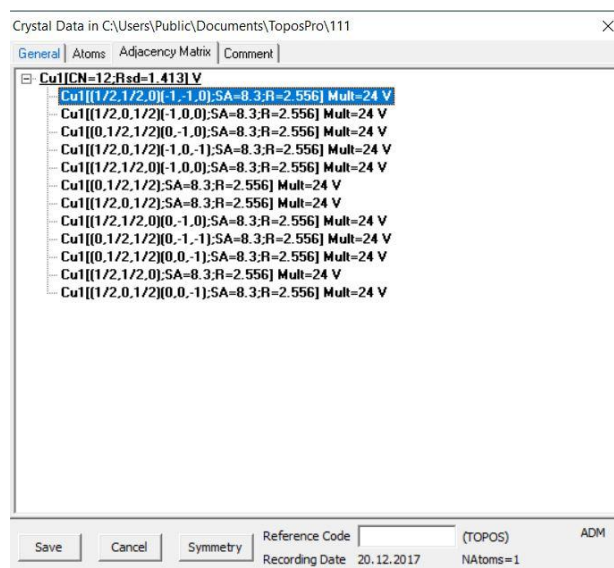


Рис. 6-34. Геометрические характеристики связей в структуре меди.

Приведем некоторые обозначения, которые можно встретить в поле матрицы смежности: CN – координационные числа для валентных (V) и невалентных (H, S или W) контактов; Rsd – радиус сферического домена (Å); BVS – сумма валентных усилий; SA – телесный угол в процентах от полного телесного угла 4π стерадиан; R – межатомное расстояние A–B (Å); BV – валентная связь A–B; Mult – количество таких связей в элементарной ячейке.

Нажатию кнопки «Symmetry», можно посмотреть на список операций симметрии, минимальную надгруппу и максимальную подгруппу пространственной группы структуры (рис. 6-35).

Также в этой вкладке можно легко изменить любую нестандартную установку пространственной группы на стандартную нажатием кнопки «Change Setting». Кнопка активна только в том случае, если текущая установка является нестандартной. Чтобы изменить пространственную группу симметрии до симметрии подгруппы следует выбрать подгруппу в нижнем списке и нажать кнопку «Change Group».

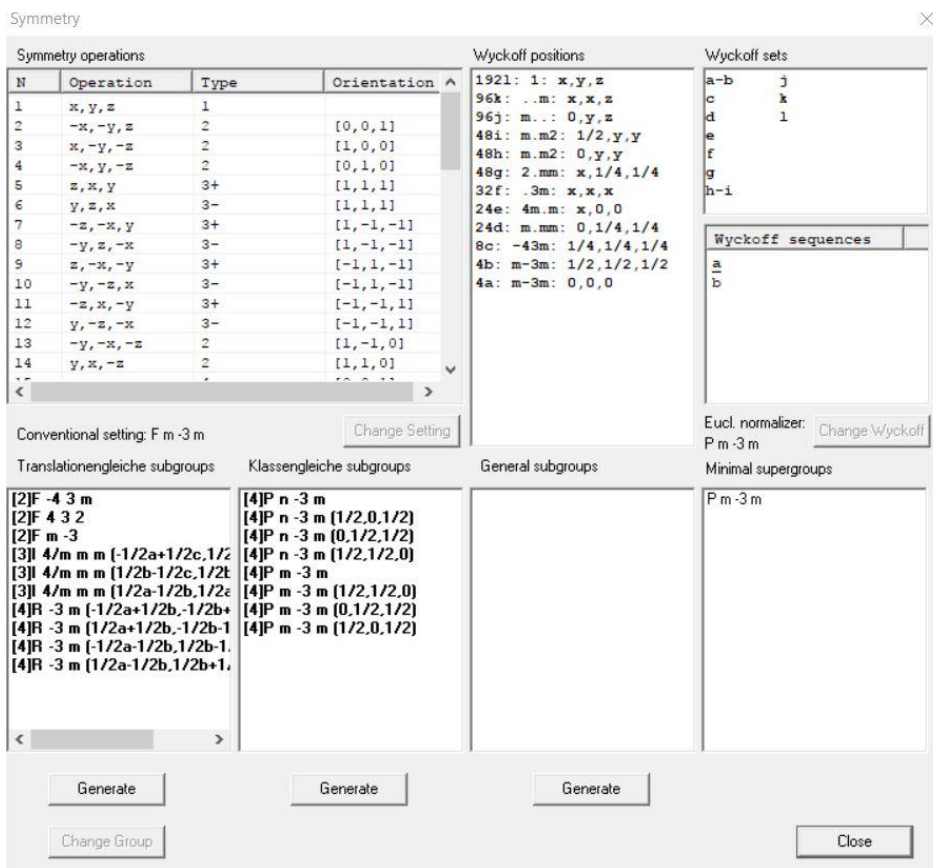




Рис. 6-35. Вкладка «Symmetry».

Визуализация структур осуществляется в программе IsoCryst («Programs» → «IsoCryst»). Нажав кнопку  программа нарисует элементарную ячейку структуры, кнопка  позволяет добавлять к содержимому элементарной ячейке атомы, связанные с ними за пределами ячейки. Визуализированная структура Cu показана на рис. 6-36.

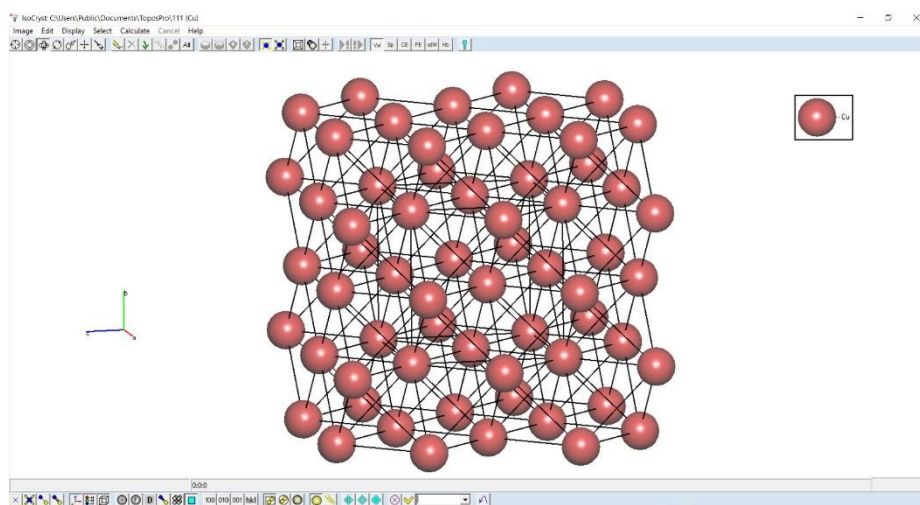


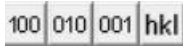





Рис. 6-36. Визуализация структуры Cu в программе IsoCryst.

Включением/выключением кнопок  в нижней панели можно показать кристаллографические оси, легенду, контур элементарной ячейки. Инструменты  позволяют вращать и перемещать изображение (вращение – вращение в плоскости рисунка – увеличение/уменьшение – перемещение в плоскости рисунка). Вращение или увеличение на определенную величину осуществляется двойным нажатием по иконке инструмента и введением нужной величины. Кнопки  в нижней панели предусматривают отображение структуры согласно определенным заданным направлениям/проекциям, характеризующим кристаллографические направления hkl.

Выделим один из атомов меди нажав кнопку  «Select» и указав мышью на выбранный атом. Оставим на рисунке только его, нажав кнопку . Выполним один раз команду рост структуры нажатием кнопки  и переместим изображение в центр, нажав клавишу Space (пробел) на клавиатуре (рис. 6-37).

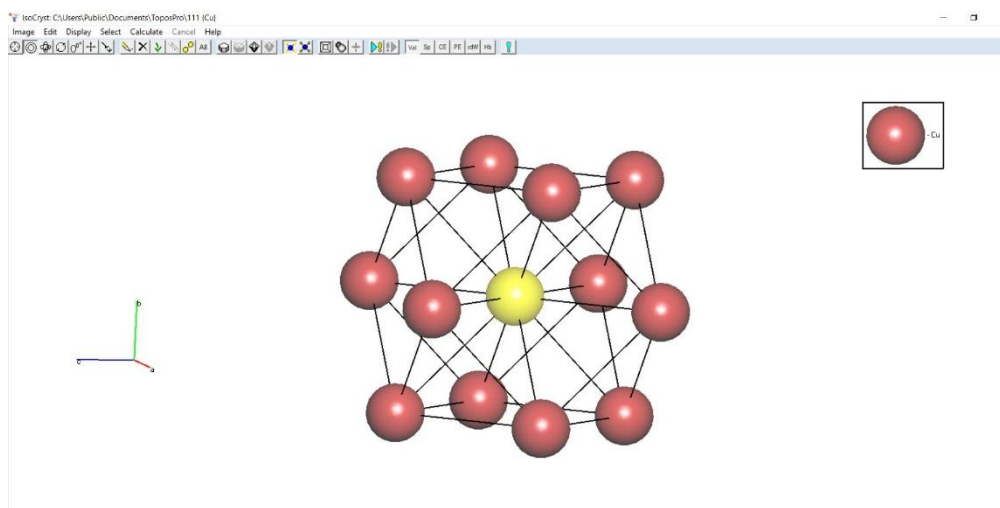




Рис. 6-37. Первая координационная сфера атома меди.

Изобразим координационный полиэдр атома меди (он должен быть выделен), нажав кнопку  (рис. 6-38). Удалим изображение полиэдра с помощью кнопки .

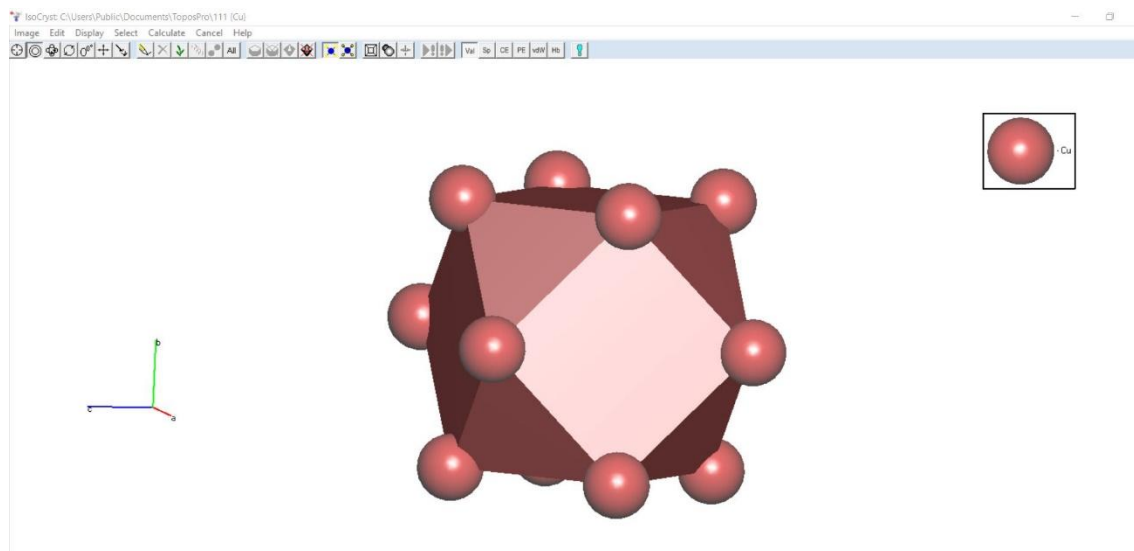




Рис. 6-38. Координационный полиэдр (кубооктаэдр) атома меди.

Рассчитаем межатомные расстояния Cu–Cu. Для этого, выделив центральный атом меди, выделяем атомы первой координационной сферы один за другим, каждый раз снимая выделение с предыдущего атома. Значение межатомного расстояния показывается в статус-строке.

Cu1 (1.0000 0.5000-0.5000) CN(12:0:0:0:0) CP: Cu12 2:0:0 Cu2 (Cu1-Cu1) r=2.556 Å

Восстановить исходное изображение структуры возможно нажатием кнопки  и выполнив команду . Рассмотреть различные варианты изображения полиэдров можно в окне опций IsoCryst («Image» → «Options» → «Polyhedra»).

Рассмотрим возможности программы Dirichlet, работа которой основана на построении *полиэдров Вороного-Дирихле* и вычислении их геометрических и топологических параметров. Также в программе возможно рассчитывать геометрические параметры пустот и возможные пути миграции ионов.

Откроем окно программы Dirichlet («Program» → «Dirichlet»). Используя стандартные опции (Default) запустим Dirichlet, выбрав атомы Cu в качестве атомов подрешетки (атомы, которые будут формировать грани домена Дирихле) и Cu в качестве центральных атомов (атомы, для которых домены Дирихле будут построены) как показано на рис. 6-39. Далее, нажав «Ok» → «run» получим результат, представленный на рис. 6-40. Атомы, формирующие домен Дирихле имеют большие значения (8.3333%) телесных углов соответствующих граней домена Дирихле. Это означает, что все эти атомы связаны довольно сильными связями, и координационное число атома меди равно 12. Также можно видеть объёмы доменов Дирихле ($V, \text{Å}^3$) и соответствующие значения радиусов

сферических доменов (R_{sd} , Å). В ряде случаев они являются характеристичными для атома в данной степени окисления.

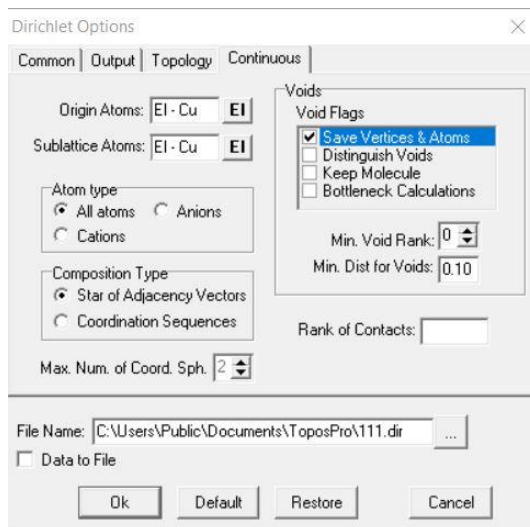


Рис. 6-39. Выбор центрального атома и атомов подрешетки при построении полиэдров Вороного-Дирихле.

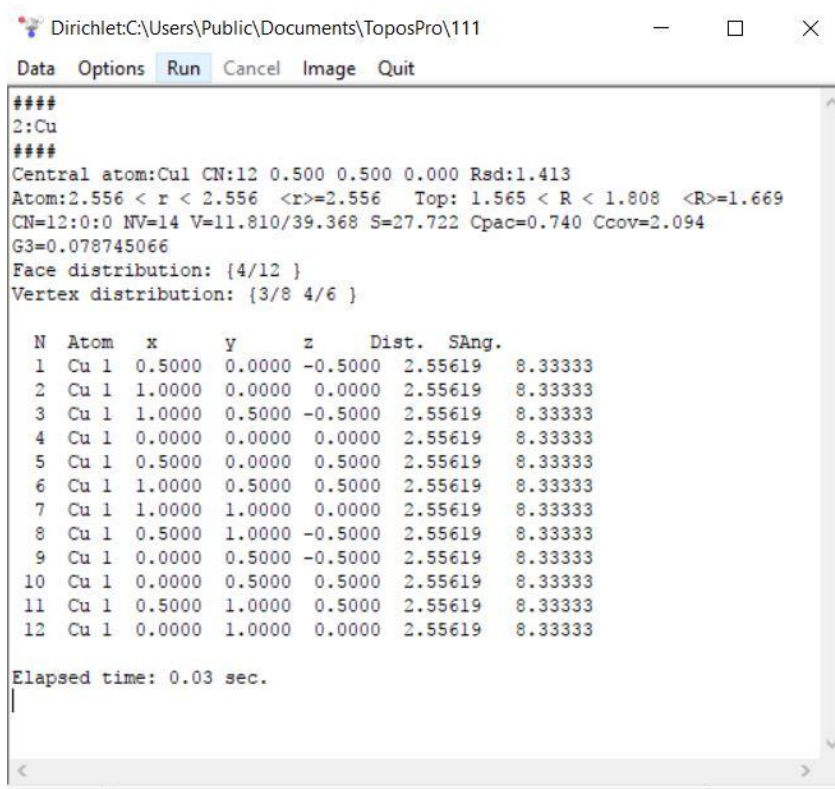


Рис. 6-40. Результаты расчета характеристик полиэдров Вороного-Дирихле в структуре меди.

Визуализируем вычисленный домен Дирихле вместе с окружающими его атомами, нажав «Image» → «VDP&CP», а также его проекцию Шлегеля (Schlegel projection) нажатием «Image» → «Schlegel Projection» (рис. 6-41).

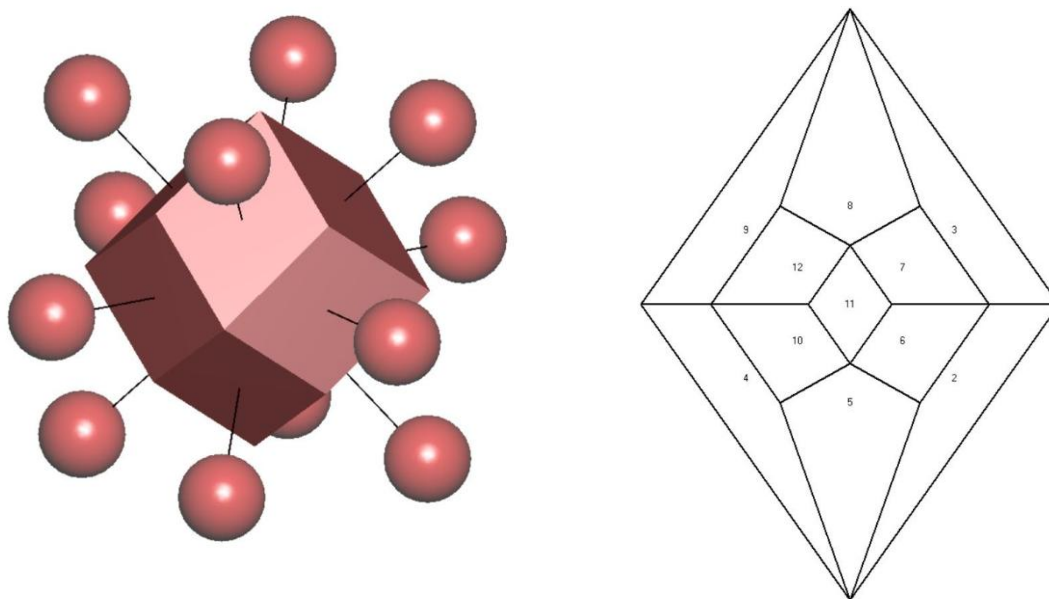



Рис. 6-41. Домен Дирихле в структуре меди и его проекция Шлегеля.

Чтобы нарисовать домены Дирихле для всех атомов меди, откроем окно IsoCryst, выберем все атомы меди и нажмем кнопку  . Снимем выделение с атомов. В результате программа построила домены Дирихле для всех атомов (рис. 6.42).

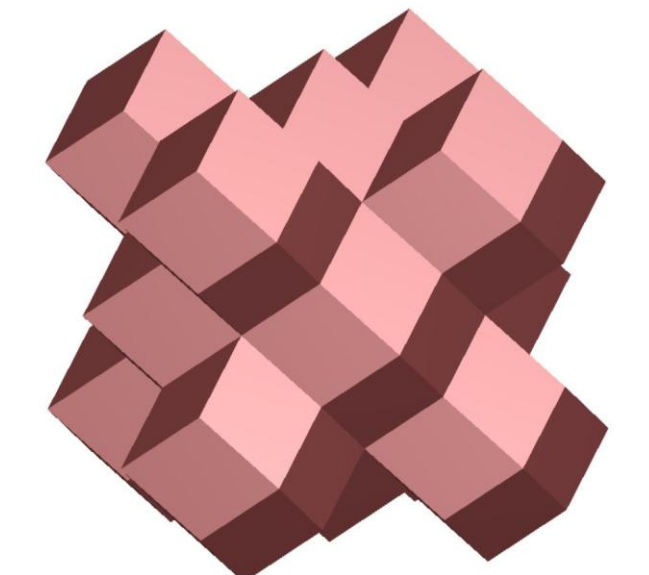


Рис. 6.42. домены Дирихле для всех атомов меди.

Обратите внимание, что домены Дирихле в данном примере (ромбододекаэдры) являются дуальными к координационным полиэдрам (кубооктаэдрам).

Литература

Blatov V.A., Proserpio D.M., Shevchenko A.P. A general overview of ToposPro is described in: «Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro». *Cryst. Growth Des.* 2014, 14, 3576-3586.