

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра неорганической химии

В.А.Блатов, А.П.Шевченко, В.Н.Сережкин

**МЕТОДЫ КОМПЬЮТЕРНОЙ  
КРИСТАЛЛОХИМИИ И КОМПЛЕКС  
ПРОГРАММ TOROS**

**Часть I**

**Система управления кристаллоструктурными базами данных**

Учебное пособие

Издательство «Самарский университет»  
2001

ББК 24.5  
Б 685  
УДК 548.3

**Блатов В.А., Шевченко А.П., Сержкин В.Н.** Методы компьютерной кристаллохимии и комплекс программ ТОПОС. Часть 1: Система управления кристаллоструктурными базами данных. Самара: Изд-во "Самарский университет", 2001. 57 с.

Учебное пособие предназначено для студентов химического факультета СамГУ, изучающих дисциплины «Кристаллохимия», «Избранные главы кристаллохимии» и «Химия твердого тела» и выполняющих курсовые и дипломные работы в рамках учебных планов подготовки химиков-специалистов и химиков-бакалавров. В предлагаемой первой части описаны основы работы в интегрированной среде универсального комплекса компьютерных программ для кристаллохимического анализа ТОПОС, объединяющего в себе основные методы геометрического и топологического анализа структуры кристаллов. Даны рекомендации по эффективному использованию системы управления кристаллоструктурными базами данных, являющейся основой комплекса ТОПОС, для решения стандартных задач кристаллохимического анализа. Учебное пособие включает описание лабораторных работ вычислительного практикума, предназначенного для приобретения студентами навыков работы с программной оболочкой ТОПОС и овладения расчетными методами современной теоретической кристаллохимии.

ББК 24.5

Рецензент: канд.хим.наук Ю.Н.Михайлов (ИОНХ РАН, г.Москва)

## Введение

В настоящее время имеются данные о строении кристаллов более 250 тысяч соединений и их полиморфных модификаций. Большой объем накопленной кристаллоструктурной информации требует разработки новых методов ее обработки, классификации и поиска общих кристаллохимических закономерностей. Широко распространенная в кристаллохимии концепция структурного типа становится неэффективной при классификации соединений достаточно сложного состава и строения, так как почти каждое вновь исследованное соединение представляет собой новый структурный тип. Приходится констатировать, что немногочисленные общепризнанные кристаллохимические концепции и закономерности (модель плотнейшей упаковки, правила Полинга, правила Юм-Розери и др.) выполняются для ограниченного круга соединений сравнительно простого химического состава.

В данном пособии мы ограничимся краткой характеристикой традиционных методов анализа экспериментально полученной кристаллоструктурной информации, опуская многочисленные методы компьютерного моделирования структуры кристаллов. Учитывая, что основная часть кристаллических структур описывается на основе дискретной модели кристалла с указанием параметров элементарной ячейки, пространственной группы и координат атомов, методы электронной кристаллохимии, оперирующие с распределением электронной плотности в кристаллическом пространстве, также не рассматриваются.

*Геометрический анализ ближнего окружения* заключается в расчете стандартных геометрических параметров (длин межатомных связей, валентных и двугранных углов, расстояний от атомов до МНК-линий и МНК-плоскостей и т.д.), характеризующих, как правило, первую координационную сферу конкретного атома или атомной группировки. Именно этот вид кристаллохимического анализа используется чаще всего — практически любая кристаллоструктурная работа включает его элементы.

*Геометрико-топологический анализ ближнего окружения* основан на выделении атомных областей (доменов) в кристаллическом пространстве и, таким образом, на переходе от дискретной модели строения кристалла к континуальной. При отсутствии надежной информации о распределении электронной плотности наиболее естественный путь построения атомных доменов состоит в отождествлении их с полиэдрами Вороного-Дирихле (ПВД) атомов. ПВД позволяют получить ряд дополнительных данных о геометрических свойствах первой координационной сферы атомов, в частности, объем атомного домена; площадь его поверхности; смещение атома из центра тяжести его атомного домена, характеризующее асимметрию координационной сферы. Радиус сферического домена ( $R_{sd}$ ), объем которого равен объему ПВД ( $V_{пвд}$ ), может служить характери-

кой размера атома в сферически усредненном кристаллическом поле. Размер грани ПВД (обычно задаваемый ее телесным углом) позволяет судить о прочности соответствующего межатомного контакта. Полезную кристаллохимическую информацию можно извлечь при анализе топологических свойств ПВД. Так, число граней ПВД характеризует общее число атомов окружения, вершины ПВД указывают положения центров пустот в кристаллической структуре, а его ребра – направления каналов, связывающих пустоты друг с другом. Так как ПВД общего типа дуален координационному полиэдру (КП), то сравнение комбинаторно-топологического устройства ПВД двух разных атомов позволяет судить о степени сходства топологии их ближайшего окружения.

*Анализ топологии структурной группировки* заключается в изучении типов координации лигандов и способа взаимного связывания атомов-комплексобразователей посредством лигандов. В случае одноатомных лигандов часто используют «полиэдрическое» описание структуры кристалла (обычно ионного типа), анализируя способ связывания КП между собой и указывая количество обобщественных вершин, ребер и граней, а также размерность (островная, цепочечная, слоистая или каркасная) возникающих группировок. При этом изучается локальная топология структурной группировки в рамках ближайшего окружения каждой структурной единицы.

*Анализ упаковки структурных единиц* выполняется редко и, как правило, для простейших случаев (высокая пространственная симметрия кристалла и относительно симметричные структурные единицы достаточно простого химического состава). Унифицированные методы описания упаковки, пригодные для анализа веществ разной химической природы, отсутствуют. Обычно за эталонную берут упаковку одного из распространенных структурных типов и расположение структурных единиц в рассматриваемом соединении описывают как один из вариантов ее искажения.

Для эффективного поиска общих закономерностей, охватывающих большое количество веществ разнообразного состава и строения, необходимо использование имеющихся «больших» компьютерных баз кристаллоструктурных данных, к которым относятся (данные на октябрь 1999 г.):

*Кембриджская структурная база данных (CSD)*, последняя версия которой охватывает сведения по строению около 225000 химических соединений, содержащих «органический» углерод;

*База данных по кристаллическим структурам неорганических соединений (ICSD)*, содержащая данные почти по 60000 соединениям;

*База данных по кристаллическим структурам металлов и сплавов (CRYST)*, включающая более 54000 записей;

*Бруксэвенский банк данных по строению белков и нуклеиновых кислот (PDB)*, содержащий результаты структурных исследований около 13000 биомакромолекул.

Количество компьютерных программ, реализующих различные методы кристаллохимического анализа, в настоящее время исчисляется сотнями. Так, в наиболее обширной коллекции французского кристаллографического сервера SinCris на ноябрь 1998 г. (адрес Internet: <http://www.lmcp.jussieu.fr/sincris-top/logiciel/result.html>) насчитывалось 485 программ и их число непрерывно увеличивается. Анализ их возможностей показывает, что преобладающими являются программы, ориентированные на определение структуры кристалла, а также на визуализацию структурных данных и сопутствующий геометрический анализ ближнего окружения. В то же время в исследуемой выборке практически отсутствуют программные средства топологического анализа отдельных структур и комплексной статистической обработки геометрико-топологических свойств структуры кристаллов больших групп соединений.

Рассматриваемый далее комплекс программ TOPOS создан с целью ликвидировать этот пробел и качественно изменить традиционный подход к описанию структуры кристалла, основанный на геометрическом анализе ближнего окружения атомов. В предлагаемой первой части методических указаний по его использованию описана работа с интегрированной интерактивной средой TOPOS (версия 3.2), в основе которой лежит система управления кристаллоструктурными базами данных (СУБД).

## 1. Общая характеристика комплекса TOPOS

Комплекс программ TOPOS 3.2 функционирует на ПЭВМ серии PC/AT или совместимых с ними (процессоры 80386 - Pentium) в операционной системе MS DOS версии 5.0 или более поздних версий, а также в Windows 95/98/Me/NT/2000. Необходимо наличие математического сопроцессора и минимум 2М оперативной памяти. TOPOS 3.2 функционирует в защищенном режиме MS DOS и способен использовать до 16М оперативной памяти. Количество соединений, одновременно загружаемых в окно одной базы данных, а также в список авторов, не может превышать 16380 записей. Поддерживаются видеоадаптеры CGA/EGA/VGA. Для распечатки графической информации необходим принтер, совместимый со стандартом Epson или Hewlett Packard. Полная конфигурация пакета TOPOS 3.2 включает следующие файлы:

*topos32.exe* – исполняемый модуль основной программы;  
*topos32.sym* – коды симметрии пространственных групп;  
*topos32.rad* – радиусы атомов по системе Слэтера и по системе Уэбера-Кромера;  
*topos32.jnl* – общая библиотека журналов и их коды;  
*topos32.usr* – файл, содержащий имена пользователей системы;  
*toposrus.hlp* – файл справки основной программы на русском языке;  
*toposeng.hlp* – файл справки основной программы на английском языке;  
*statpack.exe* – исполняемый модуль программы StatPack;  
*statpack.hlp* – файл справки программы StatPack на русском или английском языке.

Кристаллоструктурная база данных в формате TOPOS VER 2.02 включает файлы

- \* *adm* – данные по матрицам смежности структур;
- \* *cd* – основная кристаллоструктурная информация;
- \* *cmp* – общие данные о структуре;
- \* *its* – информация по топологии структуры;
- \* *itl* – информация по топологии атомных подрешеток в структуре.

Файлы *\*.adm*, *\*.its* и *\*.itl* не являются обязательными.

Кроме того могут быть созданы индексные файлы:

- \* *ida* – индекс по авторам;
- \* *idc* – индекс по кристаллическим классам;
- \* *idd* – индекс по дате занесения соединения в БД;
- \* *ide* – индекс по характеристикам структурного эксперимента;
- \* *idf* – индекс по кристаллохимическим формулам;
- \* *idg* – индекс по пространственным группам;

- \*.idi – индекс по сайт-симметрии;
- \*.idj – индекс по журналам;
- \*.idl – индекс по атомным подрешеткам;
- \*.idm – индекс по химическим элементам;
- \*.idp – индекс по составу позиций Уайкоффа;
- \*.ids – индекс по структурным типам;
- \*.idt – индекс по топологическим типам;
- \*.idy – индекс по году издания структурной работы.

ТОPOS 3.2 способен читать информацию из баз данных более ранних форматов, но вновь создаваемые базы данных могут иметь только формат TOPOS VER 2.02.

## 2. Назначение комплекса программ

Комплекс программ TOPOS представляет собой интегрированную интерактивную систему, предназначенную для работы с кристаллоструктурными данными. При создании комплекса TOPOS преследовались две основные задачи:

- программно реализовать и объединить современные методы кристаллохимического анализа в рамках одной информационно-аналитической системы, чтобы пользователь мог проводить комплексное исследование кристаллической структуры конкретного соединения непосредственно после поиска его в базе данных;
- предоставить возможности комплексного анализа больших групп химических соединений из базы данных в автоматическом режиме для поиска кристаллохимических закономерностей общего характера.

Версия TOPOS 3.2 включает:

1. СУБД, позволяющую создавать и редактировать базы данных, содержащих кристаллоструктурную информацию.

2. Программу **Dirichlet**, позволяющую определять:

ПВД для атомов в произвольных кристаллических решетках;

- координационные числа (КЧ) атомов;
  - геометрические характеристики областей действия атомов;
  - позиции структурных пустот.
3. Программу **ADS**, которая
- определяет способ сочленения координационных полиэдров, типы координации лигандов различной дентатности;
  - выявляет в структуре наличие полимерных лигандов;
  - определяет состав, размерность комплексных группировок и способы их ориентации в структуре;
  - позволяет получить данные о составе и размерах дальних координационных сфер;

- определяет состав молекулярных группировок, молекулярные КЧ, топологию молекулярных упаковок;
  - способна автоматизировать описательную стадию структурного анализа.
4. Программу **DiAn**, осуществляющую расчет межатомных расстояний и валентных углов в структуре.
  5. Программу **IsoCryst**, которая строит, масштабирует, вращает проекцию структуры, выполняет разнообразные геометрические вычисления.
  6. Программу **AutoCN**, которая позволяет провести автоматическую идентификацию и классификацию межатомных связей в структуре, определить КЧ атомов и рассчитать матрицу смежности структуры.
  7. Программу **IsoTest**, которая позволяет проводить классификацию структур по топологическим и структурным типам и автоматизирует процесс кристаллохимической систематики.
  8. Программу **StatPack**, которая позволяет проводить статистическую обработку массивов данных, сформированных программой **Dirichlet**.

### 3. Описание СУБД интегрированной интерактивной среды программы TOPOS

#### 3.1. Общие принципы

##### 3.1.1. Запуск модулей

Центральной программой комплекса является система управления базами данных (СУБД). Загрузка ее осуществляется запуском модуля *topos32.exe*. Для успешного запуска *topos32.exe* необходимо наличие в том же каталоге всех файлов \*32.\*, список которых приведен выше. В СУБД интегрированы все прикладные программы, кроме **StatPack**. Загрузка **StatPack** осуществляется запуском модуля *statpack.exe*. Принципы работы СУБД и программы **StatPack** несколько различаются, в связи с чем далее будет рассмотрена работа в СУБД, а программа **StatPack** будет описана в другом разделе руководства.

##### 3.1.2. Работа с мышью и клавиатурой

Модуль *topos32.exe* поддерживает все операции с мышью как в текстовом, так и в графическом режиме.

Возможны три варианта событий от мыши:

- щелчок (нажатие клавиши);
- двойной щелчок;
- «протаскивание» курсора мыши с нажатой клавишей.



Как правило, нажатие левой кнопки мыши приводит к выполнению определенной операции, нажатие правой кнопки — к отмене операции.

Работа с клавиатурой не имеет каких-либо особенностей. TOPOS 3.2 поддерживает большое число команд, связанных с «горячими» клавишами (см. Приложение).

### 3.1.3. Работа с окнами

После запуска модуля *topos32.exe* появляется окно СУБД (рис.1). Оно либо пусто, либо содержит список записей активной в данный момент базы данных. Каждой базе данных отвечает отдельное окно. Количество одновременно загружаемых баз данных ограничивается только объемом оперативной памяти. Таким образом, в общем случае в данный момент времени могут оказаться загруженными несколько окон, причем не все из них могут относиться непосредственно к базам данных.

The screenshot shows a Windows-style window titled "Norton Commander - TOPOS32" with a toolbar and menu bar. The main area is split into two panes. The left pane shows a list of chemical compounds, with the first one selected. The right pane shows a list of elements or ions. Annotations with arrows point to various parts of the interface: window control buttons, title bar, window title, window number, scroll bar, horizontal scroll bar, and specific data fields. Below the screenshot are four boxes explaining the data in the left pane.

**Annotations:**

- кнопка закрытия окна
- заголовок окна
- кнопка масштабирования
- Активное («текущее») соединение (запись)
- выделенные записи
- порядковый номер окна
- бегунок
- горизонтальная полоса скроллинга
- Вертикальная полоса скроллинга

**Data in the left pane (Database ZRS101):**

```

<Na3.1Zr1.78Si1.24P1.76O12>
Na2CaZr2S110026<H2O>
Na2.88<Na.32Z
Na2.94ScZrSiP
Na3Zr1.5Sc.5P
BaZrS1309<H2O
Na2Zr<Si4011>
K2Zr2Li2.7Si11203PNa
Ca4Na2ZrNb<Si207>203F
<Ca.Na5Zr2<Ti1Mn><Si207>402F4<OH><H2O>
K2Zr<Si309>
JNa2<Si207>
JNmLi3Fe.2Fe.6Zr.8Ti.4Si1203O
Na4ZrH4<Si10>
K2<ZrO.861M
K2ZrS1309<H2
K2ZrS1309<H2O
Na2ZrSi309<H2O>3
<Na3.2Ca.8>Ca8Zr2<Zr.67Ti.33Ca.33Mn.3
146:5:37 (Pos. *)
    
```

**Data in the right pane (Database 1000\_CAM):**

```

C18 H33 N3 O3
C21 H31 N3 O3
C23 H22 Cl4 N3 O1
C15
C22
C26
C24 H21 H3 O3
C19 Cl15 C6 H6
C25 H41 N1 O6 H2 O1
C24 H12 N4 O4
C12 H18 N4 O4
C8 H6 F12 N4
C8 H4 F12 N6 O4
C8 H2 F12 N8 O8
C13 H14 F6 N2 O6
C5 H3 F6 N3 O2
C26 H32 F2 O7
C24 H34 O5
C24 H32 O6
C7 H2 F3 N2 O7 51 C5 H4 N6
C23 H30 O6 H2 O1
300:0:15 (Pos. *)
    
```

**Explanatory boxes below the screenshot:**

- общее число соединений, количество выделенных соединений, номер позиции текущего соединения в базе данных
- способ упорядочения базы (Name - по имени; Pos. - по позиции; +/- наличие/отсутствие инверсии в упорядочении)
- объем свободной оперативной памяти (байт)
- «крючок» для изменения размеров окна

Рис. 1. Общий вид СУБД TOPOS 3.2 в окне Windows

Типы окон:

1. окно со списком записей базы данных;
2. окно с результатами поиска в базе данных;
3. окно с записями, удаленными в базе данных;
4. окно прикладной программы;
5. окно автопросмотра данных по соединению;
6. окна просмотра данных по соединению;
7. окно встроенного текстового редактора;
8. окна диалога с пользователем.

Различают активные и неактивные окна. Активным является окно, в котором в настоящий момент ведется работа. Остальные окна являются неактивными. Активное окно выделяется двойной белой рамкой, неактивные – одинарными серыми рамками. Окна последнего типа всегда активны вплоть до их закрытия. Остальные окна могут передавать управление друг другу, переходя при этом в неактивное состояние.

В окнах указанных типов возможны следующие операции с мышью (рис.1):

– щелчок в любом месте неактивного окна приводит к его активизации (только для окон типа 1-7);

– щелчок на кнопке закрытия окна приводит к исчезновению окна, а в окнах типа 1-3 – дополнительно к выгрузке базы данных;

– щелчок на кнопке масштабирования или двойной щелчок в любом месте заголовка приводит к расширению окна на все рабочее окно или, наоборот, к уменьшению его до прежних размеров (только для окон типа 1-7);

– протаскивание «крючка» приводит к изменению размеров окна (только для окон типа 1-7);

– щелчок правой клавишей мыши в любом месте неактивного окна приводит к вызову команды копирования (а при нажатой клавише *Ctrl* – перемещения) выделенных соединений из активной базы данных в неактивную (только для окон типа 1-3).

В окнах типа 1-3 и 8 возможны дополнительные операции, связанные с работой в списках (см. ниже).

Некоторые указанные выше операции могут быть продублированы при помощи клавиатуры:

*Ctrl-F5* – вход в режим перемещения окна. После ввода этой команды рамка окна меняет вид и цвет. В этом режиме перемещение окна и изменение его размеров (только для окон 1-7) осуществляется при помощи стрелок управления курсором (в последнем случае – при одновременно нажа-

той клавише *Shift*). Фиксирование нового положения и размеров окна осуществляется нажатием клавиши *Enter*;

*Shift-F5* – масштабирование окна (только для окон 1-7). Эта команда эквивалентна щелчку мышью на кнопке масштабирования;

*Alt-F3* (только для окон 1-7) – закрытие окна. Окно автопросмотра закрывается также при нажатии на клавишу *Esc*.

Переход между окнами (активизация окон) осуществляется либо с помощью мыши (см. выше), либо с помощью *Диспетчера Окон* (см. соответствующий раздел), либо с помощью клавиатуры:

*Tab* – переход к следующему окну в списке;

*Shift-Tab* – переход к предыдущему окну в списке;

*Alt-n* ( $n=1-9$ ) – переход к окну с порядковым номером  $n$ .

Перемещение между элементами в окне диалога осуществляется при помощи клавиш *Tab* и *Shift-Tab*.

#### 3.1.4. Работа со списками

Список в окне является упорядоченным по алфавиту или по порядку ввода элементов в список. Если список упорядочен по алфавиту, то нажатие любой клавиши, связанной с символами русского или латинского алфавита, приводит к перемещению фокуса на первый элемент списка, начинающийся с этого символа. Ввод последующих символов приводит к перемещению фокуса на элемент, начинающийся с заданной подстроки. При этом курсор указывает, какая подстрока была введена. Последовательная отмена введенных символов с обратным перемещением осуществляется клавишей *BackSpace*. Активным называется элемент списка, на котором в данный момент находится курсор.

Команды перемещения при работе со списками:

С помощью клавиатуры:

- |                       |                               |
|-----------------------|-------------------------------|
| - ↑/↓                 | - на один элемент вверх/вниз; |
| - <i>PgUp/Dn</i>      | - на страницу вверх/вниз;     |
| - <i>Home/End</i>     | - вверх/вниз окна;            |
| - <i>Ctrl-PgUp/Dn</i> | - в начало/конец списка.      |

С помощью мыши:

– щелчок на полосе скроллинга (прокрутки) приводит к прокрутке одной страницы списка вверх или вниз, в зависимости от того, выше или ниже бегунка находится курсор мыши;

– протаскивание бегунка приводит к быстрой прокрутке всего списка до нужного места;

– двойной щелчок приводит к выбору активного элемента в списке. В частности, в окнах 1-3 на активном соединении вызывает окно просмотра данных по нему.

Другие команды при работе со списками:

*Enter* – выбор активного элемента в списке. В частности, в окнах 1-3 на активном соединении вызывает окно автопросмотра данных;

*Alt-F9* – вывод текущего списка на диск;

*Ctrl-F9* – печать текущего списка;

*Alt-(Ctrl)-Space* – упорядочение списка по названию или позиции. Используйте тройную комбинацию в среде Windows;

*Ctrl-Space* – инверсия текущего упорядочения в списке.

В окнах 1-3 тип упорядочения указывается внизу окна (рис.1). Ряд списков в окнах 1-3 и 8 обладает возможностью выбора элементов.

Команды выделения элементов с помощью клавиатуры:

С перемещением курсора:

*Insert* – один элемент;

*Shift-↑/↓* – один элемент;

*Shift-PgUp/Dn* – все элементы на страницу вверх/вниз;

*Shift-Home/End* – все элементы до начала/конца списка;

Без перемещения курсора (дополнительная клавиатура):

«+» – выделение всех элементов в списке;

«-» – снятие выделения со всех элементов в списке;

«\*» – инверсия выделения по всему списку.

Команды выделения элементов с помощью мыши:

– щелчок правой клавишей мыши приводит к пометке непомеченного элемента (или к снятию пометки с помеченного);

– протаскивание курсора мыши с нажатой правой клавишей приводит к выделению группы элементов.

Команды перемещения по помеченному списку:

*Ctrl-Home/End* – на следующий/предыдущий помеченный элемент;

*Ctrl-Shift-PgUp/PgDn* – в начало/конец блока с текущей пометкой.

В прикладных программах окно выбора атомов обладает дополнительной возможностью выделения:

*Ctrl-A* – пометка всех атомов, химический сорт которых совпадает с сортом текущего атома.

### 3.1.5. Использование контекстной справки

Вызов контекстной справки по активному объекту осуществляется нажатием клавиши *F1*. Кроме того, нажатием клавиш *Ctrl-F1* можно вызвать общую справку по основным разделам справочной системы.

Контекстная справочная система **ТОPOS** построена на основе гипертекста. Вызвав окно справки для активного в данный момент элемента, можно просмотреть справочную информацию по темам, непосредственно связанным с рассматриваемой. Эти темы выделены в тексте справки желтым цветом. Переход к нужной теме можно осуществить двумя способами:

- двойным щелчком мыши на ней;
- нажатием клавиши *Enter*.

Переход между гипертекстовыми ссылками осуществляется при помощи клавиш *Tab* и *Shift-Tab* (вперед и назад по списку). Возможен возврат назад к рассмотренным ранее темам нажатием клавиш *Alt-F1*.

Краткая поясняющая информация по активному объекту содержится в статус-строке в нижней части экрана. Там же указываются важнейшие доступные команды и объем свободной оперативной памяти (в байтах).

### 3.1.6. Работа с меню и командными кнопками

В основном модуле **ТОPOS 3.2** имеется семь видов меню:  
меню СУБД;

- меню прикладных программ;
- меню окон просмотра данных;
- меню текстового редактора;
- графическое меню программы **IsoCryst**;
- графическое меню редактора молекулы.

Последние два типа меню описываются отдельно в разделах, посвященных соответствующим программам. Первые четыре типа меню функционируют в текстовом режиме и имеют общие особенности, которые касаются только работы с клавиатурой. При работе с мышью для выполнения команды достаточно нажать на соответствующую кнопку в диалоговом окне или пункте меню.

1. Вход в меню осуществляется нажатием клавиши *F10*.

2. Вход в конкретный пункт меню осуществляется нажатием клавиш *Alt-Symbol*, где *Symbol* – буква в названии пункта, выделенная красным цветом.

3. Внутри пункта меню быстрый выбор нужной команды можно осуществить нажатием клавиши *Symbol*.

В диалоговых окнах выбор кнопки осуществляется нажатием клавиш *Alt-Symbol* (*Symbol* выделен желтым цветом) или активизацией кнопки посредством перехода к ней при помощи клавиш *Tab* (*Shift-Tab*) и нажатием

клавиши *Enter*. Нажатие клавиши *Enter* в момент, когда активен какой-либо другой элемент окна, приводит к выполнению кнопки, принятой по умолчанию (как правило, это кнопки *Ok* или *Yes*).

### 3.1.7. Работа с редактором строки

В диалоговых окнах при вводе информации используется редактор строки.

Клавиши управления редактором:

*Right* – на следующий символ;

*Left* – на предыдущий символ;

*Home* – в начало строки;

*End* – в конец строки;

*Shift-Right/Left/Home/End* – выделение блока;

*Ins* – вход/выход из режима замены символов;

*Del* – удалить символ над курсором или выделенный блок;

*BackSpace* – удалить символ слева от курсора.

Команды, выполняемые при помощи мыши:

- щелчок на стрелке прокрутки (если длина строки с информацией превышает длину строки ввода) – прокрутка информации на один символ;
- двойной щелчок – выделение всей строки;
- протаскивание – выделение блока.

При наличии выделенного блока вставка очередного символа приводит к стиранию блока и замене его этим символом.

Большинство строк ввода сопровождается так называемым списком **History**, содержащим информацию о данных, ранее введенных в строку, и имеющим вид стрелки на зеленом фоне. Чтобы вызвать список **History**, щелкните на его символе левой кнопкой мыши или нажмите клавишу «↓». Выбранный из списка элемент сразу вносится в строку.

Большинство строк, предназначенных для ввода чисел, допускает задание числового диапазона, для которого необходимо использовать разделитель «:», например 5.236:7.248. В некоторых строках допустимо задание набора диапазонов, при этом отдельные диапазоны должны разделяться запятой, например 81:83,85:88,90,91:95 (диапазоны годов публикации). В этих строках числа должны находиться в диапазоне -255..255. Задание диапазона в виде числа с двоеточием (например, 123:) означает «начиная с этого числа и далее». Если задано просто одно число, то диапазон будет состоять только из этого числа.

### 3.1.8. Вывод информации на принтер

В текстовом режиме возможен вывод информации на все стандартные типы принтеров. Для Epson и Hewlett Packard-совместимых принтеров предусмотрена установка уплотненного режима печати (см. раздел «Конфигурация TOPOS 3.2»). Вывод графической информации допустим только на принтеры, поддерживающие стандарт Epson или Hewlett Packard.

Если в программе выводится информация на печатающее устройство, не готовое к работе, то на экране появится соответствующее сообщение об ошибке и запрос о дополнительной проверке готовности принтера. При положительном ответе и предварительном исправлении ошибки начнется вывод на печать. Если ошибка не устранена, то запрос повторится. При отказе от запроса вывод выполняться не будет.

### 3.1.9. Работа в диалоговом окне загрузки файлов

Диалоговое окно загрузки файлов появляется при выполнении многих операций. Принципы его работы общие:

- в текущем каталоге отображаются только те файлы, которые соответствуют маске, заданной в строке ввода имени файла;
- возможность выхода в каталог более высокого уровня отображается символами ..\ в начале списка файлов;
- имена подкаталогов (если таковые имеются) приводятся в начале списка;
- для выхода в каталог более высокого уровня или входа в подкаталог необходим двойной щелчок или нажатие клавиши *Enter* на соответствующем элементе списка;
- список файлов поддерживает все операции, характерные для упорядоченного списка (см. выше).

## 3.2. Меню СУБД

### 3.2.1. Раздел System

Раздел **System** содержит команды общего назначения, предназначенные для взаимодействия комплекса с операционной системой.

**Edit Config** – редактирование конфигурации TOPOS 3.2.

#### Конфигурация TOPOS 3.2

Включает следующие разделы:

***Auto Save Configuration*** – флаг автосохранения конфигурации. Установка этого флага приводит к тому, что текущая конфигурация будет автоматически сохраняться при завершении работы программы.

**Compound Output** – флаги вывода информации по соединениям в базе данных. Установка каждого из них означает вывод следующей части информации:

**Bibliography** – библиографических данных;

**Coordinates** – координат атомов;

**Composition & CCF** – валового химического состава соединения и его кристаллохимической формулы;

**Space Group and Z** – пространственной группы и числа формульных единиц;

**Cell Parameters** – параметров элементарной ячейки;

**Whole Topology** – данных по топологии кристаллической решетки;

**Sublattice Topology** – данных по топологии атомных подрешеток;

**Name & Comment** – названия соединения и дополнительной текстовой информации;

**Other Information** – другой информации, в частности, наличие ошибок в структурном эксперименте, наличие статистики в расположении атомов, способ определения структуры;

**About...** – флаг вывода окна информации о программе в начале работы TOPOS 3.2. Очистите этот флаг, если вам надоела появляющаяся после загрузки заставка с информацией о программе;

**Tile Windows** – флаг расположения окон баз данных в виде «плитки»;

**EGAVGA Screen Mode** – флаг перевода экрана в режим повышенного разрешения в текстовом режиме (43 строки для адаптеров EGA и 50 строк для адаптеров VGA);

**Help Language** – язык контекстной подсказки (русский (*Russian*) или английский (*English*)). Требуется наличия соответствующего файла подсказки;

**Confirmations** – флаги выдачи дополнительных запросов на выход из расчетных программ (*Programs*), на уничтожение поисковых баз данных в оперативной памяти (*Find Databases*) и на проведение проверки коротких межатомных расстояний при считывании информации по соединению (*Errors in Distances*);

**FileName** – имя файла для выдачи информации по соединениям на диск.

Конфигурация TOPOS 3.2 по умолчанию записывается и считывается из файла *topos32.cfg*, находящегося в текущем каталоге. Если этого файла нет, используется стандартный набор параметров. Кроме того, в файл *topos32.cfg* записываются имена загруженных в момент сохранения конфигурации баз данных, содержимое полей **History**, строк ввода и конфигурации расчетных программ, запущенных из этих баз данных. Для каждой ба-



зы данных конфигурации расчетных программ могут быть различными. При повторном запуске СУБД автоматически загрузит эти базы данных и восстановит параметры расчетных программ.

**Open Config** – команда считывания новой конфигурации.

**Save Config** – команда сохранения текущей конфигурации.

**Save Config As** – команда сохранения текущей конфигурации под новым именем.

**Printer Setup** – команда вызова диалогового окна установки параметров принтера. Вы можете выбрать один из двух типов принтера (Epson или Hewlett Packard), порт принтера (LPT1 или LPT2) и формат печати (чем выше установленное разрешение, тем меньше по размеру полученное на печати изображение). ***Condensed Printing*** – флаг установки режима плотной печати текстовой информации.

**View/Edit File** – команда вызова встроенного текстового редактора типа **Word Star**.

#### **Встроенный текстовый редактор**

Редактор **Word Star** является простым текстовым редактором, позволяющим редактировать небольшие (до 64 Кб) тексты. Максимальная длина строки – 255 символов.

Основные команды редактора **Word Star**:

- клавиши управления курсором имеют стандартное назначение;
- клавиши *Home/End* – в начало/конец строки;
- клавиши *PgUp/PgDn* – на страницу вверх/вниз;
- клавиша *Ins* – меняет режимы вставка/замена символа. При этом вид курсора меняется;

- клавиша *Del* – удалить символ над курсором;
- клавиша *BackSpace* – удалить символ слева от курсора;
- клавиша *Enter* – вставка новой строки снизу с переносом на нее символов справа от курсора;

*Shift+*

- клавиши управления курсором – выделение текстового блока;
- Ins* – копирование блока из буфера;
- Del* – удаление блока с копированием в буфер;

*Ctrl +*

- Ins* – копирование блока в буфер;
- Del* – удаление блока;

клавиши *Left/Right* – на слово влево/вправо;  
клавиши *PgUp/PgDn* – в начало/конец текста;

*A* – на слово влево;

*F* – на слово вправо;

*K* – режим работы с блоками. Необходимо нажать одну из клавиш:

*b* – начало выделения текста. Выделение осуществляется клавиша-

ми управления курсором;

*c* – вставка блока из буфера;

*h* – снятие выделения;

*k* – копирование блока в буфер;

*y* – удаление выделенного блока;

*L* – повторить поиск фрагмента текста;

*M* – вставка новой строки снизу с переносом на нее  
символов справа от курсора;

*Q* – дополнительный набор команд. Необходимо нажать одну из

клавиш:

*a* – замена одной группы символов на другую;

*c* – в начало текста;

*d* – в конец строки;

*f* – поиск группы символов;

*h* – удаление символов от курсора до начала строки;

*r* – в начало текста;

*s* – в начало строки;

*y* – удаление символов от курсора до конца строки;

*T* – удалить слово;

*U* – отменить последнее удаление;

*V* – переход в режим вставки символов;

*Y* – удалить строку.

Меню встроенного текстового редактора включает два раздела:

*File* – команды сохранения исправленного файла под тем же (*Save*)  
или другим (*Save As*) именем;

*Quit* – выход из редактора.

**Change dir...** – команда смены имени текущей директории.

**DOS shell** – команда временного выхода в оболочку MS DOS.  
ТОПОС при этом остается в оперативной памяти. Возврат в него осуществ-  
ляется после выполнения команды *Exit* из командной строки MS DOS.

**Exit** – выход из TOPOS. Перед выходом СУБД запрашивает подтверждение на сохранение всей несохраненной информации (если установлены соответствующие опции в конфигурации).

### 3.2.2. Раздел Compound

Раздел *Compound* содержит команды, связанные с вводом, выводом, копированием и исправлением информации в активной базе данных.

**Goto...** – переход к соединению с заданным кодовым (*Code*) или порядковым (*Number*) номером в активной базе данных. Подчеркнем, что порядковый номер соединения в базе данных может меняться (например, если были удалены некоторые соединения, стоявшие перед ним в списке), а кодовый номер является уникальным идентификатором соединения в базе данных и меняться (до его перемещения в другую базу данных) не может.

**View** – команда вызова окна просмотра данных по активному соединению или группе выделенных соединений. Данные могут быть сохранены на диске или распечатаны с помощью команд *Save* и *Print* раздела меню *File* окна просмотра. Отметим, что количество одновременно открытых окон просмотра не ограничено. Таким образом, можно легко сравнивать информацию по нескольким разным соединениям. В окне просмотра выводится информация, содержание которой определяется опциями конфигурации TOPOS. Данные о топологии атомных подрешеток включают строку с числа V, E, F, C(p) и числами атомов-комплексообразователей в дальних координационных сферах, а также состав подрешетки, записанный по следующим правилам:

все сорта атомов или группировок, составляющих подрешетку, записываются через запятую в скобках;

- для группировок вначале пишутся атомы, к которым проводилось стягивание, а затем – стянутые атомы. Например, запись  $\text{MoO}_4$  означает молибдатогруппу, представленную как псевдомоноатомный лиганд (атомы кислорода стянуты к атомам молибдена), а запись  $\text{O}_4\text{Mo}$  означает молибдатогруппу, представленную тетраэдром из атомов кислорода. Если атомов, к которым проводилось стягивание, несколько типов, то они заключаются в скобки, например,  $(\text{Si}, \text{Mo}12)\text{O}_{42}$ ;

удаленные атомы указываются в конце записи после знака «-». Например, запись  $\text{ErO}_4\text{-K,S}$  означает катионную подрешетку в  $\text{KErSO}_4$ , состоящую из кислородсодержащих координационных по-

лиздров эрбия, причем атомы калия и серы исключены из рассмотрения.

Кроме того выводится информация о размерности комплексной группировки, если она была определена при расчете топологии (см. опции программы *IsoTest*).

**Edit** – команда вызова Карточки активного соединения с возможностью просмотра и редактирования данных по нему. Если в конфигурации TOPOS установлена опция *Errors in Distances*, перед выводом Карточки происходит проверка межатомных расстояний и выводится информация о всех укороченных контактах, причиной которых могут быть ошибки в исходных данных.

#### Карточка соединения

Карточка соединения содержит всю информацию по соединению в базе данных. В ней доступны следующие “горячие” клавиши:

*Ctrl+*

*D* – автоматический ввод степеней окисления для всех атомов;

*G* – выдача списка атомов, размноженных элементами симметрии и кодов симметрии пространственной группы с учетом способа выбора кристаллографической системы координат;

*H* – перевод координат всех базисных атомов в гексагональную установку;

*P* – перевод параметров элементарной ячейки в гексагональную установку;

*S* – расчет валового состава соединения и *Z*, исходя из списка координат атомов. Дополнительно для сравнения выводится состав соединения, определенный по его химической формуле.

Переход между элементами Карточки осуществляется как при помощи клавиш *Tab/Shift-Tab*, так и при помощи клавиши *Enter* (кроме блоков ввода имени автора и названия журнала, где эта клавиша имеет иной смысл).

Карточка соединения включает следующие разделы:

**Formula** – химическая формула соединения (может содержать до 255 символов), соответствующая записи в окне базы данных. Для реализации ряда возможностей TOPOS требуется расчет состава соединения по его химической формуле. Поэтому рекомендуется придерживаться одного из трех поддерживаемых стилей записи формул:

ICSD – как в Боннской базе данных (без пробелов, символы элементов включают строчные буквы, например  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ );

CSD – как в Кембриджской базе данных (символ каждого элемента отделяется пробелами, символ элемента включает только прописные буквы, например C14 H22 N5 O7, 2(C6 H6));

TOPOS – аналогичен варианту ICSD, однако для разделения атомных группировок может использоваться символ «\*», например Ni\*UO2\*F4\*7(H2O).

**RefCode** – Reference Code соединения в Кембриджской базе данных или Collection Code соединения в Боннской базе данных. В первом случае код может состоять из 6 символов или 6 символов и 2 цифр, во втором случае может изменяться в диапазоне 1-999999.

**Space Group** – строка для ввода символа пространственной группы. Над строкой указывается номер пространственной группы. TOPOS 3.2 поддерживает 588 различных установок пространственных групп.

#### **Правила ввода символа пространственной группы**

Используются следующие правила:

1. Отдельные символы могут вводиться в произвольном регистре. По окончании ввода символ решетки Браве автоматически делается заглавным, остальные – строчными.

2. Символ решетки Браве отделяется от остальных символов пробелами.

3. Символы винтовых осей записываются в виде: 21, 31, 32 и т.д.

4. Символы инверсионных осей записываются со знаком минус, например -3, -4, -6.

5. Символы плоскостей, перпендикулярных к осям, вводятся через прямой слэш без пробелов, например 2/m, 63/m, 21/c и т.п.

6. Символы элементов симметрии, ориентированных вдоль различных осей координатной системы, разделяются пробелами, например F m 3 m, P n a 21, P 63/m m c. Полезно помнить, что в символе пространственной группы должен быть либо один, либо три пробела.

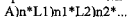
7. Для пространственных групп моноклинной сингонии возможны две эквивалентные записи, например P 21/c или P 1 21/c 1. Расширенный формат записи необходим, когда угол моноклинности – не  $\beta$ , а  $\alpha$  или  $\gamma$ . Например, в случае угла  $\alpha$  вышеприведенный символ будет записан как P 21/c 1 1. Пример записи в случае угла  $\gamma$  – A 1 1 2/a. Сокращенная запись всегда подразумевает случай угла  $\beta$ .

TOPOS 3.2 контролирует правильность ввода символа пространственной группы и не допускает ввода неправильного символа или символа неизвестной группы.

**Crystal Chemical Formula** – строка для ввода кристаллохимической формулы.

#### Правила записи кристаллохимической формулы

**Кристаллохимическая формула** – формула комплексной группировки соединения, характеризующая типы координации лигандов и стехиометрические соотношения между ними. Записывается в виде:



где  $A, n$  – символ атома-комплексобразователя и стехиометрический коэффициент, характеризующий количество атомов  $A$  в составе комплексной группировки;

$L1, n1$  – тип координации и стехиометрический коэффициент первого лиганда;

$L2, n2$  – то же для второго лиганда и т.д.

**Тип координации лиганда** записывается в виде  $Lmbtkpg\dots$ , где

$L$  – дентатность лиганда (число его донорных атомов, образующих в данной структуре связи с атомами-комплексобразователями):  $M$  – моно-,  $B$  – би-,  $T$  – три-,  $K$  – quadri-,  $P$  – пента-,  $H$  – гексадентатный и т.д.;

$mbtkpg\dots$  – числа, показывающие количество атомов-комплексобразователей, с которыми связан лиганд посредством соответственно одного, двух, трех, четырех, пяти, шести... своих донорных атомов.

Кристаллохимическая формула может быть автоматически определена с использованием программы **ADS** (см. часть II).

**Chemical Composition** – поле валового химического состава соединения. Непосредственный ввод этих данных не предусмотрен. Используйте команду *Ctrl-S* для автоматического расчета валового состава. Валовый состав рассчитывается по введенным в этот момент атомам, поэтому он может не совпадать с химическим составом соединения. Типичный случай – отсутствие атомов водорода в валовом составе, если они не были локализованы в структурном эксперименте.

**A, B, C, Alpha, Beta, Gamma** – строки для ввода параметров элементарной ячейки. Ввод параметров элементарной ячейки обуславливается сингонией, к которой принадлежит соединение. **TOPOS** автоматически определяет сингонию по заданной пространственной группе. После этого пользователь самостоятельно может ввести только те параметры, которые однозначно задают сингонию. Остальные параметры **TOPOS** добавляет автоматически, и их редактировать нельзя. Таким образом, допустим ввод только параметров в зависимости от сингонии в соответствии с табл. 1.

В процессе ввода параметров автоматически рассчитывается и выводится в нижней строке (*Cell Volume*) объем элементарной ячейки. Пересчет объема происходит после изменения любого из параметров.

**Author** – строка ввода авторов структурной работы, входящая в блок ввода авторов, который состоит из трех компонентов:

- строки ввода автора;
- окна списка авторов данной структурной работы, расположенных в порядке следования в аналогичном списке в оригинальной работе;
- окна общего списка авторов, содержащихся в базе данных. В списке авторов возможны все операции с упорядоченным списком.

Таблица 1

Соответствие между сингониями и параметрами элементарной ячейки

Сингония	Параметры
Триклинная	$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$
Моноклинные	$a, b, c, \alpha$ или $\beta$ или $\gamma$ (в зависимости от установки, см. правила установки групп моноклинные сингонии)
Ромбическая	$a, b, c$
Тригональная	$a, c$ (гексагональная установка); $a, \alpha$ (ромбодрическая установка)
Тетрагональная	$a, c$
Гексагональная	$a, c$
Кубическая	$a$

Ввод нового автора в список (если его там еще нет) осуществляется тремя способами:

- из списка авторов базы данных нажатием клавиши *Enter* или двойным щелчком мыши;
- из строки ввода авторов непосредственным набором и нажатием клавиши *Enter*. При наборе имени автора в строке ввода осуществляется автоматический поиск в общем списке авторов;
- находясь в строке ввода авторов, нажав *Ctrl-Enter*, можно ввести текущего автора из списка авторов, не завершая набор в самой строке ввода.

Если введенный автор отсутствует в общем списке авторов, он будет добавлен в него только после записи всей информации по соединению.

Каждый раз при вводе очередного автора (а также при открытии общего окна редактирования) открывается окно списка авторов для текущего соединения. Чтобы ввести следующего автора, это окно необходимо закрыть при помощи мыши или клавиши *Esc*.

Удаление отдельного автора из списка активного соединения не предусмотрено. Можно очистить весь список нажатием клавиш *Shift-Del* и затем ввести нужных авторов заново. Редактирование списка авторов базы

данных осуществляется только в основном окне базы данных средствами фильтра по автору.

**Journal** – строка ввода названия журнала, в котором опубликована структурная работа. Эта строка входит в блок ввода журнала.

Блок ввода названия журнала состоит из двух компонентов:

– строки ввода журнала, содержащей название журнала, в котором опубликована структурная работа (если он известен);

– окна общего списка журналов, содержащихся в файле *topos32.jnl*. В списке журналов возможны все операции с упорядоченным списком.

Ввод названия журнала осуществляется двумя способами:

– из списка журналов нажатием клавиши *Enter* или двойным щелчком мыши;

– из строки ввода названия журнала непосредственным набором и нажатием клавиши *Enter*. При наборе названия журнала в строке ввода осуществляется автоматический поиск в общем списке журналов.

**Year** – строка ввода года опубликования статьи (4 цифры).

**Volume** – строка ввода тома журнала (до 4 символов).

**Number** – строка ввода номера журнала (до 5 символов).

**Pages** – строка ввода первой и последней страницы статьи, например 927-935, до 9 символов, включая тире.

**Origin** – три поля ввода положения начала кристаллографической системы координат (в долях параметров элементарной ячейки) в стандартной установке пространственной группы или в выбранной системе координат, если она отличается от стандартной (принятой в International Tables for X-ray Crystallography). TOPOS контролирует допустимость сдвига начала координат в соответствии с известными нестандартными вариантами установок. В частности, любое число в этих полях должно допускать запись в виде простой дроби, знаменатель которой является целым делителем числа 24. Например, для группы  $Fd\bar{3}m$  в ранних структурных работах широко распространен сдвиг начала координат на вектор  $(3/8; 3/8; 3/8)$ .

**R-factor** – строка ввода абсолютного или выраженного в процентах значения фактора расходимости для структурного определения, например 0.031 или 3.1.



**Z** – поле, содержащее число формульных единиц в элементарной ячейке соединения. Непосредственный ввод *Z* не предусмотрен. Используйте команду *Ctrl-S* для автоматического расчета *Z*.

**D(exp)** – строка ввода экспериментально полученного значения плотности вещества. Кроме того, в строке **D(calc)** выводится теоретически рассчитанное значение «рентгеновской» плотности по формуле

$$\rho = \frac{1.66MZ}{V}, \quad (1)$$

где *M* – молярная масса простейшей формульной единицы соединения (рассчитывается по его формуле), *V* – объем элементарной ячейки. Значение *Z* должно быть предварительно рассчитано. При изменении указанных параметров значение плотности автоматически рассчитывается заново.

**Nam, Num, DegOx, 1(X), 2(Y), 3(Z), 4(S), 5(CN)** – строки ввода символа, номера, степени окисления, координат, степени заселенности и координационного числа для базисных атомов, а также список базисных атомов. Строки ввода обладают следующими свойствами:

- в строке ввода символа химического элемента автоматически проверяется правильность введения символа элемента;
- поле номера атома данного химического сорта недоступно для ввода, и его значение изменяется автоматически по мере ввода атомов;
- в строке ввода степени окисления можно вводить только целые числа со знаком;
- в строках ввода координат можно вводить координаты как в десятичном виде, так и в виде простых дробей. При этом значения координат автоматически приводятся к элементарной ячейке. Имеется защита от ввода нелегальных символов. Если строка ввода пуста, по умолчанию вводится координата, равная нулю;
- строки ввода степени заселенности позиции и координационного числа также включают защиту от ввода нелегальных символов.

Ввод новых атомов в список после соответствующего изменения в строках ввода осуществляется одним из двух способов:

- нажатием клавиш *Shift-Ins*;
- в режиме ввода нового соединения атом вводится также после нажатия клавиш *Tab* или *Enter* в поле ввода степени окисления. При этом активизируется поле ввода символа элемента.

Редактирование данных по имеющемуся атому проводится следующим образом:

- установить полосу выделения в окне списка атомов на нужном атоме;
- произвести нужные изменения в полях ввода;
- нажать клавиши *Ctrl-Ins*.

Для удаления атома из списка необходимо установить на нем полосу выделения и нажать клавишу *Del*.

Общее количество базисных атомов отражается внизу карточки в переменной *NAtoms*.

Кроме того, в двух столбцах, имеющих общий заголовок **Wyckoff**, указаны кратность общей правильной системы точек пространственной группы и кристаллический класс (точечная группа, отвечающая пространственной группе после исключения из нее подгруппы трансляций), а также кратность и симметрия положений атомов. Символы точечных групп записываются по системе Шенфлиса в соответствии с табл. 2.

Таблица 2

Символы точечных групп симметрии (кристаллических классов) по Шенфлису и Герману-Могену

N	Шенфлис	Герман-Моген	N	Шенфлис	Герман-Моген	N	Шенфлис	Герман-Моген
1	C1	1	12	C4v	4mm	23	C6	6
2	Ci (S2)	-1	13	D4h	4/mm	24	D6	622
3	C2	2	14	S4	-4	25	C6h	6/m
4	Cs (S1)	m	15	D2d (Vd)	-42m	26	C6v	6mm
5	C2h	2/m	16	C3	3	27	D6h	6/mmm
6	D2 (V)	222	17	D3	32	28	T	23
7	C2v	mm2	18	C3v	3m	29	Th	m-3
8	D2h (Vh)	mmm	19	C3i (S6)	-3	30	Td	-43m
9	C4	4	20	D3d	-3m	31	O	432
10	D4	422	21	C3h (S3)	-6	32	Oh	m-3m
11	C4h	4/m	22	D3h	-6m2			

В скобках указаны альтернативные варианты записи групп по Шенфлису, однако **TOPOS** всегда использует основной вариант.

Кристаллические классы распределяются по сингониям следующим образом:

1,2 – триклинная; 3-5 – моноклинная; 6-8 – ромбическая; 9-15 – тетрагональная; 16-20 – тригональная; 21-27 – гексагональная; 28-32 – кубическая.

**Experiment** – флаги, несущие дополнительную информацию по структурному определению.

**CSD, ICSD** – формат записи, указывает, из какой базы данных (CSD или ICSD) была взята информация по соединению.

**Disorder, Errors** – флаги, указывающие на наличие статистически разупорядоченных атомов в структуре и наличие любых ошибок в исходной структурной информации (могут быть автоматически установлены при использовании команд **Statistics** и **Errors in Distances** в разделе меню **Auto Determine...**).

**Crystal, Powder** – флаги, указывающие на объект структурного исследования (монокристалл или порошок).

**Unknown, Photo, Densit., Diffr.** или **X-ray, Electr., Neutron, Synchr.** – указывают на способ определения структуры:

CSD-формат	ICSD-формат
Unknown – неизвестен	X-ray – рентгенография
Photo – фотометод	Electr. – электронография
Densit. – при помощи денситометра	Neutron – нейтронография
Diffr. – при помощи дифрактометра	Synchr. – синхротронное излучение

**Comment** – окно комментария по соединению.

В этом окне содержится название соединения (выделено зеленым цветом) и любая дополнительная информация по структуре. Окно комментария представляет собой текстовый редактор типа **Word Star**, обладающий следующей дополнительной командой:

**Alt-Q** – ввод маркера конца названия соединения.

По умолчанию сначала всегда осуществляется ввод названия соединения, которое выделяется зеленым фоном. Чтобы начать ввод другой информации, нужно воспользоваться командой **Alt-Q**. Окно комментария может быть распахнуто на весь экран командой **Shift-F5** и снова свернуто при нажатии клавиши **Esc**. Указанные команды масштабирования могут быть также выполнены и при помощи мыши.

В Карточке соединения дается также следующая информация, непосредственное редактирование которой не предусмотрено:

– в заголовке приведены код соединения и дата создания записи по соединению в формате ДД/ММ/ГГГГ;

– в нижней части указано значение объема элементарной ячейки (в Å<sup>3</sup>), общее число базисных атомов, а также коды **ADM**, **ITS** и **ITL**, указывающие на наличие для данного соединения информации в файлах **\*.adm**, **\*.its** и **\*.itl**.

**Copy** – команда копирования активного соединения или группы выделенных соединений в другую базу. Этот вариант должен применяться для копирования данных из активной базы-источник в базу назначения, файлы которой не загружены в оперативную память. Если в оперативной памяти находятся обе базы, лучше применять способ копирования при по-

мощи мыши. Для этого база-источник должна быть активна, и щелчок правой клавишей мыши в любом месте окна базы назначения приведет к вызову процедуры копирования. Если при использовании копирования на диск база назначения уже загружена в память, выдается дополнительный запрос на подтверждение копирования именно на диск. В случае положительного ответа база назначения предварительно выгружается из памяти, и происходит обычное копирование на диск. Отметим, что вариант копирования с загруженными в память обеими базами быстрее, и, если объем оперативной памяти достаточен для загрузки обеих баз, лучше использовать его. Не допускается копирование в ту же базу.

**Move** – операция перемещения выбранных соединений в другую базу данных. Аналогична команде **Copy**, но после копирования соединения в базе-источнике уничтожаются. Если в оперативной памяти находятся обе базы, лучше применять способ перемещения при помощи мыши. Для этого база-источник должна быть активна, и щелчок правой клавишей мыши при нажатой клавише *Ctrl* в любом месте окна базы назначения приведет к вызову команды перемещения данных.

**Add** – вызов пустой Карточки соединения для ввода данных по новому соединению в базу данных. Работа с Карточкой описана выше. Единственным отличием ее функционирования по сравнению с режимом **Edit** является возможность автоматического занесения нового базисного атома в список после нажатия клавиш *Tab* или *Enter* в строке ввода степени окисления атома. Если команда **Add** вызывается повторно, то часть библиографической информации берется из данных по предыдущему введенному соединению.

**(Un)Delete** – операция удаления активного или группы выделенных соединений. Удаленные соединения можно восстановить, используя команду **Undelete** в разделе **Database**, если после удаления не выполнялась команда **Refresh**. Смысл действия этой операции зависит от того, в окне какого типа она выполняется. Если это окно базы данных (тип 1), то происходит обычное удаление, если это окно с записями, удаленными в базе данных (тип 3), то «удаление» их из списка приведет к восстановлению их в исходной базе данных. При вызове этой команды происходит дополнительный запрос на удаление, причем в случае удаления группы соединений можно удалять их как по одному (нажимая кнопку **Yes** в диалоговом окне запроса), так и всю группу целиком (нажав кнопку **All** в диалоговом окне запроса).

**View Window** – операция открытия окна автопросмотра информации по соединениям в базе данных, предназначенного для быстрого просмотра данных по группе соединений. Окно автопросмотра содержит те же данные, что и описанное выше окно просмотра (команда **View**), но функционально отличается от него следующим образом:

- для каждой базы данных может быть открыто не более одного окна автопросмотра;
- окно автопросмотра связано с базой данных; при скроллинге соединений в базе данных информация в окне автопросмотра автоматически обновляется, при закрытии окна базы данных окно автопросмотра также закрывается;
- окно автопросмотра содержит информацию только по активному соединению; наличие выделенных соединений игнорируется;
- окно автопросмотра может быть открыто нажатием клавиши *Enter* в окне базы данных и закрыто нажатием клавиши *Esc*.

**Data to File** – операция вывода данных по выбранным соединениям в файл. Вывод информации осуществляется в соответствии с опциями, установленными в конфигурации TOPOS 3.2.

**Print Data** – операция вывода данных по выбранным соединениям на принтер. Вывод информации осуществляется в соответствии с опциями, установленными в конфигурации TOPOS 3.2.

**Auto Determine...** – вспомогательные операции автоматического расчета по базе данных, связанные с изменением информации по соединениям.

***Chemical Composition*** – автоматический расчет валовой формулы для активного соединения или группы выделенных соединений. Для расчета используются данные по базисным атомам. Если определены координаты не всех атомов, рассчитанная формула будет неполной!

***Errors in Distances*** – автоматическая установка флага **Errors** для соединений, в которых имеются аномально короткие межатомные расстояния. Расстояние  $R$  между атомами  $A$  и  $B$  считается аномально коротким, если  $R < 0.7 * [r(A) + r(B)]$ , где  $r(A)$ ,  $r(B)$  – слейтеровские радиусы атомов. Исключение делается для связей O-O, для которых радиус кислорода принят равным 1.2Å. Соединения с флагом **Errors** могут быть найдены с использование одноименного фильтра.

***Statistics*** – автоматический расчет наличия статистической разупорядоченности атомов в структуре активного соединения или группы выбранных соединений. При этом необходимо, чтобы для разупорядоченных базисных атомов была указана в явном виде степень заселенности позиций

правильной системы точек. При наличии статистической разупорядоченности автоматически устанавливается флаг **Disorder** в данных по соединению.

**Hydrogen Positions** – автоматический расчет координат атомов водорода, не локализованных в процессе структурного эксперимента. При выполнении этой команды появляется окно диалога, содержащее ряд параметров, названия которых далее в тексте выделены жирным шрифтом.

#### Общие принципы генерации положений атомов водорода

1. Предварительно при помощи программы AutoCN необходимо рассчитать матрицу смежности структуры с установленной опцией **Dist.& Rsds** (см. часть II).

2. По каким-либо причинам некоторые атомы водорода могут быть сгенерированы неверно. Обычно это происходит

– при несоответствии типа гибридизации атомов и стандартной геометрии их окружения (например,  $R(C-C)=1.4\text{Å}$ , но атомы углерода находятся в  $sp^3$ -гибридизации);

– при наличии «псевдосвязей» между атомами, обусловленных отсутствием атомов водорода (например, атом углерода метильной группы при отсутствии локализованных атомов водорода может быть «связан» с атомами металла);

– при наличии в структуре молекулярных ионов.

В этом случае необходимо удалить эти атомы, заново рассчитать матрицу смежности, изменить параметры генерации и заново провести ее. Для некоторых структур такую процедуру приходится повторять несколько раз.

3. После генерации матрица смежности уничтожается, так как добавление атомов водорода может изменить связность остальных атомов структуры (например, исчезнут «псевдосвязи»). При необходимости рассчитайте ее заново (опция **Dist.& Rsds** при этом может быть снята).

#### Алгоритм генерации положений атомов водорода

1. Выделение атомов А, которые потенциально могут быть связаны с атомами водорода. В версии TOPOS 3.2 это атомы C, N, O, Si, P, S, Ge, As, Se.

2. Определение типа гибридизации ( $sp$ ,  $sp^2$  или  $sp^3$ ) этих атомов в соответствии со следующими критериями:

– атомы Si, P, Ge, As имеют только  $sp^3$ -гибридизацию;

– атомы O, S и Se могут иметь только  $sp^2$  или  $sp^3$ -гибридизацию;

– атомы C и N могут иметь все три типа гибридизации;

– связи с атомами металла (Me) учитываются при определении гибридизации только в том случае, если они образуют  $\sigma$ -связи с атомами А. TOPOS автоматически определяет тип связей А-Me ( $\pi$ - или  $\sigma$ -), если установлена опция **Determine pi/sigma-bonds**, по следующему критерию:

два атома А связаны с атомом Me  $\pi$ -связью, если при этом они связаны между собой. Используя опции **Pi-bonds only** и **Sigma-bonds only**, можно принудительно задавать тип связей А-Me;

- различие между типами гибридизации проводится на основе геометрического анализа с учетом критериев, указанных в табл.3.

Значения критериев  $R_{\max}(sp)$ ,  $R_{\max}(sp^2)$ ,  $R_{\text{Sum}}(sp^3)$  задаются для связей А-А с участием атомов С, N или О. Если в связи принимает участие один атом А III или IV периода, то величина критерия  $R_{\max}(sp^2)$  будет автоматически увеличена  $\sqrt{3}$  или  $0.4\text{\AA}$  соответственно, а  $R_{\text{Sum}}(sp^3)$  – на  $0.6$  или  $0.8\text{\AA}$ .

- Учет локальной симметрии атомных группировок при расчете их ориентации. При необходимости проводится корректировка типа гибридизации атома А и числа присоединяемых атомов водорода. Например, если перечисленные выше критерии показывают, что атом углерода находится в  $sp^3$ -гибридизации и должен образовывать метильную группу, но при этом его локальная симметрия –  $C_2$ , то полагается, что его истинная гибридизация –  $sp^2$ , при этом он образует плоскую группировку  $CH_2$ .

Таблица 3

Критерии, используемые при определении типа гибридизации

Число связей А-L		Числовой критерий наличия связей	Тип гибридизации
Общее	с L=C,N,O,S,Se		
любое	0	нет	$sp^3$
1	1	$R(A-L) \leq R_{\max}(sp)$	$sp$
1	1	$R(A-L) \leq R_{\max}(sp^2)$	$sp^2$
1	1	$R(A-L) > R_{\max}(sp^2)$	$sp^3$
2	1,2	$\angle L-A-L \geq \text{MinAng}(sp)$	$sp$
2	1,2	$R(A-L1)+R(A-L2) < R_{\text{Sum}}(sp^3)$	$sp^3$
2	1,2	$R(A-L1)+R(A-L2) \geq R_{\text{Sum}}(sp^3)$	$sp^2$
3	1,2,3	$\angle L1-A-L2 + \angle L1-A-L3 + \angle L2-A-L3 > \text{MinSum}(sp^2)$	$sp^2$
3	1,2,3	$\angle L1-A-L2 + \angle L1-A-L3 + \angle L2-A-L3 \leq \text{MinSum}(sp^2)$	$sp^3$

- Положения атомов водорода рассчитываются с учетом следующих геометрических критериев:

- валентные углы Н-А-Н зависят только от типа гибридизации атома А и равны  $180$ ,  $120$  и  $109.47^\circ$  для случаев  $sp$ -,  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизации;
- для случая  $sp^2$ -гибридизации и группировки  $R_2A$  ( $R$  – любой атом или радикал) углы  $R_1-A-H$  и  $R_2-A-H$  должны быть равны;
- для случая  $sp^3$ -гибридизации и группировки  $R_2A$  два генерируемых атома водорода должны находиться в плоскости, перпендикулярной плоскости, проходящей через атомы  $R_1$ ,  $R_2$  и А. Для случая группировки  $R_3A$  углы  $R_1-A-H$ ,  $R_2-A-H$  и  $R_3-A-H$  должны быть равны;
- длины связей С-Н, N-Н и О-Н задаются в опциях  $R(C-H)$ ,  $R(N-H)$  и  $R(O-H)$  и равны по умолчанию  $0.96$ ,  $1.01$  и  $1.09\text{\AA}$ . Если атом А - атом III

- или IV периода, то длина связи будет увеличена дополнительно на 0.3 или 0.4 Å соответственно. Например, длина связи Se-H составит 1.36 Å;
- если атомная группировка имеет вращательные степени свободы (например, метильная группа), то проводится поиск ее оптимальной ориентации по следующей методике: группировка вращается с малым шагом, который может быть задан в опции **CH3 Step**, для каждой ориентации находится минимальное расстояние ( $R_{\min}$ ) от атомов водорода группировки до остальных атомов структуры, за исключением самого атома А, нормированное на значения  $R_{sd}$  этих атомов, причем контакты с атомами металла обладают большим «весом» (их  $R_{sd}$  увеличиваются в 10 раз). Оптимальной считается та ориентация, для которой  $R_{\min}$  является максимальным. Для изолированных группировок ( $H_2O$ ,  $NH_4^+$ ,  $CH_3^-$  и др.) проводится дополнительная проверка всех возможных ориентаций главной инерционной оси путем сканирования ею независимой области в сферической системе координат (при этом сферические координаты  $\phi$  и  $\theta$  изменяются также с шагом **CH3 Step**). Если установлена опция **Search Hydrogen Bonds**, то приоритетом при определении ориентации является образование группировкой водородных связей А-Н...А, если А=N или О. Критериями наличия водородных связей являются условия:  $R(H...A) \leq R_{\max}HBond$  и  $\angle A-H...A > MinHAng$ . Обязательным условием при поиске ориентации является требование, чтобы расстояния от атомов водорода до всех остальных атомов (кроме атомов, участвующих в образовании водородных связей) были более 2 Å. Если этот критерий не может быть удовлетворен, выводится программная ошибка **Atom A is invalid**. Особым случаем является ориентация мостиковых группировок  $AH_n$ , соединяющих несколько атомов металла. При этом ориентация главной инерционной оси группировки выбирается такой, чтобы она проходила через центр тяжести совокупности атомов металла и через сам атом А. Исключение составляет плоский катион  $CH_3^+$ , ориентация которого может быть произвольной, с учетом перечисленных выше критериев.
  - 5. При наличии в структуре «псевдосвязей» А-Ме может оказаться полезным параметр **RmaxMetal**, отвечающий максимальной длине связей А-Ме, которые принимаются во внимание при определении геометрии и ориентации группировки. Сделайте его значение меньше, чем длина «псевдосвязи», и она не будет учитываться в расчетах.
  - 6. По умолчанию все группировки считаются электронейтральными. При этом валентность атомов А предполагается стандартной (равна разности 8-N, где N – номер группы). Если группировка является ионом (например,  $R-NH_3^+$  или  $OH^-$ ), это может быть учтено заданием соответствующей опции (**Hydroxide/amide-anions** или **Hydroxonium/ammonium-cations**).



### 3.2.3. Раздел Filter

Этот раздел содержит команды, связанные с поиском соединений в активной базе данных по широкому набору признаков. После фильтрации открывается окно *поисковой базы данных* (окно типа 2).

*Поисковая база данных* – вспомогательная база данных, создаваемая в процессе поиска в оперативной памяти и связанная с той базой данных, в которой производился поиск. Окно поисковой базы данных может быть только одно, поэтому при повторном поиске по любой базе данных предыдущая поисковая база удаляется из памяти. Если вы хотите сохранить результаты поиска, необходимо сохранить поисковую базу данных на диске. Если вы хотите провести дополнительный поиск по уже найденным соединениям, необходимо использовать поисковую базу данных. При повторном поиске в ней останутся только те соединения, которые отвечают новому фильтру. Число таких операций не ограничено, и, таким образом, возможно проведение многоуровневого поиска любой сложности. TOPOS контролирует возникающую в процессе поиска необходимость удаления старой поисковой базы и выдает запрос на подтверждение удаления, если установлен соответствующий флаг в конфигурации TOPOS.

#### Опции диалоговых окон поиска

*Search in File* – этот флаг устанавливается, если поиск будет производиться в базе данных, не загруженной в оперативную память. Это необходимо, когда база данных слишком велика для загрузки (количество записей в ней превышает 16380 или недостаточно оперативной памяти).

*Results to Win* – указывает на то, что найденные соединения будут выведены в окно поисковой базы данных. Иначе они будут помечены в окне активной базы.

*Search Range* – при поиске в больших базах данных (более 16380 записей) во избежание переполнения допустимого числа записей в поисковой базе данных можно задать диапазон записей, по которым проводится поиск. Пустой диапазон означает поиск по всей базе. Задание одного числа с двоеточием означает поиск, начиная с записи с этим порядковым номером до конца базы.

*Full Formula* – установка этого флага означает, что будут найдены только те соединения, полная формула которых отвечает заданному фрагменту. Применяется при поиске по фрагменту химической и кристаллохимической формулы.

*Case Sensitive* – если установлен этот флаг, при поиске будут различаться прописные и строчные буквы.

*All Settings* – установка этого флага означает, что поиск будет производиться по всем возможным (в том числе и нестандартным) установкам заданной пространственной группы. Применяется при поиске по пространственной группе.

*Permutations* – установка этой опции позволяет учесть все возможные варианты перестановок параметров элементарной ячейки при поиске по параметрам.

*Composition Type* – указывает способ расчета химического состава соединения: по списку координат базисных атомов (**Coordinates**) или по химической формуле (**Formula**). Если в структуре локализованы не все атомы, эти два метода расчета будут приводить к разным результатам.

*Environment Type* – флаги поиска по составу окружения атома (используются при поиске по химическим элементам, строка **Environment**):

*With Any* – будут найдены все соединения, в которых в состав окружения атома входит хотя бы один из указанных элементов;

*With Only* – будут найдены все соединения, окружение которых состоит только из указанных элементов (но, возможно, не из всех них);

*With All* – будут найдены все соединения, в которых в состав окружения атома входят все указанные элементы;

*With All Only* – будут найдены все соединения, окружение которых состоит только из указанных элементов и включает их все;

*Statistics* – установка этого флага означает, что будет производиться поиск всех соединений, содержащих статистически разупорядоченные заданные элементы. Применяется при поиске по химическим элементам;

*One position* – будут найдены все соединения, содержащие разупорядоченные заданные атомы, причем состав позиций определяется ключом **Environment**;

*Any position* – разупорядоченные атомы могут занимать как одну позицию Уайкоффа, так и разные, но близко расположенные;

*The same pos.* – разупорядоченные атомы могут занимать только одну и ту же позицию Уайкоффа;

*Diff. posit.* – разупорядоченные атомы могут занимать только разные, но близко расположенные позиции Уайкоффа;

*Occupancy* – указывается диапазон, в котором должна находиться заселенность позиции искомого атома;

*Mark Atoms* – пометить в базе данных атомы, отвечающие заданному фильтру. Расчетные программы затем могут обрабатывать только помеченные атомы, игнорируя остальные атомы.

Флаги логических операций при поиске:

*With* – логическое утверждение. Будут найдены все соединения, отвечающие заданному фильтру;

*Without* – логическое отрицание. Будут найдены все соединения, не отвечающие заданному фильтру.

Эти флаги можно установить непосредственно из раздела меню **Filter**, используя команду **Type of search**.

*With All* – эквивалентен логической связке L1 AND L2 AND L3..., где L1, L2, L3,... – элементы поиска. Применяется при поиске по химическим элементам.

*Structure* – поиск по файлу \*.its.

*Sublattice* – поиск по файлу \*.itl.

**Distribution** – операции, используемые для расчета распределений данных из активной базы по определенным характеристикам. При этом сами характеристики заносятся в список в порядке уменьшения их частоты встречаемости. В списке характеристик возможны все операции с упорядоченным списком, в том числе операции выделения записей. Предусмотрено построение распределений по авторам (**Authors**), названиям журналов (**Journals**), году публикации работы (**Year**), дате занесения информации по соединению в базу данных (**Date**), условиям проведения структурного эксперимента (**Experiment**), химическим элементам, входящим в состав соединений (**Element**), пространственным группам (**Space Groups**), кристаллическим классам (**Crystal Classes**), симметрии позиций Уайкоффа (**Site Symmetry**), топологии атомных подрешеток (**Sublattice Topology**), кристаллохимическим формулам (**Crystal Chemical Formulae**), составу статистически занятых атомных позиций (**Position Composition**). При построении некоторых распределений осуществляется дополнительный диалог с пользователем:

*Space Groups* – требуется указать, будет ли распределение строиться по номерам (**Space Group Number**) или именам (**Space Group Name**) пространственных групп;

*Site Symmetry, Sublattice Topology, Position Composition* – требуется указать набор химических элементов, атомы которых будет рассматриваться при расчете распределения (**Atoms to Output**).

После построения распределения, используя кнопку **Write Index**, можно создать индексный файл. Если он уже существует, то окно распределения содержит кнопки **Use Index** (использовать текущий индексный файл) и **Build Index** (построить распределение заново). Кнопка **Select** позволяет выделить все соединения в активной базе данных (или загрузить их, если база не загружена), удовлетворяющие выделенным записям в списке распределения (или активной записи при отсутствии выделения). Использование индексных файлов ускоряет процесс поиска во много раз!

**Bibliography** – операции поиска соединений в базе данных по библиографическим признакам.

*Author* – операции поиска в базе данных по заданному автору. Поиск не чувствителен к регистру символов. При вводе только фамилии будут найдены все соединения, один из авторов которых имеет эту фамилию (без

учета инициалов). Если поиск осуществляется по базе, загруженной в оперативную память, автор может (и должен!) быть выбран из общего списка авторов, относящегося к активной базе данных.

**Journal** – операция поиска в базе данных по заданному журналу. Журнал обязательно должен быть выбран из общего списка журналов, хранящегося в файле *topos32.jnl*.

**Year** – операция поиска в базе данных по году выпуска работы. Возможен поиск как по отдельному году, так и по набору диапазонов лет. Год может быть задан как двумя цифрами (например, 85), так и четырьмя (например, 1985). Проблема 2000 года: при задании года в диапазоне двумя цифрами считается, что вторая пара цифр обозначает год III тысячелетия, если соответствующее ей число меньше числа начала диапазона (например, 85:01). При указании отдельного года две цифры подразумевают год 19XX.

**Volume, Number, Pages** – операции поиска по тому номеру и страницам журнала, в котором опубликована работа. Возможен поиск по диапазону значений. В фильтре **Pages** при этом будут найдены все записи, для которых диапазоны номеров страниц пересекаются с заданным диапазоном.

**Fragment** – операции поиска в базе данных по текстовому фрагменту.

**Formula** – операция поиска в базе данных по фрагменту формулы соединения. Возможен поиск по полной формуле (см. опции диалоговых окон поиска).

**Name** – операция поиска в базе данных по фрагменту названия соединения.

**Comment** – операция поиска в базе данных по фрагменту комментария.

**Cr. Chem. Formula** – операция поиска в базе данных по кристаллохимической формуле.

**Molecule** – операция поиска в базе данных по молекулярному фрагменту. При использовании этого фильтра необходим предварительный расчет матрицы смежности кристаллической структуры по программе AutoCN. В начале поиска необходимо изобразить требуемый фрагмент в графическом редакторе молекулы.

#### Работа с графическим редактором молекулы

Команды графического меню:

**Помощь** – вызов вспомогательной информации.

**Очистить** – удаление с экрана всех изображенных атомов и связей.

**Сорт атома** – определение химического сорта изображаемых атомов. Разрешено задание набора возможных сортов атомов путем ввода

строки химических элементов. Например, запись E1 - H означает, что данный атом может быть любым, за исключением атома водорода.

**КЧ атома** – определение множества допустимых значений КЧ для изображаемых атомов. Значение КЧ может изменяться в пределах от 1 до 31. Установленное пользователем значение КЧ атома выводится на экране в круглых скобках после символа элемента атома. Для атома, множество допустимых значений КЧ которого не определено или пусто, КЧ равно числу сходящихся на этом атоме связей.

**Продолжить** – выйти из редактора и начать фильтрацию структур, содержащих изображенный фрагмент.

Изображение молекулярного фрагмента осуществляется в рабочем поле редактора при помощи мыши следующим образом:

**Добавление атома** – щелчок левой клавиши мыши на пустом месте рабочего окна. Будет изображен атом, определенный командой «*Сорт атома*». По умолчанию изображаются атомы углерода.

**Добавление связи** – протаскивание курсора мыши между связываемыми атомами при нажатой левой клавиши. Если связь обрывается в незажатой атомами области рабочего окна, то на этом месте создается новый атом.

**Удаление атома** – щелчок правой клавиши мыши, указывающей на удаляемый атом.

**Удаление связи** – щелчок правой клавиши мыши, указывающей на удаляемую связь

**ВНИМАНИЕ!** Для поиска необходимо задать один односвязный фрагмент. Поиск по нескольким фрагментам одновременно не предусмотрен.

**Composition** – набор операций поиска по химическому составу вещества.

**Total Composition** – поиск соединений заданного химического состава. Необходимо ввести химическую формулу соединения в одном из трех описанных выше поддерживаемых форматов.

**Element** – операция поиска в базе данных по химическим элементам. Набор элементов, по которым проводится поиск, должен быть задан в строке **Elements**.

### Правила задания подстроки химических элементов

1. Возможно задание набора диапазонов номеров химических элементов или множества символов элементов.

2. Символы элементов должны разделяться пробелами или запятыми.

3. Если символ элемента состоит из двух букв, то вторая должна быть строчной.

4. Для некоторых групп элементов могут быть использованы специальные обозначения:

El	– все элементы Периодической системы;
Ep, n=1-8	– n-я главная подгруппа Периодической системы;
E9	– d-элементы;
Ln	– лантаноиды;
Ap	– актиноиды;
Me	– металлы;
Nm	– неметаллы (правее линии Цингера).

4. Возможен учет не всех элементов указанных подгрупп. Для этого элементы, которые учитывать не нужно, необходимо указать после знака «-». Например, запись El-H F означает, что во внимание принимаются все элементы, за исключением водорода и фтора.

Кроме того, возможно определение дополнительных свойств искомого атома в следующих строках поиска (см. также флаг *Statistics*):

**Ox. Degree** – набор диапазонов степеней окисления атомов, например: -1:1,2,4:6;

**Coord. Number** – набор диапазонов координационных чисел атомов. Координационные числа должны быть предварительно определены (обычно с помощью программы **AutoCN**, см. часть II);

**Environment** – состав координационной сферы атома, который может быть задан двумя способами:

1) задание точного валового состава окружения, например, окружение атома серы во фторосульфат-ионе: F1O3 или O3F1;

2) задание подстроки химических элементов, входящих в состав окружения без учета их количества (см. также флаг **Environment Type**).

**ВНИМАНИЕ!** Для анализа окружения атомов необходим предварительный расчет матрицы смежности структуры с помощью программы **AutoCN**.

**Site Symmetry** – симметрия положений атомов (позиций Уайкоффа) в кристаллической структуре. При задании этой подстроки поиска точечные группы позиций, в которых может находиться атом, должны быть заданы через запятую, без пробелов. Символы точечных групп указываются по Шенфлису в соответствии с табл. 2.

**Element Ratios** – операция поиска по типу стехиометрического состава (например, поиск всех соединений состава  $A_2X_3$ ). Для поиска необходимо задать строку, определяющую тип состава, по следующим правилам:

- пробелы в строке не допускаются;
- разные элементы обозначаются разными прописными латинскими буквами (любыми), например, A, B, F, X, Z;
- количество атомов элемента данного типа задается целым положительным числом, например, A2B7;
- если количество атомов элемента данного типа может быть любым, то оно обозначается строчной латинской буквой n. Например, запись A<sub>n</sub> означает, что будут найдены все соединения, в которых локализованы только атомы одного сорта, A2X<sub>n</sub> позволяет найти бинарные соединения, содержащие 2 атома одного элемента в расчете на любое количество атомов другого элемента, и т.д.

**No Coordinates** – операция поиска в базе данных соединений, данные по которым не содержат координат атомов.

**Statistics** – операция поиска в базе данных соединений, содержащих статистически разупорядоченные атомы. Для этих соединений в Карточке соединения или посредством команды **Auto Determine...** должен быть предварительно установлен флаг **Statistics**.

**Errors in Composition** – поиск соединений, в которых состав, определяемый химической формулой, не совпадает с составом, рассчитанным по координатам атомов. В строке **Elements** необходимо указать список элементов, для которых проводится поиск несоответствий.

**Isomers** – Операция поиска в базе данных соединений, схожих по стехиометрическому и химическому составу. Необходимым условием является подобие стехиометрии соединений (например KErS<sub>2</sub> и RbTbSe<sub>2</sub>). Будут найдены только те соединения, которые содержат атомы, указанные в строке **Atoms** и которые различаются максимум **Compare Limit** парами атомов (например, чтобы найти вышеприведенную пару соединений, нужно установить **Compare Limit** не менее 3). Если **Compare Limit**=0, будут найдены все изомеры данного состава. При ручном режиме поиска в поисковом окне соединений-изомеров возможны две дополнительные операции:

- закрытие окна приводит к автоматическому поиску следующей группы соединений-изомеров и так до тех пор, пока они не будут исчерпаны;
- нажатие клавиш **Ctrl-BackSpace** прерывает процесс поиска соединений-изомеров.

**Density** – операция поиска в базе данных по экспериментальному или теоретически рассчитанному значению плотности вещества. Значение плотности или диапазон значений должны быть заданы в  $\text{г/см}^3$ . Будут найдены все записи, для которых значение экспериментальной или теоретической плотности находится в заданном диапазоне.

**Symmetry** – набор операций поиска по свойствам симметрии кристаллической структуры.

**Cell Parameters** – операция поиска в базе данных по линейным (a,b,c) и угловым ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) параметрам элементарной ячейки, выраженным соответственно в Å и град., а также по ее объему ( $\text{Å}^3$ ). Для каждого параметра можно задать как одно значение, так и диапазон. Если параметр не задан, то считается, что его значение может быть любым. Установка опции **Permutations** позволяет учесть при поиске все возможные варианты перестановок параметров, возникающие при переименовании осей кристаллографической системы координат.

**Space Group** – операция поиска в базе данных по пространственной группе. Для поиска соединений с отсутствующей пространственной группой следует оставить строку ввода *пустой*. Если требуется найти соединения с некорректно заданной пространственной группой (например, параметры элементарной ячейки не соответствуют установке пространственной группы или символ группы указан неправильно), необходимо в строке ввода указать «?». Поиск будет производиться по всем возможным (в том числе и нестандартным) установкам заданной пространственной группы, если установлена опция **All Settings**.

**Crystal System** – операция поиска в базе данных по сингонии. Возможен выбор любого сочетания сингоний. При этом будут найдены все соединения, относящиеся к одной из указанных сингоний.

**Crystal Class** – операция поиска в базе данных по кристаллическому классу. Относительно правил записи символов кристаллических классов (используется символика Шенфлиса) см. табл. 2.

**Bravais Lattice** – операция поиска в базе данных по типу решетки Браве. Возможен выбор любого сочетания типов решеток.

**Topology** – набор операций поиска по особенностям топологии структуры кристалла. Перед проведением поиска необходим расчет топологии структур по программе **IsoTest**. Во всех случаях в строке **Atoms** должны быть указаны атомы, формирующие подрешетку.

**Sublattice** – поиск структур, содержащих хотя бы одну атомную подрешетку заданной топологии. Топология подрешетки задается составом дальних координационных сфер атомов (координационными последовательностями). Состав каждой сферы вводится в строке **Sublattice** целиком



числом через пробел, например: 14 50 110. Если строка задана пустой, это означает «любая подрешетка». Вместо координационной последовательности в строке **Sublattice** можно указать диапазон изменения  $G_3$  (например: 0.075:0.09). В этом случае будут найдены все подрешетки с равномерностью, отвечающей указанному диапазону.

**Close Packings** – поиск структур, содержащих мультирешетки химически односортовых атомов с топологией одной из плотнейших упаковок. В строке **GMax** можно задать максимально допустимое значение параметра  $G_3$  подрешетки. Если этот параметр опущен, то будут найдены все подрешетки с топологией плотнейших. По умолчанию это значение соответствует неискаженной плотнейшей упаковке. Установка флага **Related Pack** приведет к дополнительному поиску упаковок с топологией, близкой к плотнейшим. Для них числа координационной последовательности должны лежать в диапазоне от  $N_k=9.5k^2+2$  ( $k$  – четное) или  $N_k=9.5k^2+1.5$  ( $k$  – нечетное до  $N_k=11k^2+2$ ). Флаг **Most Uniform** позволяет найти только те соединения, в структуре которых плотнейшая подрешетка одновременно является самой равномерной (имеет минимальное значение  $G_3$ ). Для того, чтобы эти опции имели силу, не забудьте перед расчетом в программе **IsoTest** установить режим **Save G3**.

**Thinnest Covering** – поиск структур, содержащих мультирешетки химически односортовых атомов с топологией редчайшего покрытия (ОЦК-решетки).

**Topological Types** – поиск соединений, являющихся прародителями топологических типов. Необходим предварительный расчет в программе **IsoTest** и последующее построение индексного файла.

**Structure Types** – поиск соединений, являющихся прародителями структурных типов. Необходим предварительный расчет и построение индексного файла в программе **IsoTest**.

**Mark Aristotype** – пометка в окне базы данных прародителя структурного или топологического типа для текущего соединения или всех соединений этого типа, если текущее соединение является прародителем. Требуется предварительное построение индексного файла с использованием программы **IsoTest**.

**Acquisition Data** – набор операций поиска по признакам ввода информации в базу данных (референтный код, дата ввода, наличие ошибок и т.д.).

**Ref. Code** – операция поиска в базе данных по референтному коду или диапазону кодов.

**Date** – операция поиска в базе данных соединений по дате ввода информации в базу данных. Дата вводится в формате ДД-ММ-ГГ. Можно задать одну дату (в первой строке ввода) или диапазон дат.

**Errors** – операция поиска в базе данных соединений, информация по которым содержит ошибки и для них в Карточке соединения установлен флаг **Errors**.

**R-factor** – операция поиска в базе данных по значению R-фактора. Значение R-фактора может быть задано как в абсолютных единицах, так и в процентах (например, 0.029 или 2.9), в виде как одного значения, так и диапазона.

**No Adjacent Matrix, No Whole Topology, No Sublattice Topology** – операции поиска соединений, для которых не рассчитана соответственно матрица смежности, топология структуры или топология атомных подрешеток и нет записей в файлах \*.adm, \*.its или \*.itl.

**Duplicates** – операция поиска в базе данных соединений-дубликатов. Выявление дублированных определений кристаллических структур осуществляется путем сравнения сумм линейных параметров элементарных ячеек всех пар соединений в активной базе. По умолчанию возможными дубликатами являются соединения, разность указанных сумм для которых не превышает 1Å, причем линейные параметры должны быть попарно равны с точностью до десятых долей ангстрема, а угловые – с точностью до целых значений. Вы можете увеличить значение предела разности сумм линейных параметров.

Опция **Auto Delete Dups** позволяет провести автоматический поиск дубликатов в соответствии со следующими критериями:

- одинаковый химический состав;
- одинаковое количество атомов в элементарной ячейке;
- одинаковая пространственная симметрия,

и затем удалить их из БД. При этом из имеющихся дубликатов будет оставлен только один, обладающий следующими признаками:

- минимальное (но не нулевое) значение R-фактора, если все данные опубликованы после 1975 г., или достаточно поздний год опубликования (позднее 1975 г.), если остальные дубликаты опубликованы ранее 1975 г.;
- самый поздний год опубликования для дубликатов (позднее 1975 г.), если значения R-фактора сравниваемых дубликатов одинаковы.

При ручном режиме поиска в поисковом окне соединений-дубликатов возможны те же дополнительные операции, что и при поиске соединений-изомеров (фильтр **Isomers**).

**Find in** – установка флага поиска в базе данных без загрузки ее в оперативную память. Если флаг установлен, напротив этой команды стоит слово **Disk**, в противном случае – слово **Memory**.

**Results to** – установка флага **Results to Win** вывода найденных соединений в окно поисковой базы данных. Если флаг установлен, напротив этой команды стоит слово **Window**, в противном случае – слово **Select**.

**Type of search** – установка логического флага поиска. Текущее значение флага (**With** или **Without**) указано напротив этой команды.

**Search Range** – задание диапазона номеров записей в активной базе данных, по которым будет проведен поиск. Запись '123:' означает «поиск от соединения с номером 123 до конца базы данных. По умолчанию поиск проводится по всем записям.

### 3.2.4. Раздел Database

Этот раздел содержит общие операции с активной базой данных. Для выполнения ряда операций требуется указание вашего пользовательского кода. Этот код может являться любым набором символов (не более 10) и должен быть описан в файле *topos32.usr*. TOPOS 3.2 не предусматривает серьезной защиты баз данных от несанкционированного доступа, и указание вашего пользовательского кода имеет в большей степени информативный характер (в частности, при создании базы данных ваше имя будет записано в заголовке базы).

**New** – операция создания новой базы данных. При этом вызывается диалоговое окно просмотра имен баз данных. База данных в окне просмотра идентифицируется по файлу, содержащему общую кристаллографическую информацию. Этот файл имеет расширение '*cmp*'.

**Load** – операция загрузки базы данных. Можно загрузить не всю базу данных, а только ее часть, задав диапазон номеров записей в строке **Search Range**.

**Delete** – операция удаления базы данных с диска. Удаляются файлы, относящиеся к активной базе данных, а сама она выгружается из оперативной памяти.

**Undelete** – эта команда открывает окно, содержащее все соединения, удаленные в активной базе данных после последнего выполнения команды **Refresh** (окно типа 3). Удаленные записи могут быть восстановлены командой **(Un)Delete** из раздела меню **Compound**.

**Refresh** – операция очистки базы данных от удаленных соединений.

**ВНИМАНИЕ!** После очистки базы восстановление ранее удаленных соединений станет невозможным!

**Compare** – операция сравнения двух баз данных на наличие одинаковых соединений, причем одна из баз данных находится на диске. Сравнение проводится по формулам или референтным кодам соединений (опции **Formula** и **RefCode** окна диалога). Все найденные соединения выделяются в активной базе данных, а соответствующие соединения из базы данных на диске загружаются в поисковую базу данных. См. также команды Диспетчера Окон.

**Tile** – операция расположения всех окон на экране в виде «плитки».

**Cascade** – операция расположения всех окон на экране в виде «каскада».

**Window Manager** – операция вызова Диспетчера Окон. Диспетчер Окон содержит список всех открытых окон 1-7 типов. Он позволяет осуществлять следующие операции с окнами:

– активизация любого окна из списка (кнопка **Ok** или клавиша *Enter*);

– удаление окна из списка (кнопка **Delete** или клавиша *Del*);

– сравнение любого числа баз данных (кнопка **Compare**). Имена сравниваемых баз данных должны быть предварительно выделены в списке окон. Сравнение проводится по формулам или референтным кодам соединений;

– расположение окон «плиткой» или «каскадом» (кнопка **Tile** или **Cascade**, наименование кнопки зависит от текущего способа размещения окон).

**Information** – операция выдачи общей информации по базе данных. Информация включает имя ее создателя, дату ее создания, номер версии ее формата, флаг защиты от записи и строку комментария, которая может быть использована для его редактирования.

### 3.2.5. Раздел Programs

Из СУБД предусмотрен запуск расчетных программ. Все прикладные программы используют кристаллографические данные по активному соединению (если не используется опция автоматического расчета по

группе выделенных соединений), содержащемуся в активной базе данных. Таким образом, пользователь освобожден от необходимости ввода данных с клавиатуры при каждом повторном расчете.

**Dirichlet** – операция запуска программы **Dirichlet**.

**ADS** – операция запуска программы **ADS**.

**DiAn** – операция запуска программы **DiAn**.

**IsoCryst** – операция запуска программы **IsoCryst**.

**AutoCN** – операция запуска программы **AutoCN**.

**IsoTest** – операция запуска программы **IsoTest**.

В начале работы каждая программа загружает собственное рабочее окно и собственное меню. В рабочее окно выводятся результаты расчетов. Меню любой прикладной программы имеет стандартную структуру и включает следующие разделы:

**Options** – набор параметров, индивидуальный для каждой прикладной программы. Подробно этот раздел меню рассматривается в разделах, посвященных конкретным прикладным программам.

**Data** – команды сохранения или распечатки результатов расчета:

**Save** – команда сохранения на диске результатов расчета. Вы можете сами выбрать расположение и имя файла, в котором будут сохранены данные. Возможна дозапись в уже имеющийся файл.

**Print** – команда распечатки результатов расчета. Возможна уплотненная печать при установке соответствующего флага в конфигурации **TOPOS**.

**Run** – запуск программы на выполнение.

**Look** – просмотр промежуточных результатов расчета в процессе выполнения программы.

**Quit** – выход из программы и уничтожение результатов расчета, содержащихся в оперативной памяти.

В процессе расчета вы всегда можете прервать вычисления, нажав клавишу **Esc** или дважды щелкнув клавишей мыши в любом месте экрана.

Во всех программах, кроме **IsoCryst**, возможен режим автоматического расчета, если установлена соответствующая опция и в окне активной базы данных выделена группа соединений. При расчетах прикладные программы создают файлы со следующими расширениями:

Программа	Расчет одного соединения	Автоматический расчет
<b>Dirichlet</b>	*.dir	*.bin
<b>ADS</b>	*.ado	*.bin
<b>DiAn</b>	*.dia	*.dis, *.ang
<b>IsoCryst</b>	*.iso	нет
<b>AutoCN</b>	*.acn	*.acn
<b>IsoTest</b>	*.its, *.itl, *.it# (#=1-2)	*.its, *.itl, *.it# (#=1-2), *.med

### 3.2.6. Раздел Results

Этот раздел содержит команды по работе с результатами автоматического расчета прикладных программ. Для их выполнения необходимо наличие файла, содержащего результаты расчетов. В каждой из указанных ниже операций предварительно выдается запрос имени этого файла.

**Dirichlet** – операции по обработке результатов автоматического расчета по программе **Dirichlet** (см. также описание программы **Dirichlet**).

**Errors** – пометка в списке активной базы данных тех соединений, для которых по тем или иным причинам оказалось невозможным построение ПВД.

**Auto Determine CN** – пометка соединений, характеризующихся заданным типом атомного окружения и автоматический расчет КЧ центральных атомов, заданных при расчете ПВД. После задания имени файла, содержащего результаты автоматического расчета, появляется диалоговое окно, в котором необходимо определить следующие параметры:

**Atoms** – строка имен атомов, связи с которыми необходимо рассматривать при расчете КЧ. Должна соответствовать правилам задания подстроки химических элементов;

**Min. Solid Angle** – значение телесного угла грани ПВД (в процентах от общего телесного угла  $4\pi$  стерadian), ниже которого контакт, соответствующий этому углу, не считается химической связью и не учитывается при расчете КЧ. Если среди атомов, формирующих грань в ПВД и не содержащихся в списке **Atoms**, есть атом, телесный угол грани которого превышает это значение, то КЧ для центрального атома полагается равным 0;

**Solid Angle for CN** – значение телесного угла грани ПВД (в процентах от общего телесного угла  $4\pi$  стерadian), выше которого контакт, соответствующий этому углу, считается химической связью и учитывается при расчете КЧ;

**Take indirect** – при расчете КЧ принимать во внимание контакты с непрямыми соседями;

**Take the same atom** – при расчете КЧ принимать во внимание контакты с атомами того же химического сорта, что и центральный атом.

**All Data** – пометка всех соединений, для которых были рассчитаны ПВД.

**Type of Polyhedron** – пометка соединений, характеризующихся заданным топологическим типом ПВД. После задания имени файла, содержащего результаты автоматического расчета, появляется диалоговое окно, в котором необходимо определить следующие параметры:

**Number of Faces** – число граней ( $n$ ) ПВД;

**Number of Vertices** – число вершин ( $m$ ) ПВД;

**Order Number** – порядковый номер топологического типа ГВД с заданными  $n$  и  $m$  в библиотеке комбинаторно-топологических типов.

**DiAn** – операции по обработке результатов автоматического расчета по программе **DiAn** (см. также описание программы **DiAn**).

**Distances** – пометка соединений, содержащих межатомные расстояния в заданном диапазоне. Необходимо наличие файла \*.dis. После задания имени файла появляется диалоговое окно, в котором необходимо определить следующие параметры:

**Min. Limit** – левая граница диапазона межатомных расстояний, в пределах которого будет производиться поиск соединений;

**Max. Limit** – правая граница диапазона межатомных расстояний, в пределах которого будет производиться поиск соединений;

**In Range** – учитывать только те соединения, в структуре которых имеются межатомные расстояния, попадающие в указанный диапазон;

**Not in Range** – учитывать только те соединения, в структуре которых отсутствуют межатомные расстояния, попадающие в указанный диапазон.

**Angles** – пометка соединений, содержащих валентные углы в заданном диапазоне. Необходимо наличие файла \*.ang. После задания имени файла появляется диалоговое окно, параметры в котором аналогичны указанным в разделе **Distances**.

**IsoTest** – операции по обработке результатов автоматического расчета по программе **IsoTest**. В процессе выполнения каждой операции необходимо указать список атомов, подрешетки с участием которых будут анализироваться, а также имя и тип файла (\*.its или \*.itl), из которого будет взята информация по топологии структуры.

**Process** – обработка результатов расчета. Окно диалога этой операции включает в себя следующие опции:

**Sublattices Statistic** – выдавать статистику по атомным подрешеткам в файл \*.itl;

**Group in Types** – группировать соединения по топологическим типам. При этом вариант представления соединения, уже встретившийся в одном из топологических типов, не может образовать своего топологического типа. В файле \*.it2 выдается общее число топологических типов и статистика по наиболее часто встречающимся типам;

**SubUnits** – обработка результатов расчета топологии с учетом только монопредставлений структуры (см. 2-ю часть пособия), включающих (в качестве центральных или удаленных) все атомы структуры (или подрешетки, для которой проводился расчет). Используется, в первую очередь, для анализа каркасов в структуре соединений со сложной топологией;

**Build Index** – построение индексного файла, содержащего информацию о прародителях и всех представителях каждого топологического типа. Этот файл затем может быть использован при поиске в фильтре **Topological Types**;

**Strict Comparing** – указывает на необходимость учета «раскраски» решеточных графов при сравнении их топологии. Например, структуры  $\text{BeSO}_4$  и  $\text{SiO}_2$  (кристобалит) топологически подобны, только в случае отождествления атомов Be и S;

**Whole structure** – расчет по данным файла *\*.its*;

**Sublattices** – расчет по данным файла *\*.itl*;

**Number of Types** – максимальное число наиболее часто встречающихся топологических типов, которые будут включены в итоговую таблицу статистического распределения соединений по топологическим типам;

**Max. Num. Sph.** – ограничение числа координационных сфер, по которым проводится сравнение топологии;

**FileName** – имя файла для выдачи результатов анализа на диск в виде файлов *\*.it1* или *\*.it2*.

**Normal DataBase** – вариант анализа, при котором вся база анализируется за один цикл. Применяется для небольших баз (до нескольких тысяч соединений), данные по топологии для которых могут быть целиком загружены в оперативную память.

**Huge DataBase** – анализ может проводиться в несколько циклов, каждый из которых включает следующие этапы:

1) данные считываются, пока объем свободной оперативной памяти не станет меньше 5 Мб;

2) проводится сравнение топологии внутри считанной группы соединений и выявляются топологические типы;

3) в оставшейся части базы данных проводится поиск соединений, принадлежащих найденным топологическим типам. Затем происходит повторение цикла для следующей порции соединений, не попавших ни в один из найденных ранее топологических типов.

В этом режиме индексный файл формируется автоматически. Кроме того создается вспомогательный файл *\*.med*, позволяющий продолжить прерванный анализ, начиная с точки прерывания. По окончании анализа этот файл уничтожается.

**Find Results** – поиск соединений в базе данных, данные по топологии которых имеются в указанном вами файле *\*.its* или *\*.itl*. При необходимости укажите явно расширение файла. Найденные соединения будут выделены в окне базы. Проведя инверсию выделения, можно осуществить расчет для остальных соединений.



### 3.2.7. Раздел Help

Этот раздел содержит команды вызова содержания некоторых важных частей контекстной помощи системы TOPOS 3.2.

**Help Content** – вызов содержания некоторых важных частей контекстной помощи системы TOPOS 3.2.

**TOPOS Parts** – вызов справки по основным составляющим системы TOPOS 3.2.

**General Concepts** – вызов справки по основным понятиям, используемым в системе TOPOS 3.2.

**Hot Keys** – вызов списка «горячих клавиш» системы TOPOS 3.2.

**What's new?** – информация о последних модификациях программы.

**Publications** – список избранных публикаций, в которых был использован TOPOS.

**About...** – краткая информация о программе и ее авторах.

#### Библиографический список

1. Блатов В.А., Шевченко А.П., Серёжкин В.Н. // Коорд. химия. 1999. Т.25. № 7. С.483-497.
2. Узлс А. Структурная неорганическая химия: В 3 томах. М.: Мир, 1987.
3. Современная кристаллография: В 4 томах / Под ред. Вайнштейна Б.К. М.: Наука, 1979.
4. Серёжкин В.Н., Серёжкина Л.Б. Точечные группы симметрии. Куйбышев: Изд-во КуГУ, 1990.
5. Серёжкин В.Н. Пространственные группы симметрии. Самара: СамГУ, 1992.

## 4. Лабораторный практикум с использованием комплекса структурно-топологических программ TOPOS.

### Часть I. Работа с СУБД TOPOS 3.2

Комплекс структурно-топологических программ TOPOS 3.2 является мощным инструментом для комплексного кристаллохимического анализа как отдельных веществ, так и целых классов соединений. Документация и контекстная справочная система комплекса полностью охватывают все его возможности. Вместе с тем, практическое овладение заложенными в нем аналитическими средствами требует освоения приемов решения ряда стандартных кристаллохимических задач. Предлагаемый практикум преследует своей целью выработку навыков работы со всеми входящими в комплекс составляющими, включая СУБД и прикладные программы, и ориентирован на студентов и других пользователей, изучающих или изучивших университетский курс «Кристаллохимия». Предлагаемая ниже первая часть практикума ориентирована на освоение работы с кристаллоструктурными базами данных.

Все лабораторные работы взаимосвязаны и должны выполняться в указанной последовательности. Для работы, помимо комплекса TOPOS, необходима демонстрационная база данных (БД) с именем DEMO. Все файлы демонстрационного пакета должны быть скопированы в один каталог. Основной исполняемый модуль – *topos32.exe*. При выполнении некоторых операций с БД требуется ввести пользовательский код, содержащийся в текстовом файле *topos32.usr*. По умолчанию этот файл содержит имя "User" и код: 1. Редактировать этот файл не рекомендуется.

В начале каждой работы указан класс кристаллохимических задач, на решение которых направлены рассматриваемые в работе возможности комплекса, программные средства комплекса, которые следует использовать, а также дано описание конкретного примера кристаллохимической задачи, которая решается в данной работе. Последовательность действий, которые необходимо выполнить, описывается в разделе «Алгоритм». Для самоконтроля используйте данные из раздела КОНТРОЛЬ, если таковой имеется в соответствующем пункте алгоритма. В процессе выполнения действий при необходимости используйте контекстную справочную систему комплекса.

**ВНИМАНИЕ!** Вы работаете с демонстрационной версией комплекса программ TOPOS. Любые операции редактирования БД DEMO запрещены. Все прикладные программы работают только с данными из БД DEMO. Расчет для соединений из других БД, создаваемых в процессе практикума, запрещен.

## 4.1. Первичная фильтрация данных в СУБД

**Задача:** создание базы данных (БД) по требуемому классу соединений для дальнейшего проведения комплексного кристаллохимического анализа.

**Средства:** система фильтрации записей и создания баз данных СУБД.

**Пример:** формирование БД по соединениям шестивалентного урана, не содержащей ошибок в исходной информации, структур с статистически разупорядоченными атомами, не полностью расцифрованных структур, старых (до 1950 г. включительно) работ, дублированных структурных определений.

### **Алгоритм:**

1. Выбор соединений нужного класса из большой БД. Как правило, предварительная загрузка большой БД в оперативную память не требуется. Поэтому сразу используют средства фильтрации при флаге **Find In (Filter)**, установленном в режим *Disk* (поиск в незагруженной БД). **Команда** *Element, Ctrl-E (Filter/Composition)*. Поля окна диалога: **Element:** 'U'; **Ox. Degree:** '6'. После нажатия кнопки **Ok** в окне выбора БД необходимо указать БД для поиска. В данном случае следует выбрать БД **DEMO. КОНТРОЛЬ:** найдено 24 соединения.
2. Отсев соединений без координат, со статистически разупорядоченными атомами и с ошибками в исходной информации. Дальнейшая фильтрация осуществляется в промежуточной «поисковой» БД. Необходимо установить флаги поиска **Find In: Memory; Type of Search (Filter): Without**. **Команды** *No Coordinates, Ctrl-N; Statistics, Ctrl-S (Filter/Composition)* и *Errors (Filter/Acquisition Data)*. **КОНТРОЛЬ:** найдено 16 соединений.
3. Отсев старых работ. **Команда** *Year (Filter/Bibliography)*. Поле окна диалога **Year:** 10:50. **КОНТРОЛЬ:** найдено 14 соединений.
4. Отсев структур с неизвестной или неопределенной пространственной группой. **Команда** *Space Group (Filter/Symmetry)*. Поле окна диалога **Sp. Group** должно быть пусто. **КОНТРОЛЬ:** найдено 14 соединений.
5. Отсев неточно определенных структур ( $R_f \geq 10\%$ ). **Команда** *R-factor, Ctrl-R (Filter/Acquisition Data)*. Поле окна диалога **R-factor:** 0.1:0.9. Кроме того можно отсеять соединения с неизвестным значением  $R_f$  (поле окна диалога: **R-factor:** 0). **КОНТРОЛЬ:** найдено 12 соединений.
6. Копирование оставшихся соединений в новую БД. **Команды:** Выделение всех записей в активной БД (*Grey +*); *Copy, F3 (Compound)*. В окне выбора БД нужно указать имя новой БД, например: 'URAN' (расширение указывать необязательно). Для создания БД необходимо указать пользовательский код, содержащийся в файле *TOPOS32.usr*.
7. Закройте окно поисковой БД командой *Alt-F3* или с помощью мыши.

8. Загрузка созданной БД. **Команда** *Load, F3 (DataBase)*.
9. Поиск и удаление дублированных результатов структурных исследований. **Команда** *Duplicates, Ctrl-D (Filter/Acquisition Data)*. Поля окна диалога **Compare Limit**: '1'; **Auto Delete Dups**: [ ]. В окне базы поиска необходимо пометить записи-дубликаты, для которых одинаковы число базисных атомов (A); пространственная группа и химический состав. Следует оставить только одну из них, с наименьшим R-фактором (R) и более поздним годом издания (Y). **Команды**: пометка отдельной записи (*Insert*); (*Un*)*Delete, F8 (Compound)*; закрытие окна базы поиска (*Esc*). Процедура повторяется, пока все дубликаты не будут удалены. Принудительный выход из процедуры *Ctrl-BackSpace*.

**Контрольное задание**: повторите всю процедуру для поиска всех соединений четырехвалентного урана в БД DEMO. Сохраните найденные соединения в БД URAN4.

#### 4.2. Стандартные операции СУБД

**Задача**: стандартные операции работы с БД и записями в БД.

**Средства**: команды работы с БД и записями в БД из разделов меню **Compound** и **DataBase**.

**Пример**: создание новой БД и выполнение операций копирования, перемещения, удаления, восстановления записей в БД.

**Алгоритм**:

1. Создайте новую БД с именем ПРОБА, используя команду *New, Alt-N (DataBase)*.
2. Расположите окна баз URAN и ПРОБА «плиткой» (команда *Tile (DataBase)*).
3. Упорядочите записи в базе URAN по алфавиту (*Ctrl-Alt-Space*), выделите первые 5 записей (*Insert*) и щелкните *правой* кнопкой мыши в любом месте окна базы ПРОБА при нажатой клавише *Ctrl*. В результате выделенные записи будут перемещены в базу ПРОБА. **КОНТРОЛЬ**: последняя запись в списке –  $3Cs*UO2*5NCS$
4. Выделите все записи в базе ПРОБА (*Grey +*) и скопируйте их в БД URAN (щелчок *правой* кнопкой мыши в окне БД URAN).
5. Удалите БД ПРОБА (команда *Delete (DataBase)*). Для этого должно быть активно окно удаляемой БД.
6. Упорядочите записи в базе URAN по позиции в БД (*Ctrl-Alt-Space*) и восстановите ранее перемещенные записи (команда *Undelete, Ctrl-F8 (DataBase)*), пометка удаленных записей и команда (*Un*)*delete, F8 (Compound)*. Закройте окно с удаленными записями (*Alt-F3*). **КОНТРОЛЬ**: пятая снизу запись –  $C10H10N2*2UO2*2OH*4NO3*H2O$

- Удалите ранее скопированные записи (они находятся в конце списка, упорядоченного по положению записей в БД), предварительно их помечив. Команда *(Un)delete, F8 (Compound)*.
  - Произведите очистку БД URAN от удаленных записей (команда *Refresh (Compound)*). Убедитесь, что удаленных записей в БД нет (окно удаленных записей должно быть пустым).
  - Удалите БД URAN.
- Контрольное задание:** проделайте те же операции с БД URAN4.

### 4.3. Ввод и исправление информации по соединению

**Задача:** создание новых и редактирование старых записей в БД.

**Средства:** карточка редактирования соединения.

**Пример:** ввод данных по структуре NaCl и последующее изменение введенной информации для структуры CsCl. Исходные данные:

Характеристика	NaCl	CsCl
Пр. гр.	Fm3m	Fm3m
Параметр <i>a</i> элементарной ячейки, Å	5.629	4.110
Координаты базисных атомов (x,y,z)	Na: (0,0,0) Cl: (0.5,0.5,0.5)	Cs: (0,0,0) Cl: (0.5,0.5,0.5)
Источник	Г.Б.Бокий. Кристаллохимия. 1954	

**Алгоритм:** Откройте БД DEMO, вызовите карточку соединения по команде *Add, F7 (Compound)*. Заполните поля карточки (*Formula, Space Group, A, Authors, Journal, Year, Nam, X, Y, Z*) в соответствии с приведенной в таблице информацией по структуре NaCl. Внимательно прочитайте правила ввода символа пространственной группы, приведенные в справочной системе. В данном случае символ следует вводить с использованием пробелов в виде 'F m 3 m'. Обратите внимание, что после ввода символа пространственной группы в данном случае требуется ввести значение только одного параметра элементарной ячейки. Остальные параметры СУБД установит автоматически. Для записи имени автора закройте окно *Authors* и используйте строку ввода. Атомные параметры вносятся в список из полей ввода после нажатия комбинации клавиш *Shift-Ins*. По окончании ввода информации определите состав элементарной ячейки по команде *Ctrl-S*. **КОНТРОЛЬ:** Cell Volume=178.36 Å<sup>3</sup>; Wyckoff: 4, Oh

Внесите информацию в БД, нажав кнопку **Ok**. **ВНИМАНИЕ!** Так как в демонстрационной версии TOPOS изменение БД запрещено, введенная информация внесена не будет. Далее воспользуйтесь уже готовой записью, содержащей информацию по хлориду натрия. Для ее поиска упорядочите список соединений по имени (*Ctrl-Alt-Space*) и наберите на клавиатуре искомое имя 'NaCl'.

Затем измените информацию по этому соединению. Для этого используем команду *Edit, F4 (Compound)*. В появившейся карточке соединения исправьте содержимое полей в соответствии с данными для структуры CsCl. Для внесения исправлений в список атомов используйте команду *Ctrl-Ins*. По указанным выше причинам реальной записи измененной информации не произойдет.

**Контрольное задание:** создайте новую БД с именем TEST и введите в нее следующую информацию по ангидриту ( $\text{CaSO}_4$ ):

Пр. гр.	P6 <sub>2</sub> 22
Параметры элементарной ячейки, Å	$a=6.990$ ; $c=6.340$
Координаты (x,y,z) и степени окисления базисных атомов	Ca(+2) (0.5,0,0) O(-2) (0.445,0.145,0.362) S(+6) (0.5,0,0.5)
Источник	Floerke O. W., Neues Jahrbuch fuer Mineralogie. Abhandlungen. 1952, V.84. P.189-240.

#### 4.4. Фильтрация соединений по молекулярному фрагменту

**Задача:** поиск соединений, содержащих заданный молекулярный фрагмент.

**Средства:** средства фильтрации СУБД.

**Пример:** поиск в БД DEMO соединений, содержащих цикл из шести атомов углерода.

**Алгоритм:**

1. Убедитесь, что флаг **Type of Search (Filter)** установлен в положение *With*.
2. Находясь в окне БД DEMO, вызовите фильтр *Molecule, Ctrl-M (Filter/Fragment)*.
3. Используя команду *Сорт атома (Symbols)*, введите символ атома, а также (команда *КЧ атома (CN set)*) его допустимые координационные числа (в данном случае набор координационных чисел следующий: 2:4). Эти параметры будут по умолчанию приняты для каждого изображаемого атома.
4. Используя мышь, в графическом окне изобразите кольцо из 6 атомов углерода.
5. Выполните команду *Продолжение (Continue)*. **КОНТРОЛЬ:** найдено 15 соединений.
6. Закройте поисковую БД.

**Контрольное задание:** проведите поиск соединений, содержащих циклопентаденильный фрагмент с любыми заместителями.

## Список «горячих клавиш» системы TOPOS 3.2

- F1* – контекстная помощь;
- F3* – загрузить базу данных;
- F4* – просмотр и редактирование данных по активному соединению;
- F5* – копирование данных по соединениям в базу данных на диске;
- F6* – перемещение данных по соединениям в базу данных на диске;
- F7* – ввод нового соединения;
- F8* – удаление активного соединения;
- F9* – просмотр и редактирование данных по активному соединению;
- F10* – вход в верхнее меню;

*Ctrl-F1* – информация по содержанию контекстной помощи системы TOPOS;

*Ctrl-F5* – перемещение окна (при помощи стрелок управления курсором) или изменение его размеров (при нажатой клавише *Shift*); *Enter* – фиксация нового положения окна;

*Ctrl-F8* – вывод списка удаленных соединений;

*Ctrl-F9* – печать текущего списка;

*Ctrl-Space* – инверсия текущего упорядочения в списке;

*Ctrl-A* – поиск по автору оригинальной работы;

*Ctrl-C* – сравнение баз данных по формулам соединений;

*Ctrl-D* – поиск соединений-дублей в активной базе данных;

*Ctrl-E* – поиск по химическим элементам;

*Ctrl-F* – поиск по формуле соединения;

*Ctrl-G* – поиск соединения по его кодовому номеру;

*Ctrl-J* – поиск по журналу;

*Ctrl-M* – поиск по молекулярному фрагменту;

*Ctrl-N* – поиск соединений, в данных для которых отсутствуют координаты атомов;

*Ctrl-R* – поиск по величине R-фактора;

*Shift-F1* – информация об активной базе данных;

*Shift-F5* – масштабирование окна;

*Shift-F9* – печать данных по соединению;

*Alt-(номер окна)* – переход в окно с заданным номером;

*Alt-0* – вызов списка окон;

*Alt-(Ctrl)-Space* – упорядочение списка по названию или позиции. Используйте тройную комбинацию в среде Windows;

- Alt-N* – создание новой базы данных;
- Alt-T* – пометка прародителя структурного или топологического типа для активного соединения или всех соединений этого типа, если активное соединение является прародителем;
- Alt-V* – просмотр и редактирование текстового файла размером не более 64 Кбайт;
- Alt-F1* – переход на шаг назад в цепочке гипертекстовых ссылок в системе **Help**;
- Alt-F9* – вывод текущего списка или данных по соединению на диск.



# СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	3
<b>1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЛЕКСА TOROS</b> .....	6
<b>2. НАЗНАЧЕНИЕ КОМПЛЕКСА ПРОГРАММ</b> .....	7
<b>3. ОПИСАНИЕ СУБД ИНТЕГРИРОВАННОЙ ИНТЕРАКТИВНОЙ СРЕДЫ ПРОГРАММЫ TOROS</b> .....	8
3.1. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ.....	8
3.1.1. <i>Запуск модулей</i> .....	8
3.1.2. <i>Работа с мышью и клавиатурой</i> .....	8
3.1.3. <i>Работа с окнами</i> .....	9
3.1.4. <i>Работа со списками</i> .....	11
3.1.5. <i>Использование контекстной справки</i> .....	13
3.1.6. <i>Работа с меню и командными кнопками</i> .....	13
3.1.7. <i>Работа с редактором строки</i> .....	14
3.1.8. <i>Вывод информации на принтер</i> .....	15
3.1.9. <i>Работа в диалоговом окне загрузки файлов</i> .....	15
3.2. МЕНЮ СУБД.....	15
3.2.1. <i>Раздел System</i> .....	15
3.2.2. <i>Раздел Compound</i> .....	19
3.2.3. <i>Раздел Filter</i> .....	33
3.2.4. <i>Раздел Database</i> .....	43
3.2.5. <i>Раздел Programs</i> .....	44
3.2.6. <i>Раздел Results</i> .....	46
3.2.7. <i>Раздел Help</i> .....	49
<b>4. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСА СТРУКТУРНО-ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ПРОГРАММ TOROS. ЧАСТЬ I. РАБОТА С СУБД TOROS 3.2</b> .....	50
4.1. <i>Первичная фильтрация данных в СУБД</i> .....	51
4.2. <i>Стандартные операции СУБД</i> .....	52
4.3. <i>Ввод и исправление информации по соединению</i> .....	53
4.4. <i>Фильтрация соединений по молекулярному фрагменту</i> .....	54
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ</b> .....	55