Graphbasierte Erzeugung von Modellen für Kristallstrukturen

Hans–Joachim Klein

Institut für Informatik und Praktische Mathematik, Universität Kiel, 24098 Kiel

1 Einleitung

Das Interesse an Verfahren zur Vorhersage anorganischer Kristallstrukturen hat in den letzten Jahren stark zugenommen. Dabei sind unterschiedliche Ansätze verfolgt worden. Pannetier u.a. (1990) gehen den Weg, mögliche Strukturen aus dem Wissen über ihre chemische Zusammensetzung zu bestimmen. Dazu werden allerdings Vorgaben über Elementarzellen benötigt, und zwar Achslängen und Winkel. Es wird angenommen, daß diese Zellparameter experimentell bestimmt sind. Die Atomlagen in einer soweit gegebenen Zelle werden dann mit Hilfe des simulated annealing Verfahrens (Kirkpatrick, Gelatt und Vecchi (1983)) berechnet. In die Kostenfunktion geht dabei das Pauling'sche Valenzprinzip ein. Durch die Annahme, daß Zelldaten bekannt sein müssen, bezüglich der die Atome zu plazieren sind, wird dieser Ansatz dem von Maddox (1988) formulierten Anspruch, Strukturen allein aus Kenntnis ihrer chemischen Zusammensetzung vorherzusagen, nicht gerecht. Dies gilt auch für die Methode von Brown (1988), bei der mit den gleichen Annahmen aber anderen Verfahren zur Berechnung von Atomlagen gearbeitet wird.

O'Keeffe und Brese (1992) und O'Keeffe (1992) schlagen einen anderen Weg zur Vorhersage von Kristallstrukturen vor. Grundlage bildet bei ihnen eine Beschreibung von Strukturen auf dem Niveau von Netzen (Wells (1977)). Es werden uninodale, dreidimensionale, vierfach verknüpfte Netze generiert, indem für einzelne Raumgruppen ein Punkt in kleinen Schritten durch eine asymmetrische Einheit bewegt und der jeweils zugehörige Inhalt der Elementarzelle durch Anwendung der Symmetrieoperationen der Raumgruppe berechnet wird. Die vier nächsten Nachbarn des Punktes bestimmen dann die Topologie eines Netzes. Für die Elementarzellen werden zur Berechnung verschiedene Kombinationen von Achsenverhältnissen betrachtet (z.B. 10^6 solcher Kombinationen für jede orthorhombische Raumgruppe; trikline und monokline Raumgruppen werden nicht betrachtet). In das Aufzählungsverfahren sind Selektionskriterien eingebaut, die dazu führen können, daß auch interessante Netze übergangen werden. Es handelt sich um ein empirisches Verfahren mit hohem Rechenaufwand, das keine Vollständigkeit gewährleistet und dessen Verallgemeinerung auf mehr als einen Knoten in der asymmetrischen Einheit wegen der Effizienzprobleme problematisch erscheint.

Speziell für Zeolithe werden in Akporiaye und Price (1989) sowie Wood und Price (1992) die Ansätze von Bennett und Smith (1985) und Hawthorne und Smith (1986) zur Ableitung von Strukturen aus dreifach verknüpften Netzen aufgegriffen und zur Aufzählung von Netzen für die Beschreibung von Zeolith–Gerüsten erweitert. Bei diesen Verfahren wird von zweidimensionalen, dreifach verknüpften Netzen ausgegangen. Dreidimensionale Netze werden mit Hilfe einer festen Menge von Operationen erzeugt. Da nicht bewiesen werden kann, daß mit diesen Operationen alle dreidimensionalen Netze aus den vorgegebenen zweidimensionalen Netzen erzeugt werden können, führt auch diese Methode nicht zu einem vollständigen Aufzählungsverfahren. Sie ist in ihrer Anwendbarkeit auch auf Zeolithe beschränkt, da Aufbauregeln für Zeolithe die Auswahl der zweidimensionalen Netze und die Konstruktionsregeln beim Übergang zu dreidimensionalen Strukturen bestimmen.

Wir wollen hier ein Verfahren zur Erzeugung von Modellen für Kristallstrukturen vorstellen, das auf der endlichen Darstellbarkeit von Kristallstrukturen mit Hilfe von Graphen beruht. Dabei beschränken wir uns auf Tetraedernetze als „Zielklasse“. Das Verfahren ist aber auch für andere Kristallklassen anwendbar.

Die Grundidee der Vorgehensweise besteht darin, eine redundanzfreie Form der Repräsentation von Kristallgraphen als Grundlage für ein Aufzählungsverfahren von Graphen herzunehmen. Die Aufzählung erfolgt raumgruppenbezogen unter Vorgabe einer Mindest– und einer Höchstanzahl von Tetraedern in der asymmetrischen Einheit und einem Bereich, in dem sich der Verknüpfungsgrad der Tetraeder bewegen darf. Aus dieser graphbasierten Vorgehensweise ergeben sich zwei wesentliche Vorteile gegenüber den oben angesprochenen Verfahren: Für eine vorgegebene Anzahl von Tetraedern in der Elementarzelle und erlaubte Verknüpfungsgrade werden auf topologischem Niveau alle Netze erzeugt, die unter den getroffenen Annahmen möglich sind; die Erzeugung kann zielgerichtet erfolgen, indem topologische Eigenschaften beim Erzeugen überprüft und somit nur Graphen mit den gewünschten Eigenschaften erzeugt werden. Für erzeugte Graphen ist festzustellen, ob sie gemäß vorgegebenen Größen wie Abständen und Winkeln im dreidimensionalen Euklidischen Raum einbettbar sind. Für einbettbare Graphen sind dann die Parameter der Elementarzelle und die Positionen der Atome zu bestimmen.

Im folgenden Abschnitt geben wir zunächst eine Graphform an, die es erlaubt, Kristallgraphen unter Berücksichtigung aller Symmetrien redundanzfrei zu repräsentieren. Anschließend stellen wir das Aufzählungsverfahren für diese redundanzfreien Graphen vor und diskutieren Probleme im Zusammenhang mit dem Test auf Isomorphie. Im letzten Abschnitt zeigen wir einen Weg zum Einbetten von Graphen.

2 Symmetriemarkierte Graphen

Im folgenden greifen wir auf einige der in Klein (1996) verwendeten Begriffe und Schreibweisen zurück. Zu weiterer Literatur siehe ebenfalls dort.

Dl–Graphen (indizierte Quotientengraphen, convoluted graphs) sind für die meisten Strukturen redundant in der Darstellung, da sie nur Translationssymmetrien aber keine anderen Symmetrien berücksichtigen. Entsprechend der Angabe von Kristallstrukturdaten, bei der meist nur nicht symmetrieäquivalente Atomlagen notiert werden, ist bei Vorgabe einer Raumgruppe zu jedem Kristallgraphen eine Graphdarstellung möglich, in der alle Symmetrien zur Reduzierung des Graphen genutzt werden. Zu solchen Darstellungen gelangt man, indem man zunächst zum dl–Graphen übergeht und dann durch weitere „Faltung“ gemäß der vorgegebenen Symmetrien einen Graphen erhält, in dem zu jeder Klasse symmetrieäquivalenter Knoten genau ein Knoten als Repräsentant vorhanden ist.

Als Voraussetzung für dieses Vorgehen ist zu jedem Kristallgraphen neben der Angabe der Raumgruppe die feste Wahl einer asymmetrischen Einheit notwendig. Welche Knoten des Graphen zur gewählten asymmetrischen Einheit gehören, ergibt sich über die Funktion pos.

Definition: Sei G_{dl} der dl–Graph zu einem Kristallgraphen G, und sei A_s eine beliebige, aber feste asymmetrische Einheit zu G. Der symmetriemarkierte Graph G_{sl} von G bezüglich A_s (sl–graph zu G) ist ein endlicher, gerichteter und markierter Graph mit einer Menge V_{as} von

Knoten, einer Menge E_{as} von Kanten, die mit Symmetrieoperationen beschriftet sind, und einer Funktion $pos|V_{as} \to \mathbb{R}^3$. Er leitet sich aus G_{dl} wie folgt ab:
V_{as} enthält für jeden Knoten v von G_{dl} genau einen Knoten v_{as} mit: $pos(v_{as}) \in A_s$ und $pos(v)$ kann aus $pos(v_{as})$ durch Anwendung einer Symmetrieoperation der Raumgruppe von G erhalten werden. V_{as} enthält keine anderen Knoten.
Zwei Knoten v_1, $v_2 \in V_{as}$ sind über eine Kante mit Startknoten v_1, Zielknoten v_2 und Symmetrieoperation σ als Beschriftung verbunden genau dann, wenn es eine Kante e in G_{dl} gibt, so daß folgendes gilt:
$\alpha(e) = \tilde{v}_1$, $\omega(e) = \tilde{v}_2$ und es gibt Symmetrieoperationen $\tilde{\sigma}_1$, $\tilde{\sigma}_2$ in der Raumgruppe von G mit: $pos(\tilde{v}_1) = \tilde{\sigma}_1(pos(v_1))$, $pos(\tilde{v}_2) = \tilde{\sigma}_2(pos(v_2))$ und $\sigma = \tilde{\sigma}_1^{-1} \circ \delta(e) \circ \tilde{\sigma}_2$.
Dabei ist $\circ$ die Hintereinanderausführung von Operationen.
Von einem Paar komplementärer Kanten muß immer nur eine Kante berücksichtigt werden.

Die folgende Abbildung zeigt den dl–Graphen zu einer Tetraederschicht in Semenovit und den sl–Graphen, der sich gemäß der angegebenen Vorschrift ergibt. Die Wahl der asymmetrischen Einheit kann aus den Zeichnungen abgeleitet werden (vergleiche auch mit Abbildung 1 in Klein (1996)). Als Beschriftungen der Kanten treten folgende Symmetrieoperationen auf: Spiegelung an einer Ebene ($\sigma_m, \sigma_{m'}$), Schraubung um eine zweizählige Achse (σ_{2_1}) und eine Translation um $(0, -1, 0)$ (σ_t). Die Identität als Beschriftung wurde in der Zeichnung weggelassen.

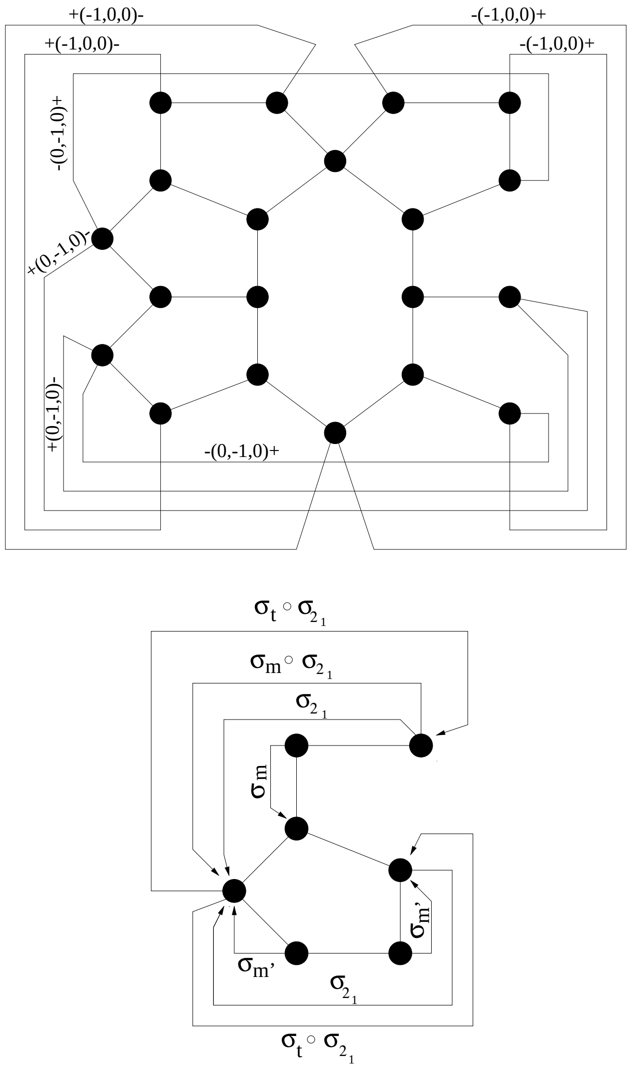

Abb. 1.: dl– und sl–Graph zu einer Tetraederschicht in Semenovit

Aufgabe 1: Geben Sie zu dem folgenden dl–Graphen für Tiefquarz (Raumgruppe $P3_221$) den entsprechenden sl–Graphen an.
Die asymmetrische Einheit ist gegeben durch: $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq \frac{1}{6}$.
Für die Knoten gelten die *pos*–Werte:

$pos(1) = (0.4701, 0.0000, 0.1667)$,
$pos(2) = (0.000, 0.4701, 0.8333)$,
$pos(3) = (0.5299, 0.5299, 0.5000)$.

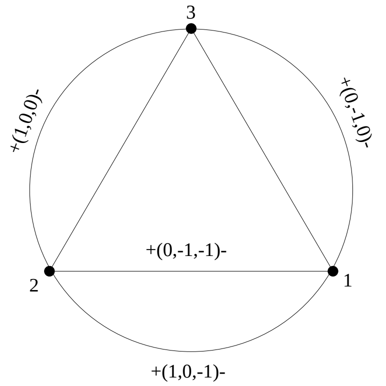

Abb. 2: Ein dl–Graph für Tiefquarz

Ein sl–Graph G_{sl} kann zu einem dl–Graphen G_{dl} „entfaltet" werden, indem für jede Kante e von G_{sl} mit Startknoten $\alpha(e)$ und Zielknoten $\omega(e)$ die Symmetrieoperationen der zu G_{sl} gehörenden Raumgruppe auf $pos(\alpha(e))$ und $\delta(e) \circ (pos(\omega(e)))$ angewendet werden.

3 Systematische Aufzählung von sl–Graphen

Wie wir gesehen haben, kann jeder Kristallgraph durch einen sl–Graphen eindeutig repräsentiert werden. Da sl–Graphen eine redundanzfreie Darstellung von Kristallgraphen erlauben, bieten sie sich als Kandidaten für ein Verfahren zum Aufzählen von Kristallgraphen an. In einem Aufzählungsverfahren, das Vollständigkeit anstrebt, macht es keinen Sinn, Knoten der Graphen reelle Koordinaten zuzuweisen. Daher muß die Funktion *pos*, die jedem Knoten die Koordinaten des Zentralatoms des vom Knoten repräsentierten Tetraeders zuordnet, geeignet abgeändert werden. Für die Anwendung von Symmetrieoperationen genügen auch allgemeine Koordinaten (x, y, z). Es ist für ein Aufzählungsverfahren und die spätere Einbettung der entfalteten Graphen aber günstiger, die Information zu nutzen, die zu den einzelnen Symmetrieoperationen bezüglich ihrer Wirkung auf Punkte in einer asymmetrischen Einheit vorliegt. Jeder solche Punkt gehört zu einer *Wyckoff–Lage*, d.h. einer Menge von Punkten mit gleichen konjugierten Lagesymmetriegruppen. Die Anzahl der verschiedenen Wyckoff–Lagen ist für jede Raumgruppe endlich (≤ 27). Da alle Punkte einer Wyckoff–Lage bezüglich der Symmetrieoperationen der zugehörigen Raumgruppe äquivalent sind, genügt es, für jede Wyckoff–Lage einen einzigen Repräsentanten als möglichen Wert der Funktion *pos* auszuwählen. In den „International Tables for Crystallography, Vol. A, Space–Group Symmetry" (Hahn (Hrg.) (1992)) ist jeder Wyckoff–Lage ein für die Raumgruppe eindeutiger Buchstabe zugeordnet, den wir im Aufzählungsverfahren für die Benennung der Knoten verwenden. Sl–Graphen mit einer derartig geänderten Funktion *pos* sollen *potentielle sl–Graphen* heißen.

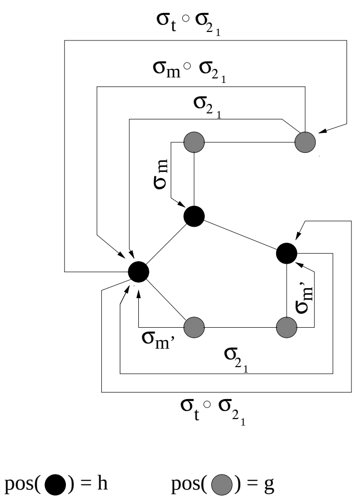

Abb. 3: sl–Graph zu Semenovit mit Wyckoff–Lagen für die Knoten

In ein Aufzählungsverfahren für potentielle sl–Graphen können Bedingungen eingebaut werden, die das Erzeugen einer großen Anzahl von Graphen verhindern, die nicht zur Menge hypothetischer Tetraedernetzwerke beitragen. Da die Aufzählung raumgruppenbezogen durchgeführt wird, müssen Symmetrieoperationen als Beschriftungen der Kanten eines Graphen immer aus der gleichen Raumgruppe stammen. Nicht alle Kombinationen von Symmetrieoperationen sind als Kantenbeschriftungen sinnvoll. Es gibt Abhängigkeiten und Unverträglichkeiten, die bei der Erzeugung überprüft und zum Ausblenden „ungültiger" Graphen genutzt werden können. Eine wesentliche Beschränkung der Beschriftungsmöglichkeiten für Kanten hat einen weniger formalen aber trotzdem gesicherten Grund; sie ist eine Folge einer (stets angenommenen) Eigenschaft von Bindungen: Interatomare Bindungen werden nur in einem bestimmten Intervall von Abständen als möglich bzw. als von Bedeutung angesehen. Daher ist es nicht notwendig, Symmetrieoperationen als Benennungen von Kanten zu betrachten, wenn sie Bindungen zwischen Atomen mit zu großen Abständen repräsentieren. Als Folge dieser Bedingung ist nur eine endliche Teilmenge der unendlichen Menge von Symmetrieoperationen einer jeden Raumgruppe relevant für die Beschriftungen von Kanten.

Zur Feststellung, welche Symmetrieoperationen einer Raumgruppe für die Aufzählung in Frage kommen, werden sogenannte Nachbarschaften von asymmetrischen Einheiten hergenommen. Die erste Nachbarschaft einer asymmetrischen Einheit A_s ist die Menge aller „Kopien" von A_s, die einen oder mehr Punkte mit A_s gemeinsam haben. Entsprechend sind höhere Nachbarschaften definiert. Die Form asymmetrischer Einheiten kann für höhersymmetrische Raumgruppen sehr unregelmäßig sein. Bei niedersymmetrischen Raumgruppen, für die asymmetrische Einheiten immer in Form eines Parallelepipeds angebbar sind, muß beachtet werden, daß sich die Längen der aufspannenden Vektoren stark voneinander unterscheiden können. Daher sollte das Aufzählungsverfahren nicht nur die Verwendung von Symmetrieoperationen, die in die erste Nachbarschaft führen, erlauben, sondern es sollte auch ermöglichen, für beliebige Richtungen festzulegen, ob höhere Nachbarschaften bei der Bestimmung der zu verwendenden Symmetrieoperationen mit zu berücksichtigen sind.

Die Definition potentieller sl–Graphen stellt sicher, daß jede Tetraedertopologie, in der nur eine einzige Art von Verknüpfung zwischen Tetraedern zugelassen ist, eine Darstellung als potentieller sl–Graph hat. Wird die Anzahl von Tetraedern in der Elementarzelle beschränkt, dann ist die Menge der zur Darstellung notwendigen Graphen in einer endlichen, effektiv berechenbaren Menge potentieller sl–Graphen enthalten.

Um die Aufzählung von potentiellen sl– und damit dl–Graphen im Hinblick auf bestimmte Klassen von Strukturen zielgerichtet durchführen zu können, kann der von uns implementierte Aufzählungsalgorithmus mit folgenden Parametern versorgt werden:

- Raumgruppe
- Anzahl der Nachbarschaften in x-, y- und z-Richtung
- minimale und maximale Anzahl der Knoten (Tetraeder) in der asymmetrischen Einheit
- maximale Anzahl der Knoten (Tetraeder) in der Elementarzelle
- mögliche Knotengrade
- Dimensionalität der Graphen
- Wyckoff–Lagen von Knoten

Durch einige der Parameter kann die Anzahl der erzeugten potentiellen sl–Graphen stark reduziert werden. So sind manche Wyckoff–Lagen als Benennungen von Knoten nicht möglich, wenn die maximale Anzahl von Knoten in der Elementarzelle unter einem bestimmten Wert liegt. Dies schränkt insbesondere für höhersymmetrische Raumgruppen die Möglichkeiten zur Wahl von Wyckoff–Lagen oft stark ein. Einige Eigenschaften, wie die Dimensionalität von Tetraedertopologien, werden erst nach der Entfaltung eines sl–Graphen zu einem dl–Graphen (genauer: einer Variante eines dl–Graphen, da die Funktion *pos* im allgemeinen keine exakten Koordinaten liefert und Angaben zur Elementarzelle fehlen) überprüft. In den Aufzählungsprozeß können Programme zur Überprüfung topologischer Eigenschaften von Strukturen eingebunden werden, so daß als Ergebnis nur Graphen erzeugt werden, die diese Eigenschaften besitzen. Genannt seien hier als Beispiele Eigenschaften, die Koordinationssequenzen, Ring– oder – für Silikate – Kettenstrukturen (Liebau (1985)) betreffen.

Aufgabe 2: Entfalten Sie den angegebenen potentiellen sl–Graphen zu einem dl–Graphen. Die zugehörige Raumgruppe ist $P4_12_12$. σ_5 und σ_6 bezeichnen die Symmetrieoperationen $2(0,\frac{1}{2},0)\ \frac{1}{4},y,\frac{1}{8}$ und $2(\frac{1}{2},0,0)\ x,\frac{1}{4},\frac{3}{8}$.

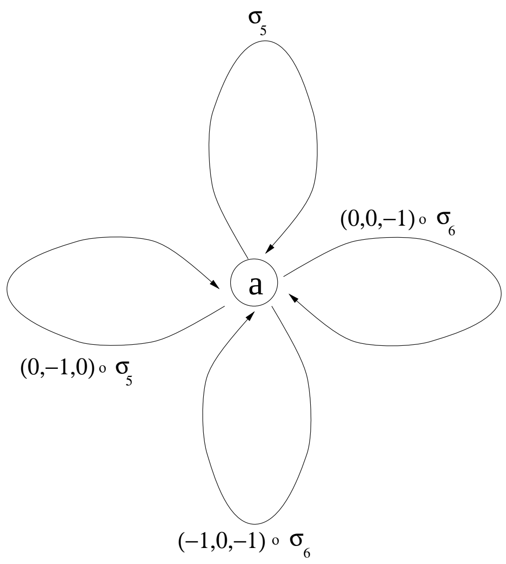

Abb. 4: Ein potentieller sl–Graph in der Raumgruppe $P4_12_12$

4 Isomorphie von Graphen

Beim Erzeugen von Graphen will man natürlich feststellen können, ob zwei gefundene Graphen isomorph sind. Für endliche Graphen gehört das Isomorphieproblem zu den schwierigen Problemen, d.h. zu einer Klasse von Problemen, für die bisher keine effizienten Algorithmen gefunden werden konnten (und vermutlich auch nicht gefunden werden können). Für periodische Graphen, wie sie dl–Graphen und Kristallgraphen darstellen, ist zunächst zu zeigen, daß das Isomorphieproblem überhaupt lösbar ist, d.h. daß es einen Algorithmus gibt, der für jedes gegebene Paar von Graphen feststellt, ob es sich um isomorphe Graphen handelt oder nicht. In Blatov und Serezhkin (1992) wird ein Verfahren zum Feststellen der Isomorphie von Kristallgraphen angegeben, allerdings ohne vollständigen Beweis für die Korrektheit des Vorgehens.

Zum Testen auf Isomorphie ist es zweckmäßig, zunächst Eigenschaften zu überprüfen, in denen isomorphe Graphen übereinstimmen müssen und die effizient feststellbar sind. Dazu zählen etwa Koordinationssequenzen von Knoten.

Definition: Sei $G = (V, E)$ ein beliebiger zusammenhängender Graph. Seien $v, v' \in V$ und $k \in \mathbb{Z}_0$. $d_G(v, v')$ bezeichne den graphentheoretischen Abstand von v und v' in G, d.h. die Länge des kürzesten Pfades zwischen v und v' in G.

(i) $N_k(v) = \{v' \in V | d_G(v, v') = k\}$ heißt die <u>k-te Nachbarschaft</u> von v.
(ii) $\nu_k(v) = |N_k(v)|$ heißt die <u>k-te Koordination</u> von v.
(iii) $\nu(v) = (\nu_0(v), \nu_1(v), \nu_2(v), ...)$ heißt die <u>Koordinationssequenz</u> von v.

Für alle $v \in V$ gilt $\nu_0(v) = 1$. $\nu_1(v)$ ist der *Grad* von v, d.h die Anzahl der unmittelbaren Nachbarn von v.
Äquivalente Knoten in Kristallgraphen besitzen die gleiche Koordinationssequenz. Für diese Graphen genügt es daher, die Koordinationssequenzen von Knoten in einer asymmetrischen Einheit zu bestimmen.

Für isomorphe Graphen müssen die Knoten, die aufeinander abgebildet werden sollen, die gleiche Koordinationssequenz haben. Wir erhalten damit aber noch keine hinreichende Bedingung für die Isomorphie von Graphen. Die folgende Abbildung zeigt zwei endliche Graphen, in denen alle Knoten die gleiche Koordinationssequenz haben. Beide Graphen können auf einfache Weise zu Kristallgraphen fortgesetzt werden. Damit folgt aus dem Beispiel auch für diese Graphform, daß die Betrachtung von Koordinationssequenzen im allgemeinen nicht ausreicht, um Isomorphie feststellen zu können.

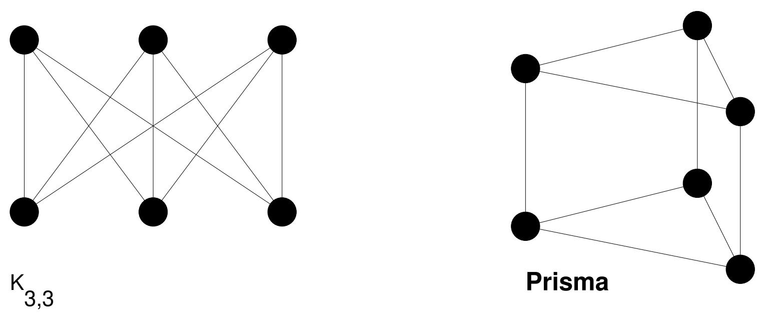

Abb. 5: Zwei nicht isomorphe Graphen mit identischen Koordinationssequenzen für alle Knoten

Ein Weg, das Isomorphieproblem für Kristallgraphen anzugehen, führt über die Idee, daß die Suche nach der Existenz einer Abbildung zwischen Graphen durch eine einheitliche Form ihrer Einbettung im dreidimensionalen Euklidischen Raum erleichtert werden kann. Als einheitliche Einbettungsform bietet sich die Schwerpunktseinbettung an. Bei dieser Form der Einbettung wird jeder Knoten in den Schwerpunkt seiner Nachbarn plaziert. Dabei ist darauf zu achten, daß translationsäquivalente Knoten zum Gitter passen, das durch den Kristallgraphen vorgegeben ist. Außerdem sind Zusammenhangskomponenten der Graphen einzeln zu betrachten.

Definition: Sei $G = (V_k, E_k, pos)$ ein zusammenhängender Kristallgraph. Eine reguläre Schwerpunktseinbettung von G ist eine Abbildung $\pi | V_k \to \mathbb{R}^3$ mit den Eigenschaften:

(i) $(\forall v \in V_k)(\pi(v) = \frac{1}{\nu_1(v)} \sum_{v' \in N_1(v)} \pi(v'))$
(ii) Für alle Paare translationsäquivalenter Knoten $v, v' \in V$ gilt
$\pi(v') - \pi(v) = pos(v') - pos(v)$.

Es läßt sich zeigen, daß zu jedem zusammenhängenden Kristallgraphen reguläre Schwerpunktseinbettungen existieren. Weiter kann unter Verwendung des Matrix–Baum–Satzes von Kirchhoff (Harary (1974)) bewiesen werden, daß es zu zwei regulären Einbettungen π_1, π_2 stets ein $s \in \mathbb{R}^3$ gibt, so daß für alle $v \in V_k$ gilt: $\pi_2(v) = \pi_1(v) + s$.

Probleme bei Schwerpunktseinbettungen ergeben sich durch mögliche *Kollisionen* von Knoten. Zwei Knoten kollidieren, wenn sie an der gleichen Position plaziert werden; in solchen Fällen ist die Einbettung nicht injektiv. Kollisionen müssen daher gesondert behandelt werden.

Die Berechnung einer regulären Schwerpunktseinbettung kann über den dl–Graphen eines Kristallgraphen erfolgen. Dies ergibt sich aus der Bedingung (ii) in der Definition (von der Funktion *pos* wird nur die Periodizitätseigenschaft benötigt). Zusammen mit der Bedingung (i) folgt, daß die Berechnung durch Lösen eines lineares Gleichungssystems möglich ist, wobei für jeden Knoten v des dl–Graphen eine Gleichung $\pi(v) = \frac{1}{\nu_1(v)} \sum_{v' \in N_1(v)} \pi(v')$ aufzustellen ist. Dieses System hat eine eindeutige Lösung, wenn ein Knoten fest plaziert wird, etwa in den Nullpunkt.

Ist eine kollisionsfreie, reguläre Schwerpunktseinbettung zweier Graphen gefunden, kann die Isomorphie der Graphen durch Aufsuchen einer bijektiven, affinen Abbildung zwischen den Graphen überprüft werden.

Aufgabe 3: Geben sie zu dem dl–Graphen aus Abbildung 2 eine reguläre Schwerpunktseinbettung an.

5 Einbettung von Graphen im dreidimensionalen Euklidischen Raum

Aus potentiellen sl–Graphen durch Entfaltung erzeugte dl–Graphen enthalten topologische Information und die Wyckoff–Lage für jeden Knoten. Außerdem ist die Raumgruppe bekannt, für die der Graph erzeugt wurde (genauer müßten wir an dieser Stelle und weiter oben vom Raumgruppentyp sprechen, aber die Unterscheidung von Raumgruppen und Raumgruppentypen ist für die Ausführungen nicht relevant). In Abhängigkeit von der Raumgruppe sind Angaben zu den Winkeln der Elementarzelle und den Verhältnissen der Längen von Zellachsen gegeben. Um einen Graphen im dreidimensionalen Euklidischen Raum einbetten zu können, müssen alle Zelldaten vorliegen, d.h. die Längen der Achsen und die von ihnen gebildeten Winkel. Knoten, d.h. Tetraeder, müssen in bezug auf diese Zelldaten plaziert werden.

Mit der Schwerpunktseinbettung haben wir ein Verfahren, das sich gut zur Berechnung einer Startposition für die Lage von Tetraedern eignet. Dabei auftretende Kollisionen von Knoten lassen sich durch geeignete Abstandsbedingungen auflösen. Anschließend können die Ecken der Tetraeder plaziert und Positionen von Atomen und Zellparametern optimiert werden, wobei Vorgaben zu interatomaren Abständen und Bindungswinkeln einfließen.

Es wurden mehrere Optimierungsverfahren implementiert und getestet (simulated annealing (Kirkpatrick, Gelatt und Vecchi (1983), verschiedene Gradientenverfahren). Die bisherigen Tests (mit Graphen zu realen Strukturen) haben schon für viele Strukturen (Silikate) gute Resultate geliefert. Dabei erwies sich keines der implementierten Verfahren als immer überlegen. Die Einsatzmöglichkeit weiterer Verfahren sollte hier untersucht werden (etwa Tsuneyuki, Tsukada, Aoki und Matsui (1988)).

Erste Versuche, bei denen mit der vorgestellten Methode Zeolith A in der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ „vorhergesagt“ wurde, deuten darauf hin, daß sich die graphbasierte Vorgehensweise insbesondere für die systematische Vorhersage von Zeolithen eignen kann.

6 Literatur

Akporiaye D.E. und G.D. Price (1989). Relative Stability of Zeolite Frameworks from Calculated Energetics of Known and Theoretical Structures. *Zeolites*, 9, S. 321-328

Bennett J.M. und J.V. Smith (1985). Enumeration of 4–Connected 3–Dimensional Nets and Classification of Framework Silicates. 3D Nets Based on the 4.6.12 and $(4.6.10)_4$ (6.6.10): 2D Nets. *Zeitschrift für Kristallographie*, 171, S. 65-68

Blatov V.A. und V.N. Serezhkin (1992). Analysis of Topology of Crystal Lattice with the Aid of the Theory of Graphs. *Sov. Phys. Crystallogr.*, 37, 1, S. 23-29

Boisen Jr. M.B., G.V. Gibbs und M.S.T. Bukowinski (1994). Framework Silica Structures Generated in Using Simulated Annealing with a Potential Energy Function Based on a $H_6Si_2O_7$ Molecule. *Phys. Chem. Minerals*, 21, S. 269-284

Brown I.D. (1988). Predicting the Chemical Structure of Inorganic Solids. *Zeitschrift für Kristallographie*, 185, S. 503

Hahn T. (ed.) (1992). *International Tables for Crystallography, Vol. A, Space–Group Symmetry.* Kluwer Academic Publishers, Dordrecht

Harary F. (1974). *Graph Theory.* Addison–Wesley, Reading

Hawthorne F.C. und J.V. Smith (1986). Enumeration of 4–Connected 3–Dimensional Nets and Classification of Framework Silicates. 3D Nets Based on Insertion of 2–Connected Vertices into 3–Connected Plane Nets. *Zeitschrift für Kristallographie*, 175, S. 15-30

Kirkpatrick S., C.D. Gelatt und M.P. Vecchi (1983). Simulated Annealing. *Science*, 220, S. 671-680

Klein H.–J. (1996). Analyse von Ringen in Kristallstrukturen. Arbeitstagung „Graphentheoretische Methoden in der Kristallographie“ des AK Theoretische Kristallographie, Hünfeld, 14 S.

Liebau F. (1985). *Structural Chemistry of Silicates. Structure, Bonding, and Classification.* Springer-Verlag, Berlin

Maddox J. (1988). Crystals from First Principles. *Nature*, 335, S. 201

O'Keeffe M. and N.E. Brese (1992). Uninodal 4–Connected 3D Nets. I. Nets without 3– or 4–Rings. *Acta Cryst.*, A48, S. 663-669

O'Keeffe M. (1992). Uninodal 4–Connected 3D Nets. II. Nets with 3–Rings. *Acta Cryst.*, A48, S. 670-673

Pannetier J. et al. (1990). Prediction of Crystal Structures from Crystal Chemistry by Simulated Annealing. *Nature*, 346, S. 343-345

Tsuneyuki S., M. Tsukada, H. Aoki und Y. Matsui (1988). First–Principles Interatomic Potential of Silica Applied to Molecular Dynamics. *Physical Review Letters*, 61, 7, S. 869-872

Wells A.F. (1977). *Three–dimensional Nets and Polyhedra.* John Wiley and Sons, New York

Wood I.G. und G.D. Price (1992). A Simple, Systematic Method for the Generation of Periodic, 2–dimensional, 3–connected Nets for the Description of Zeolite Frameworks. *Zeolites*, 12, S. 320-327