Charakterisierung und Vergleich nichtkristalliner Strukturen mit graphentheoretischen Methoden

Hans–Joachim Klein

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

1 Einleitung

Graphen sind ein häufig verwendetes Hilfsmittel für die Darstellung von Modellen kristalliner und nichtkristalliner Strukturen. Knoten von Graphen repräsentieren dabei gewöhnlich Struktureinheiten wie Atome oder Koordinationspolyeder, während durch Kanten zwischen Knoten bei Atomen Bindungen und bei Polyedern Verknüpfungen über gemeinsame Ecken, Kanten oder Flächen modelliert werden. In Abhängigkeit von der gewählten Abstraktionsebene enthalten diese Graphen die Information, die zu einer betrachteten Struktur gegeben ist, vollständig, oder sie geben nur bestimmte Eigenschaften wieder, etwa topologische Eigenschaften. Sind alle Struktureinheiten und alle betrachteten Beziehungen zwischen den Einheiten vom gleichen Typ, dann genügen für die Darstellung der topologischen Information einfache Graphen ohne Beschriftungen von Knoten und Kanten. Gibt es dagegen Struktureinheiten und Beziehungen zwischen ihnen, die voneinander unterschieden werden sollen, dann müssen spezielle Graphformen verwendet werden.

Graphen zu unendlichen Idealkristallen können wegen der Translationssymmetrie durch endliche Graphen mit geeigneten Kantenbeschriftungen repräsentiert werden (Chung, Hahn und Klee (1984)). Die notwendige Knotenzahl bestimmt sich durch die Anzahl der Struktureinheiten, die einer Elementarzelle zugeordnet sind. Daher sind solche Graphen meistens nicht sehr groß, allerdings lassen sich Eigenschaften wie Dimension oder Zusammenhang nicht direkt ablesen. Algorithmen zum automatischen Feststellen derartiger Eigenschaften sind auf diesen Graphen aber gut zu entwerfen (Goetzke, Klein und Kandzia (1988)). Im Fall von Graphen für Modelle nichtkristalliner Strukturen wie z.B. Gläsern hat man es zwar meist mit endlichen, dafür aber oft sehr großen Graphen zu tun (mehrere tausend Knoten), so daß Effizienzprobleme beim Erstellen von Algorithmen beachtet werden müssen. Außerdem ist die an den Ränder eventuell angenommene periodische Fortsetzung geeignet zu berücksichtigen.

In dieser Arbeit beschäftigen wir uns zunächst allgemein mit der Darstellung von Strukturmodellen durch Graphen. Nach der Diskussion einiger Begriffe aus der Graphentheorie geben wir zunächst an, wie Modelle kristalliner Strukturen, in denen nur Struktureinheiten des gleichen Typs mit genau einer Verknüpfungsart vorkommen, ohne Informationsverlust durch endliche Graphen repräsentiert werden können. Anschließend stellen wir eine Graphform vor, die sich für Modelle von Strukturen mit beliebigen Koordinationspolyedern und Verknüpfungsarten eignet.

Ringe spielen bei der Charakterisierung kristalliner und nichtkristalliner Strukturen schon seit langem eine wichtige Rolle (Zoltai (1960), Fugman, Dolling und Nichelson

(1967), King (1967), Corey und Wipke (1969)). Der Begriff Ring wird in der Literatur mit unterschiedlicher Bedeutung verwendet. Wir diskutieren verschiedene Ringdefinitionen und stellen dann eine neue Ringform vor, die einige mit anderen Formen verbundene Probleme vermeidet. Zu einigen Ringformen geben wir Verfahren für die Berechnung in endlichen Graphen an.

Interessant für den Vergleich von Strukturen sind neben den Angaben zu Form und Anzahl von Ringvorkommen auch Informationen über Möglichkeiten zur Überdeckung von Kanten und Knoten mit Ringen. Solche Überdeckungen stehen in engem Zusammenhang mit Verfahren, die beim Erzeugen von Modellen für nichtkristalline Strukturen eingesetzt werden, wo etwa Modelle für Gläser durch sukzessives Anlagern von Ringen erhalten werden (Shackelford (1982)). Wir betrachten zwei unterschiedliche Überdeckungsformen und diskutieren eine Vorgehensweise, durch die kurze Ringe bei der Auswahl überdeckender Ringe bevorzugt werden.

2 Modellierung mit Graphen

Ein *Graph* ist ein Paar $G = (V, E)$ disjunkter Mengen, wobei die Elemente von V *Knoten* und die Elemente von E *Kanten* heißen. Kanten sind in *ungerichteten* Graphen binäre Mengen $\{v_1, v_2\}$ von Knoten aus V. Sind Kanten statt durch Mengen durch geordnete Paare (v_1, v_2) von Knoten bestimmt, spricht man von einem *gerichteten* Graphen. Knoten und Kanten eines Graphen können mit *Marken* versehen werden; ein solcher Graph heißt dann *markierter* Graph. Sind alle Knoten und Kanten eines Graphen G' in einem Graphen G enthalten, dann heißt G' *Teilgraph* von G. Ein Teilgraph $G' = (V', E')$ von G heißt *induziert*, wenn er alle Kanten aus E mit Knoten aus V' enthält.

Bei der Verwendung von Graphen für die Modellierung von Strukturen ist zunächst festzulegen, welche der verschiedenen Graphformen hergenommen werden soll. Ist z.B. für eine endliche Anzahl von Atomen nur die Existenz einer Bindung zwischen benachbarten Atomen von Interesse und spielt die Art der einzelnen Atome keine Rolle, dann genügt eine endliche Menge von Knoten und ungerichteten Kanten zwischen diesen Knoten für die Modellierung. Zusätzlich liegt dann die Eigenschaft vor, daß kein Knoten mit sich selbst über eine Kante verknüpft ist (Graph *schlingenfrei*) und daß zwischen zwei Knoten höchstens eine Kante existiert (Graph *schlicht*). Sollen dagegen unterschiedliche Atom- und Bindungsarten am Graphen ablesbar sein, müssen Klassen von Knoten und Kanten eingeführt werden. Dies kann mit Hilfe von Beschriftungen der Knoten und Kanten erfolgen, wobei auch Informationen wie Atomkoordinaten oder Bindungswinkel im Graphen untergebracht werden können.

Statt Atome können Knoten auch beliebige andere Einheiten repräsentieren. Kanten modellieren dann entsprechend Beziehungen zwischen diesen Einheiten. Als Beispiel betrachte etwa den Anionenteil von Silikaten, in denen Silizium tetraedrisch koordiniert mit Sauerstoff auftritt. Werden hier Atome durch Knoten repräsentiert, dann führt dies zu redundanten Modellierungen auf topologischer Abstraktionsebene, da die unmittelbare Umgebung derjenigen Knoten, die Siliziumatome repräsentieren, stets gleich ist. Tritt als Verknüpfungsart bei den Tetraedern nur die Eckenverknüpfung auf, dann bietet sich stattdessen an, jeden Tetraeder durch einen Knoten und die Verknüpfungen der Tetraeder über gemeinsame Ecken durch Kanten zu repräsentieren (siehe Abb. 1).

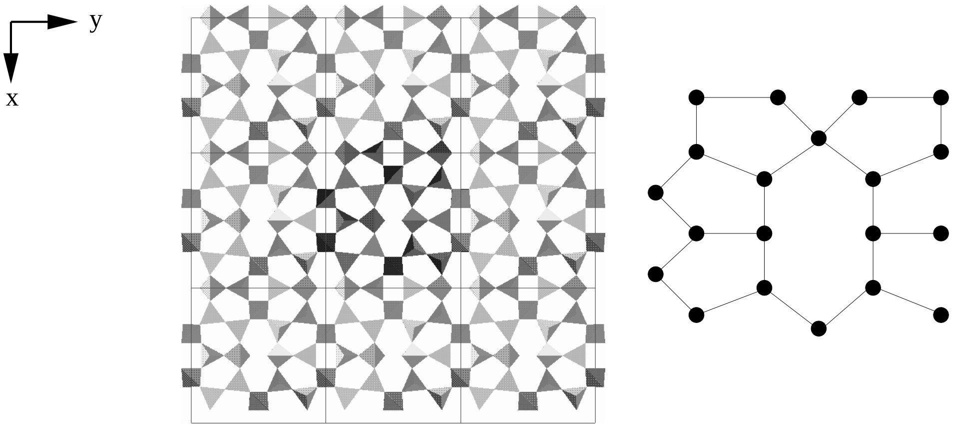


Abbildung 1: Teil einer Tetraederschicht in Semenovit und Teil ihrer Graphdarstellung

Für Idealkristalle ist ein zugehöriger Graph stets unendlich. Die Periodizität von Kristallen gestattet es aber, die unendlichen Graphen ohne Informationsverlust durch endliche, *periodische* Graphen darzustellen (Chung, Hahn und Klee (1984)). Die Knoten dieser Graphen entsprechen den einer Elementarzelle zuordenbaren Einheiten, ihre gerichteten Kanten beschreiben die Verknüpfungen von Einheiten innerhalb der gewählten Elementarzelle sowie die Verknüpfungen dieser Einheiten mit Einheiten in der unmittelbaren Nachbarschaft. Um welche Einheiten in der Nachbarschaft es sich dabei handelt, kann durch Beschriftung von Kanten mit dreidimensionalen Vektoren angegeben werden. Der Zielknoten einer solchen Kante repräsentiert dabei die Einheit in der Elementarzelle, die zur betreffenden Einheit in der Nachbarschaft translationsäquivalent ist. Als Komponenten der Vektoren treten nur 0, 1 und -1 auf, wenn wir annehmen, daß Verknüpfungen nur in die unmittelbare Nachbarschaft bestehen und der Elementarzelle der Vektor $(0,0,0)$ zugeordnet ist. Schlingen können in diesen Graphen auftreten, wenn eine Einheit mit ihrer translationsäquivalenten 'Kopie' in einer Nachbarzelle verknüpft ist. Mit Hilfe dieser Graphform kann auch eine an den Rändern endlicher Graphen angenommene periodische Fortsetzung modelliert werden.

Abb. 2 zeigt den periodischen Graphen für eine der beiden Tetraederschichten in Semenovit. In der Zeichnung des Graphen wird ein Paar komplementärer Kanten $\bullet\xrightarrow{t}\bullet$, $\bullet\xleftarrow{-t}\bullet$, $t \in \{0,1,-1\}^3 \setminus \{(0,0,0)\}$, durch nur eine Kante $\bullet\overset{-t+}{\textrm{—}}\bullet$ dargestellt. Die Kanten ohne Benennungen stellen Paare komplementärer Kanten mit der Benennung $(0,0,0)$ dar.

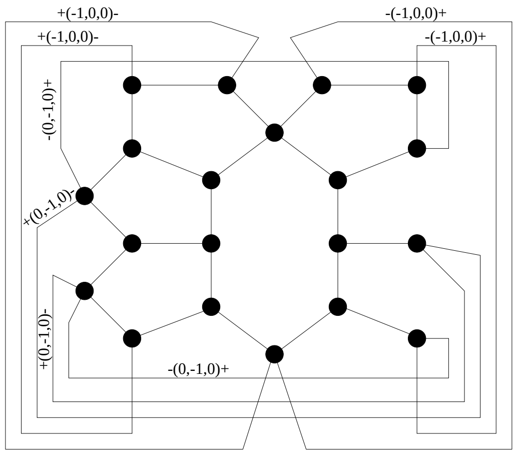


Abbildung 2: Endlicher Graph für eine Tetraederschicht in Semenovit

Will man Strukturen mit unterschiedlichen Typen von Koordinationspolyedern und verschiedenen Verknüpfungsarten durch Graphen repräsentieren, dann muß die Information über die einzelnen Bausteine und ihre Verknüpfungen in den Knoten und Kanten untergebracht werden. Dazu kann man wie folgt vorgehen: Die Flächen der Polyeder werden zunächst einheitlich orientiert, etwa von außen auf einen Polyeder gesehen im Uhrzeigersinn. Die sich dadurch ergebenden Nummernfolgen für jede Fläche werden dem zugehörigen Knoten im Graphen als Information (Beschriftung) hinzugefügt. Für jedes Paar von Polyedern und jede ihrer gemeinsamen Ecken wird einer der beiden Polyeder als Startknoten gewählt und eine gerichtete Kante zwischen diesem Knoten und dem Knoten, der zum zweiten Polyeder gehört, erzeugt. Die Kante wird mit einem geordneten Paar von Nummern benannt, wobei der erste Wert die Nummer der Ecke des ersten Polyeders und der zweite Wert die Nummer dieser Ecke für den zweiten Polyeder darstellt. Den so erhaltenen Graphen wollen wir *allgemeinen Polyedergraphen* nennen.

In allgemeinen Polyedergraphen sind Mehrfachkanten erlaubt. Die Anzahl der Kanten zwischen zwei verknüpften Polyedern gibt die Verknüpfungsart an. Jede Graphkante kann durch ihre Umkehrung mit entsprechender Änderung der Kantenbeschriftung ersetzt werden, ohne daß sich der Informationsgehalt des Graphen ändert. Allgemeine Polyedergraphen für Kristalle können in der oben beschriebenen Weise 'gefaltet' und dadurch in Form periodischer Graphen endlich repräsentiert werden.

Die folgende Abbildung zeigt einen Ausschnitt eines hypothetischen Tetraedernetzwerks und den zugehörigen Ausschnitt eines allgemeinen Polyedergraphen des Netzwerks.

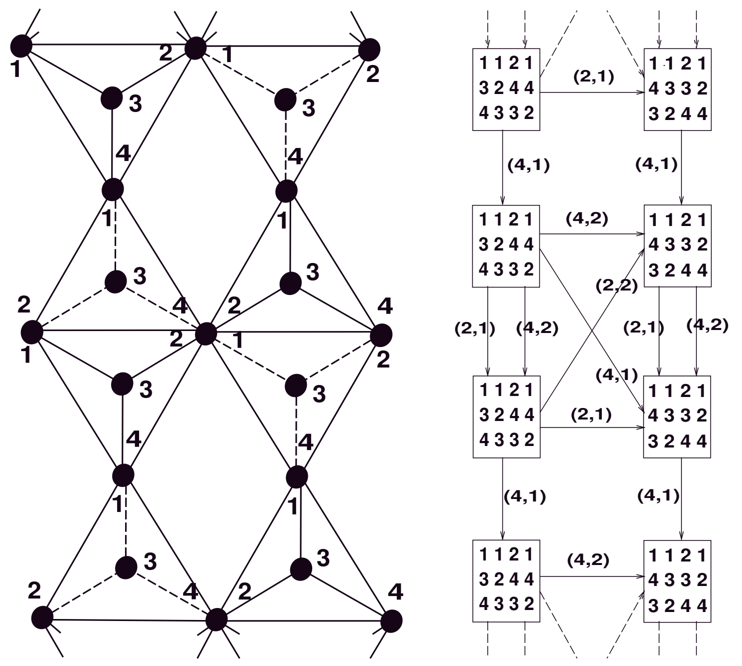


Abbildung 3: Ausschnitt eines hypothetischen Tetraedernetzwerks und eines zugehörigen allgemeinen Polyedergraphen

Mit dem allgemeinen Polyedergraphen steht ein Hilfsmittel zur Verfügung, das es erlaubt, Datenbanken mit großen Mengen von Strukturdaten so zu organisieren, daß Abfragen auf die Existenz vorgegebener Teilstrukturen effizient bearbeitet werden können. In einem Verfahren, das sich noch in der Entwicklung befindet, gehen wir dazu wie folgt vor: Für einen festgelegten Polyedergraphen einer Struktur werden zu jedem Knoten alle von ihm ausgehenden Pfade (s.u.) bis zu einer vorgegebenen Länge ermittelt. Diese Pfade enthalten für jeden beteiligten Polyeder Information über den Typ und die Verknüpfungsarten. Sie werden mit einem Verweis auf die Struktur versehen und für alle gespeicherten Graphen gemeinsam in einer speziellen Baumform (Präfixbaum) organisiert. Bei der Suche nach Vorkommen einer gegebenen Teilstruktur in gespeicherten Strukturen werden für die Teilstruktur zunächst ebenfalls Pfade bestimmt. Diese Pfade werden dann im Baum gesucht und sich qualifizierende Strukturen durch Auswertung der gefundenen Verweise ermittelt.

3 Kreise und Ringe

Kreise (auch Zyklen genannt) und Ringe werden häufig für die Analyse und Charakterisierung von Strukturen verwendet. Während dem Begriff Kreis in der Literatur meist die gleiche Bedeutung unterliegt, gilt dies leider nicht für den Begriff Ring. Es finden sich unterschiedliche Festlegungen und ergänzende Bezeichnungen, wodurch etwa der Vergleich von Ringstatistiken erschwert wird. Die Form der Festlegungen reicht von der informellen Angabe von Algorithmen bis zur formalen mathematischen Definition.

Wir wollen im folgenden systematisch vorgehen und durch sukzessive Verschärfung von Bedingungen an Kreise eine geordnete Folge von Definitionen erhalten, durch die unterschiedliche Ringformen eindeutig bestimmt werden. Bis auf eine Ausnahme passen alle von uns betrachteten Ringformen zu der erhaltenen Ordnung. Wir nehmen für die Definitionen an, daß Graphen schlingenfrei und schlicht sind.

Zunächst benötigen wir noch einige elementare Begriffe aus der Graphentheorie. Ein *Kantenzug* in einem Graphen ist eine Folge $v_1, e_1, ..., v_n, e_n, v_{n+1}$ von Knoten und Kanten des Graphen derart, daß e_i eine Kante zwischen den Knoten v_i und v_{i+1} ist. n wird *Länge* des Kantenzuges genannt. Wiederholen sich in der Folge der Anfangsknoten v_1 und der Endknoten v_{n+1}, dann heißt der Kantenzug *geschlossen*. Sind alle Knoten eines Kantenzuges verschieden, spricht man von einem *Pfad*. Sind in einem geschlossenen Kantenzug $v_1, e_1, ..., v_n, e_n, v_1$ mit $n > 2$ die Knoten $v_1, ..., v_n$ verschieden, dann heißt der Kantenzug *Kreis (Zyklus)* des Graphen. Offensichtlich ist jeder Kreis durch die Angabe seiner Kanten als Menge eindeutig bestimmt. Von dieser Mengenauffassung machen wir im folgenden Gebrauch. In Abb. 4 ist ein Kreis der Länge 6 angegeben.

Bemerkung: Die Sprechweisen in der Literatur sind teilweise unterschiedlich. So wird ein Kantenzug häufig auch als Pfad bezeichnet und was wir Pfad nennen als elementarer Pfad eingeführt. Man unterscheidet dann zwischen allgemeinen Kreisen (Zyklen), in denen sich Knoten und Kanten beliebig wiederholen können, und elementaren Kreisen, die dem entsprechen, was wir hier Kreise nennen.

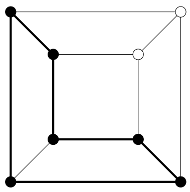


Abbildung 4: Kreis der Länge 6

Die Anzahl von Kreisen kann schon in relativ kleinen Graphen sehr groß sein. Für den Würfelgraphen in Abb. 4 erhalten wir z.B. 28 Kreise, davon 16 mit der Länge 6.

Der hervorgehobene Kreis in Abb. 4 enthält zwei Knoten, die im Graphen über eine Kante miteinander verbunden sind, die selbst nicht Kante des Kreises ist. Damit ist durch diesen Kreis kein induzierter Teilgraph des Würfelgraphen gegeben. Die fehlende Kante wird auch *Sehne* des Kreises genannt. Wir erhalten die erste eingeschränkte Definition eines Kreises, indem wir Sehnenfreiheit verlangen.

Induzierter Kreis: Ein Kreis heißt *induzierter Kreis*, falls er keine Sehne hat.

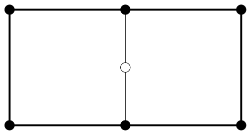


Abbildung 5: Induzierter Kreis der Länge 6

Betrachten wir die beiden Kanten des Graphen in Abb. 5, die nicht im Kreis enthalten sind. Sie stellen eine 'Abkürzung' zwischen zwei Knoten des Kreises dar, da durch sie ein Pfad zwischen den beiden Knoten gegeben ist, der kürzer ist als die beiden Pfade zwischen den Knoten, die Teil des Kreises sind. Ein solcher Pfad soll *Abkürzung* heißen. Er stellt die natürliche Verallgemeinerung des Begriffs der Sehne dar. Schließt man die Existenz von Abkürzungen für Kreise aus, dann erhält man das, was wir als Ringe bezeichnen wollen. In der Literatur finden sich hierfür Bezeichnungen wie *primitive rings* (Marians und Hobbs (1988)) oder *minimal rings* (Guttman (1990)).

Ring: Ein Kreis eines Graphen heißt *Ring*, falls er keine Abkürzung im Graphen hat.

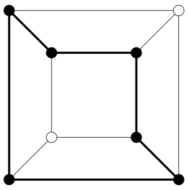


Abbildung 6: Ring der Länge 6

Eine Abkürzung kann nicht existieren, wenn für jedes Paar von Knoten eines Kreises ein kürzester Pfad zwischen den Knoten Teil des Kreises ist. Dies führt zu einer äquivalenten Definition für Ringe:

Ein Kreis eines Graphen heißt *Ring*, falls für jedes Knotenpaar des Kreises mindestens einer der kürzesten Pfade zwischen den beiden Knoten im Graphen Teil des Kreises ist.

Durch eine Abkürzung sind für einen Kreis zwei Kreise bestimmt, die kürzer sind als der Kreis selbst. Diese beiden Kreise haben genau die Kanten der Abkürzung gemeinsam. Wir erhalten eine dritte Möglichkeit, Ringe zu definieren, die sich auf diese Eigenschaft stützt. Dazu ist zunächst zu definieren, was allgemein unter einer Kreissumme zu verstehen ist.

Die *Kreissumme* $c_1 \oplus c_2 \oplus .... \oplus c_m$ einer gegebenen Menge $c_1, ..., c_m$ von Kreisen eines Graphen ist die Menge aller Kanten, die in einer ungeraden Anzahl von Summanden enthalten sind.

Mit dieser Definition ergibt sich der induzierte Kreis aus Abb. 5 als Summe der beiden Kreise des Graphen mit Länge 5. Wir erhalten eine weitere Möglichkeit zur Definition von Ringen:

Ein Kreis eines Graphen heißt *Ring*, falls er nicht als Summe von zwei kürzeren Kreisen des Graphen erhalten werden kann.

Der Ring in Abb. 6 läßt sich zwar nicht als Summe zweier kürzerer Kreise darstellen, wohl aber als Summe von drei Ringen der Länge 4, wie Abb. 7 zeigt (anstatt Ringe der Länge 3,4,... sagen wir auch kurz 3er–Ringe, 4er–Ringe,...).

Die vier Ringe der Länge 6 im Würfel lassen sich jeweils als Summe von Ringen der Länge 4 erhalten. Ist man nur an nicht derartig repräsentierbaren Ringen interessiert, muß die Ringdefinition geeignet geändert werden. Dazu bietet sich die dritte der drei äquivalenten Definitionen an.

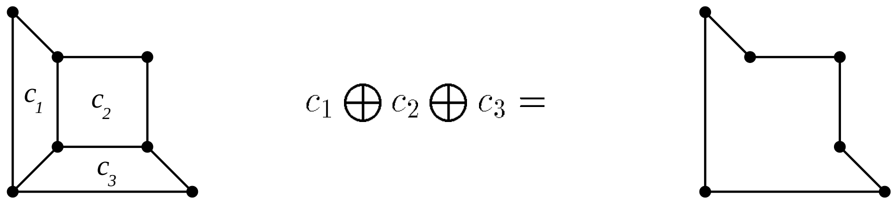


Abbildung 7: Ring als Summe von drei kürzeren Kreisen

Starker Ring: Ein Kreis eines Graphen heißt *starker Ring*, falls er nicht als Summe kürzerer Kreise des Graphen erhalten werden kann.

In der Literatur finden sich für diese Ringform Bezeichnungen wie *class k rings* (Plotkin (1971)), *minimum spanning rings* (Corey und Petersson (1972)) oder *synthetically important rings* (Bersohn (1973)).

Starke Ringe können Kanten enthalten, die auch Kanten kürzerer Kreise sind. Gilt dies für alle Kanten eines Rings, dann ist dieser Ring für eine Beschreibung aller Kanten eines Graphen durch kürzeste Ringe nicht notwendig. Abb. 8 zeigt ein Beispiel.

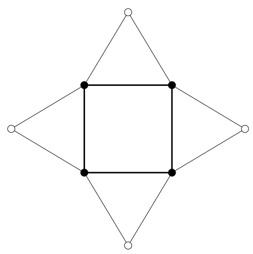


Abbildung 8: Starker Ring der Länge 4

Wir erhalten damit eine weitere Ringform mit einer einfachen Definition. Sie schränkt die Menge starker Ringe weiter ein.

Sehr starker Ring: Ein Kreis eines Graphen heißt *sehr starker Ring*, falls er eine Kante besitzt, die keinem kürzeren Kreis des Graphen angehört.

Offensichtlich ist in der Menge aller sehr starken Ringe eines Graphen jede Kante eines Kreises des Graphen repräsentiert. Der starke Ring der Länge 4 in Abb. 8 ist kein sehr starker Ring. Er wird zum sehr starken Ring durch Entfernen der beiden äußeren Kanten eines Rings der Länge 3, wie Abb. 9 zeigt.

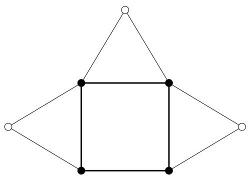


Abbildung 9: Sehr starker Ring der Länge 4

Statt die Existenz kürzerer Kreise für wenigstens eine Kante eines Rings auszuschliessen, kann eine entsprechende Bedingung an Knoten gestellt werden (Müller und Schubert (1988)). Da die Existenz eines kürzeren Kreises für eine Kante die Existenz eines solchen Kreises für die zugehörigen Knoten impliziert, aber nicht umgekehrt, führt diese Bedingung an Knoten zu einer weiter eingeschränkten Ringform.

Lokal kürzester Ring: Ein Kreis eines Graphen heißt *lokal kürzester Ring*, falls er einen Knoten enthält, der keinem kürzeren Kreis des Graphen angehört.

Der sehr starke Ring der Länge 4 in Abb. 9 ist kein lokal kürzester Ring, da jeder seiner Knoten in einem kürzeren Kreis enthalten ist. Die Bezeichnung dieser Ringform erklärt sich daraus, daß ein lokal kürzester Ring für mindestens einen seiner Knoten der kürzeste Kreis ist, der diesen Knoten enthält. Dies ist z.B. für beide Ringe in Abb. 10 der Fall.

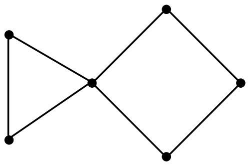


Abbildung 10: Lokal kürzeste Ringe

Dehnt man die Forderung nach der Nicht–Existenz kürzerer Kreise auf alle Knoten aus, dann schränkt man sich weiter ein auf Ringe, die in ihrer unmittelbaren Umgebung kürzeste Kreise darstellen. Der Ring der Länge 4 in Abb. 10 erfüllt diese Forderung nicht.

Global kürzester Ring: Ein Kreis eines Graphen heißt *global kürzester Ring*, falls alle seine Knoten keinem kürzeren Kreis des Graphen angehören.

Die Eigenschaft, daß alle Kanten von Kreisen eines Graphen von Ringen der betrachteten Ringform erfaßt werden, geht beim Übergang von sehr starken Ringen zu lokal kürzesten Ringen im allgemeinen verloren. Abb. 11 zeigt einen nicht lokal kürzesten Ring der Länge 4 mit Kanten, die nicht in den Kantenmengen der vier global kürzesten Ringe mit Länge 3 enthalten sind.

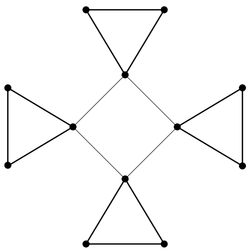


Abbildung 11: Fehlende Kanten bei Beschränkung auf lokal kürzeste Ringe

Die Definitionen führen in der angegebenen Reihenfolge zu immer stärkeren Einschränkungen für Kreise, d.h. es ergibt sich eine totale Ordnung bezüglich der Enthaltenseinseigenschaft für alle Ringe der betrachteten Formen. Dies kann unmittelbar an den Definitionen abgelesen bzw. auf einfache Weise gezeigt werden. Im Zusammenhang mit der Diskussion von Modellen für Gläser wurde von S.V. King eine Ringdefinition vorgeschlagen, die in der Literatur häufig verwendet wird (King (1967)). Sie paßt nur teilweise zu dieser Hierarchie.

Minimaler Ring: Ein Kreis eines Graphen heißt *minimaler Ring*, falls es ein Paar benachbarter Kanten gibt, das in keinem kürzeren Kreis des Graphen enthalten ist.

Abb. 12 zeigt einen minimalen Ring der Länge 4. Offensichtlich handelt es sich bei ihm nicht um einen (einfachen) Ring. Er ist auch kein induzierter Kreis, da er eine Sehne hat. Aus der Definition sehr starker Ringe kann aber unmittelbar geschlossen werden, daß jeder sehr starke Ring auch ein minimaler Ring ist.

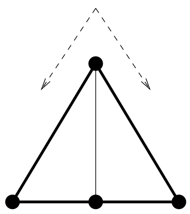


Abbildung 12: Minimaler Ring

Der Übergang von Ringen zu starken Ringen ist mathematisch gesehen eine natürliche Verallgemeinerung. Das Beispiel des Würfelgraphen zeigt, daß damit gewisse Ringe, die als 'uninteressant' gelten mögen, ausgeschlossen werden können. Andererseits muß man sich darüber im klaren sein, daß auch Ringe verlorengehen können, die in einer dreidimensionalen Einbettung eines Graphen Flächen von Polyedern darstellen. Als Beispiel betrachte etwa den Graphen zu einer Pyramide. Hier ist der Kreis, der die Grundfläche der Pyramide repräsentiert, kein starker Ring.

Die allgemeine Summenbildung in der Definition starker Ringe bedeutet eine eventuell nichtlokale Abhängigkeit der Eigenschaft 'stark', d.h. ob ein Ring stark ist, kann von der Existenz beliebig weit entfernt vorkommender, kürzerer Ringe abhängen. Die Entfernung zwischen zwei Knoten ist hierbei zu verstehen als die Länge eines kürzesten Pfades, der die Knoten verbindet. Abb. 13 zeigt eine solche Abhängigkeit: Durch 'Bekappung' des gegenüberliegenden 6er–Rings mit kürzeren Ringen wird aus dem zuvor starken Ring ein einfacher Ring, da er jetzt als Summe kürzerer Kreise darstellbar ist.

Abbildung 13: Starker Ring der Länge 6, der durch Ergänzung zum einfachen Ring wird

Bemerkung: Die allgemeine Summenbildung, die beim Ermitteln starker Ringe zu beachten ist, führt auch zu Schwierigkeiten bei der Angabe geeigneter Algorithmen für periodische Graphen. Hier konnte ein Algorithmus, der in allen Fällen korrekte und vollständige Ergebnisse garantiert, nur unter Einsatz von Methoden aus der Computeralgebra entwickelt werden (Goetzke (1992)).

Alle bisher betrachteten Definitionen sind unabhängig von möglichen Einbettungen der Graphen im Raum. Darstellungen von Graphen für Strukturen oder Teilen davon in der Ebene, wie z.B. das zweidimensionale Modell von Zachariasen (Zachariasen (1932)), haben häufig die Eigenschaft, *eben* zu sein, d.h. es gibt keine Überschneidungen von Kanten. Bei einer solchen Darstellung stimmen wegen der annähernd gleichen Länge der Kanten und der Form der Kreise die Ränder der Flächen mit den starken Ringen des Graphen überein, wenn wir die äußere Fläche, und damit den entsprechenden Kreis, außer acht lassen. Jeder Ring ist dann auch stark. Damit ergibt sich in diesen Fällen eine einfache Vorstellung von starken Ringen.

Für Einbettungen im dreidimensionalen Raum ist eine solche einfache Entsprechung im allgemeinen nicht gegeben, was ein Grund für das Fehlen einer allgemein akzeptierten Ringform für dreidimensionale Modelle sein mag (Rivier (1988)). Um einen ähnlichen Zusammenhang zwischen möglichen Einbettungen und Ringen wie im zweidimensionalen Fall herstellen zu können, ist daher eine von den bisher betrachteten Definitionen abweichende Ringdefinition erforderlich. Es liegt nahe, der Menge der starken Ringe diejenigen einfachen, nicht starken Ringe hinzuzufügen, die als Ränder von Polyederflächen in Einbettungen erhalten werden können. Dadurch wird z.B. vermieden, daß 'Bekappungen' wie in Abb. 13 dargestellt Einfluß darauf haben, ob ein einfacher Ring berücksichtigt wird, ohne daß sich Ringe wie die 6er–Ringe eines Würfels qualifizieren.

Um wie bisher eine Definition unabhängig von konkreten Einbettungen zu erhalten, stützen wir uns auf den bekannten Satz von Steinitz und Rademacher:

Ein Graph G ist das 1–Skelett eines konvexen, dreidimensionalen Polyeders genau dann, wenn G planar ist und dreifachzusammenhängend.

Dreifacher Zusammenhang ist für einen Graphen G mit mehr als drei Knoten dann gegeben, wenn zwei beliebige Knoten von G durch Löschen von einem oder zwei anderen Knoten nicht getrennt werden, d.h. weiterhin durch wenigstens einen Pfad verbunden sind. Ein Graph heißt *planar*, wenn es für ihn eine Einbettung in der Ebene gibt.

Semi–starker Ring: Ein Kreis eines Graphen G heißt *semi–starker Ring*, falls er ein starker Ring ist oder ein Ring, der Rand der Fläche eines dreifachzusammenhängenden, planaren Teilgraphen ist.

Die 6er–Ringe in den beiden Graphen von Abb. 13 sind semi–starke Ringe, während der 6er–Ring in Abb. 6 nicht semi–stark ist.

Aus der Definition folgt direkt, daß jeder starke Ring ein semi–starker Ring ist und jeder semi–starke Ring ein (einfacher) Ring. Wir erhalten damit insgesamt folgenden Zusammenhang für die verschiedenen Definitionen:

$$\text{Kreis} \supset \text{induzierter Kreis} \supset \text{Ring} \supset \text{semi–starker Ring} \supset \text{starker Ring} \supset$$
$$\text{sehr starker Ring} \supset \text{lokal kürzester Ring} \supset \text{global kürzester Ring}$$

und

$$\text{Kreis} \supset \text{minimaler Ring} \supset \text{sehr starker Ring}$$

Dabei bedeutet $K_i \supset K_j$, daß in jedem Graphen die Menge der Kreise (Ringe) von der Form K_j in der Menge der Kreise (Ringe) von der Form K_i enthalten ist.

4 Algorithmen

Für die Bestimmung von Ringen in periodischen Graphen wurde in Goetzke und Klein (1991) ein effizienter Algorithmus angegeben. Er läßt sich direkt für endliche Graphen verwenden. Auch für starke Ringe in periodischen Graphen wurde ein Algorithmus entwickelt (Goetzke (1992)). Er stützt sich auf Methoden aus der Computeralgebra. Bei diesem Algorithmus kann im allgemeinen allerdings nicht Effizienz garantiert werden, so daß bei periodischen Graphen mit höherer Knotenzahl, etwa bei Graphen für Zeolithe, längere Laufzeiten in Kauf genommen werden müssen. Im Fall endlicher (nicht periodischer) Graphen kann ein einfacheres Verfahren verwendet werden (Goetzke (1992)), das wir hier kurz wiedergeben.

Algorithmus starke Ringe

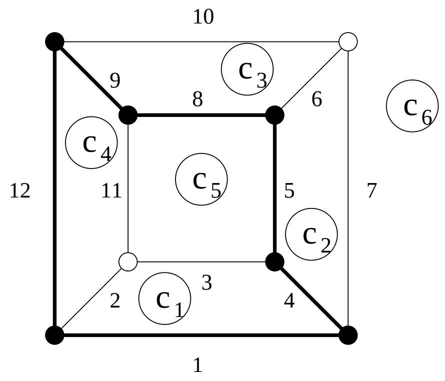
- Berechne alle Ringe minimaler Länge m, und nimm sie in die Ergebnismenge auf.
- Erstelle eine binäre Matrix mit einer Zeile für jede Kante und einer Spalte für jeden Ring minimaler Länge m.
- Setze einen Eintrag in einer Zeile auf 1, wenn der zur Spalte gehörende Ring die Kante enthält, für die die Zeile steht.
- Reduziere die Matrix durch Entfernen linear abhängiger Spaltenvektoren (Vektorreduktion).
- Überführe die Matrix in Spaltenstufenform.

Die starken Ringe werden nach der Länge aufsteigend ermittelt. Dabei wird die Matrix geeignet um Spalten für starke Ringe ergänzt.
Für eine feste Länge i, $i > m$, sind folgende Schritte durchzuführen:

- Berechne alle Ringe der Länge i.

- Betrachte nacheinander alle gefundenen Ringe als binäre Spaltenvektoren gemäß der in der Matrix getroffenen Zuordnung von Zeilen zu Kanten, und prüfe für jeden Vektor, ob er sich als Linearkombination der Spaltenvektoren der Matrix darstellen läßt. Die Addition ist dabei modulo 2 durchzuführen.
- Füge alle nicht darstellbaren Ringe der Ergebnismenge hinzu.
- Betrachte sukzessiv alle Spaltenvektoren der gefundenen starken Ringe; prüfe für jeden Vektor, ob er als Linearkombination der Spaltenvektoren der aktuellen Matrix darstellbar ist; falls nicht, erweitere die Matrix um den betreffenden Vektor. Überführe die Matrix nach jeder Erweiterung wieder in Spaltenstufenform.

In Abb. 14 ist der Übergang von einer Matrix, die alle 4er–Ringe des Würfelgraphen enthält, zu einer Spaltenstufenform angegeben. Dabei wird auch eine Vektorreduktion durchgeführt (hier Entfernung von c_6), da jeder der Ringe sich als Linearkombination der übrigen Ringe darstellen läßt.



E	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6
1	1	0	0	0	0	1
2	1	0	0	1	0	0
3	1	0	0	0	1	0
4	1	1	0	0	0	0
5	0	1	0	0	1	0
6	0	1	1	0	0	0
7	0	1	0	0	0	1
8	0	0	1	0	1	0
9	0	0	1	1	0	0
10	0	0	1	0	0	1
11	0	0	0	1	1	0
12	0	0	0	1	0	1

Vektor-
reduktion
$\longrightarrow$
Spalten-
stufenform

E	c_1	c_4	c_5	c_2	c_3
1	1	0	0	0	0
2	1	1	0	0	0
3	1	0	1	0	0
4	1	0	0	1	0
5	0	0	1	1	0
6	0	0	0	1	1
7	0	0	0	1	0
8	0	0	1	0	1
9	0	1	0	0	1
10	0	0	0	0	1
11	0	1	1	0	0
12	0	1	0	0	0

$\overset{?}{\longleftarrow}$

r
1
0
0
1
1
0
0
1
1
0
0
1

Abbildung 14: Vektorreduktion und Übergang zu Spaltenstufenform am Beispiel des Würfelgraphen

Bei der Berechnung semi–starker Ringe sind gemäß der Definition dieser Ringform alle nicht starken Ringe daraufhin zu untersuchen, ob sie die alternative Bedingung erfüllen.

Da bei der Bestimmung starker Ringe alle einfachen Ringe ebenfalls ermittelt werden, können diese im folgenden Algorithmus als gegeben angenommen werden.

Algorithmus semi–starke Ringe

- Berechne alle starken Ringe.
- Für jeden Ring, der nicht stark ist:
  - suche einen den Ring enthaltenden Teilgraphen mit den Eigenschaften
    - dreifachzusammenhängend
    - planar
  - falls ein solcher Teilgraph gefunden, nimm Ring in Ergebnis auf.

Die Eigenschaften 'dreifachzusammenhängend' und 'planar' können für jeden gegebenen endlichen Graphen effizient überprüft werden. Es gibt dazu Algorithmen mit Laufzeiten, die linear abhängig sind von der Größe des Graphen (für den dreifachen Zusammenhang etwa den Algorithmus von Hopcroft und Tarjan (1974) und für Planarität den PQ–Baum Algorithmus von Booth und Luecker (1976)). Das Problem der angegebenen Vorgehensweise liegt in der Bestimmung der Teilgraphen, die überprüft werden müssen. Hier sind geeignete Abbruchkriterien notwendig bzw. es ist eine äquivalente Definition gesucht, durch die ein solches Kriterium gegeben ist.

5 Ringstatistiken

Beim Aufstellen von Ringstatistiken für Strukturen ist eine Angabe der gewählten Ringdefinition sowie der Vorgehensweise beim Aggregieren von Information unabdingbar, um Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Besondere Vorsicht ist geboten, wenn Möglichkeiten zur Überdeckung von Strukturmodellen mit Ringen betrachtet werden. Bei Überdeckungen arbeitet man oft mit konkreten Koordinaten, d.h. man interessiert sich für Möglichkeiten, durch Anwenden von Symmetrieoperationen ausgewählte Bausteine mit Teilen eines Strukturmodells zur Deckung zu bringen.

Betrachten wir als Beispiel zwei Angaben aus der Literatur zu Ringen im Quarz (Hobbs (1995), Stixrude und Bukowinski (1990)). Als Anzahlen vorkommender Ringe werden in beiden Quellen sechs Ringe der Länge 6 und vierzig Ringe der Länge 8 genannt. Als Ringform wird der einfache Ring verwendet; für die Zählweise gilt, daß alle Ringe mit mindestens einem Zentralatom eines Tetraeders in der Elementarzelle gezählt werden.
Alle 6er– und 8er–Ringe im Quarz sind starke Ringe; die 8er–Ringe sind aber nicht sehr stark. Zählt man translationsäquivalente Ringe nur einfach, dann ergeben sich drei Ringe der Länge 6 und fünfzehn Ringe der Länge 8. Zählt man symmetrieäquivalente Ringe nur einfach, dann erhält man einen Ring der Länge 6 und vier Ringe der Länge 8.

Bei der Angabe von Überdeckungen ist genau festzulegen,

- womit • was • wie

überdeckt werden soll.
Zur Festlegung von 'womit' ist eine Menge von Bausteinen anzugeben, die für das Überdecken verwendet werden dürfen. Für Überdeckungen mit Ringen genügt dazu etwa die Angabe einer Ringform (einfach, stark,...).

Zwei Möglichkeiten sind bei 'was' meist von Interesse: Knotenüberdeckungen und Kantenüberdeckungen. Im ersten Fall sind Knoten durch Bausteine zu überdecken, im zweiten Fall Kanten. Welche Knoten und Kanten überdeckt werden sollen, kann von der Wahl der Bausteine abhängen. Bei Überdeckungen mit Ringen macht es zum Beispiel keinen Sinn zu verlangen, daß auch Knoten und Kanten überdeckt werden müssen, die keinem Kreis angehören. Offensichtlich ist jede Kantenüberdeckung auch immer eine Knotenüberdeckung, während die Umkehrung nicht gelten muß.
Bei der Festlegung, 'wie' überdeckt werden soll, kann auf sehr unterschiedliche Weise vorgegangen werden. So könnte eine Forderung lauten, daß möglichst wenige der vorgegebenen Bausteine verbraucht werden sollen. Im Fall von Ringen als Bausteinen ergibt sich daraus eine Bevorzugung großer Ringe. Mit der Forderung, die Anzahl nicht symmetrieäquivalenter Bausteine klein zu halten, würden häufig andere Ergebnisse erhalten werden als mit der Forderung, möglichst wenige Knoten bzw. Kanten mehrfach zu überdecken. Die Forderung, daß Knoten und Kanten nur einfach überdeckt werden dürfen, ist im Zusammenhang mit Ringen als Bausteinen bei Kantenüberdeckungen nicht sinnvoll.

In allen Fällen erscheint es angebracht, nur nicht redundante Mengen von Bausteinen als Überdeckungen zu betrachten, d.h. Mengen, aus denen kein Element entfernt werden kann, ohne daß die Überdeckungseigenschaft verlorengeht.

Sollen kurze Ringe (gleich welcher Form) bei der Festlegung einer Überdeckung bevorzugt werden, dann bietet sich folgende Vorgehensweise an:

- Füge einen Ring einer Überdeckung nur dann hinzu, wenn er einen Knoten (eine Kante) enthält, der (die) in keinem kürzeren Ring enthalten ist.

Offensichtlich gilt für Knoten- und Kantenüberdeckungen, daß mit dieser Vorgehensweise nur lokal kürzeste (Knotenüberdeckung) bzw. sehr starke Ringe (Kantenüberdekkung) in ihnen vorkommen können. Mit der Minimalitätsforderung für Überdeckungen kann sich allerdings ergeben, daß kürzeste Ringe nicht in einer Überdeckung enthalten sind. Betrachte dazu einen Graphen, der einen Ausschnitt einer Tetraederschicht von Delhayelith (oder Carletonit) repräsentiert (Abb. 15). Die 8er–Ringe in einer solchen Schicht enthalten Kanten, die in keinem 4er–Ring enthalten sind. Die Kanten der 4er–Ringe sind dagegen auch in 8er–Ringen enthalten. Es erscheint daher zweckmäßig, Überdeckungen immer zusammen mit den Angaben zu allen Ringvorkommen zu betrachten.

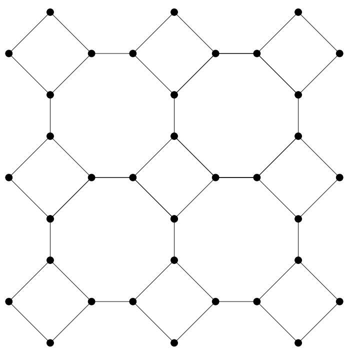


Abbildung 15: Kantenüberdeckung mit 8er–Ringen bei periodischer Fortsetzung

Im Fall endlicher Graphen sind die Knoten und Kanten, die zur äußeren Fläche gehören, geeignet zu beachten, wenn für Überdeckungen Abhängigkeiten von den Rändern des repräsentierten Modells vermieden werden sollen. So sind für den Graphen in Abb. 15 für Kantenüberdeckungen 4er– und 8er–Ringe notwendig, wenn nur der endliche Graph betrachtet wird und nicht seine periodische Fortsetzung in der Ebene.

In Abb. 16 sind für einige Zeolithe Knoten- und Kantenüberdeckungen angegeben, die sich gemäß der oben beschriebenen Vorgehensweise unter Berücksichtigung aller vorhandenen Symmetrien ergeben. Sie sind den Angaben für *secondary building units* gegenübergestellt, wie sie im Zeolith–Atlas (Meier und Olson (1992)) zu finden sind.

Struktur	**Zeolith–Atlas**	**Knotenüber–deckung**	**Kantenüber–deckung**	**Ringe (einfach)**
Cancrinite (CAN)	single 6-rings in AB sequence (or single 4-rings)	1 * 4	1 * 4, 1 * 6	4, 6, 10, 12
Cesium Alumino-silicate (CAS)	5–1	1 * 5	1 * 5, 1 * 6	5, 6, 8
Edingtonite (EDI)	4=1	1 * 4	1 * 4 , 1 * 8 oder 1 * 8	4, 8
Heulandite (HEU)	4–4=1	1 * 5 oder 1 * 4, 1 * 5	1 * 4, 1 * 5, 1 * 8	4, 5, 6, 8, 10, 12
Wenkite (-WEN)	two single 6-rings + one single 8-ring	1 * 4	2 * 4	4, 6, 8, 10
ZSM–5 (MFI)	5–1	3 * 5	5 * 5 , 2 * 6 oder 1 * 4, 5 * 5, 1 * 6	4, 5, 6, 10

Abbildung 16: Vergleich verschiedener Überdeckungsformen

6 Zusammenfassung

Graphen eignen sich sehr gut für die systematische Betrachtung von Strukturmodellen auf unterschiedlichem Abstraktionsniveau. Sie bieten eine formale Grundlage für die exakte Definition von Begriffen und damit für die Realisierung von Algorithmen zur automatischen Analyse von Strukturen.

Die Diskussion der verschiedenen Ringdefinitionen und Überdeckungsformen zeigt die Notwendigkeit einer eindeutigen Begriffsbildung und macht deutlich, daß die Wahl einer geeigneten Definition durchaus nicht trivial sein muß.

Für die Untersuchung kristalliner Strukturen entwickelte Begriffe und Algorithmen können zum Teil direkt für die Analyse von Modellen nichtkristalliner Strukturen übernommen werden. Unter der Annahme, daß Modelle endlich sind, lassen sich aber in einigen Fällen auch effizientere Algorithmen angeben.

7 Literatur

Bell R.J. und P. Dean (1972). The Structure of Vitreous Silica: Validity of the Random Network Theory. *Phil. Mag.*, 25, S. 1381-1388

Bersohn M. (1973). An Algorithm for Finding the Synthetically Important Rings of a Molecule. *J. Chem. Soc. Perkin I*, S. 1239-1241

Booth K.S. und G.S. Lueker (1976). Testing for the Consecutive Ones Property, Interval Graphs, and Graph Planarity Using PQ–tree Algorithms. *J. of Comp. and Sys. Sciences*, 13, S. 335-379

Chung S.J., T. Hahn und W.E. Klee (1984). Nomenclature and Generation of Three–Periodic Nets: the Vector Method. *Acta Cryst.*, A 40, S. 42-50

Corey E.J. und G. A. Petersson (1972). An Algorithm for Machine Perception of Syntheti cally Significant Rings in Complex Cyclic Organic Structures. *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, S. 460-465

Corey E.J. und W.T. Wipke (1969). Computer-Assisted Design of Complex Organic Syntheses. *Science*, 166, S. 178-192

Fugman R., V. Dolling und H. Nichelson (1967). *Angew. Chemie Int. Ed.*, 6, S. 723

Goetzke K., H.–J. Klein und P. Kandzia (1988). Automatic Crystal Chemical Classification of Silicates Using Direction–labeled Graphs. In: *Proc. Int. Workshop on Graph–Theoretic Concepts in Computer Science* (H. Göttler and J. Schneider, eds.), Lecture Notes in Computer Science, 314, S. 242-254, Springer–Verlag, Berlin

Goetzke K. und H.–J. Klein (1991). Properties and Efficient Algorithmic Determination of Different Classes of Rings in Finite and in Infinite Polyhedral Networks. *J. of Non–Crystalline Solids*, 127, S. 215-220

Goetzke K. (1992). Graphentheoretische und algebraische Verfahren für die Analyse von Kristallstrukturen. Dissertation, Mathem.–Naturwiss. Fakultät der Univ. Kiel, 134 S.

Guttman L. (1990). Ring Structure of the Crystalline and Amorphous Forms of Silicon Dioxide. *J. of Non-Cryst. Solids*, 116, S. 145-147

Hobbs L.W. (1995). Network Topology in Aperiodic Networks. *J. of Non–Crystalline Solids*, 192&193, S. 79-91

Hopcroft J. und R. Tarjan (1974). Efficient Planarity Testing. *J. of the ACM*, 21, 4, S. 549-568

King S.V. (1967). Ring Configurations in a Random Network Model of Vitreous Silica. Nature, 213, S. 1112-1113

Marians C.S. und L.W. Hobbs (1988). The Phase Structure of Aperiodic SiO_2 as a Func–

tion of Network Topology. *J. of Non–Crystalline Solids*, 106, S. 309-312

Meier W.M. und D.H.Olson (1992). Atlas of Zeolite Structure Types. *Zeolites*, 12, 5

Müller B. und R. Schubert (1988). Computerprogramm zur Ringverteilung in Netzwerk–modellen. *Exp. Technik der Physik*, 36, 2, S. 135-140

Plotkin M. (1971). Mathematical Basis of Ring-Finding Algorithms in CIDS. *J. of Chem. Doc.*, 11, 1, S. 60-63

Rivier N. (1988). Topology and Ring Statistics in Covalent Glasses. *J. of Non-Cryst. Solids*, 106, S. 278-281

Shackelford J.F. (1982). Triangle Rafts – Extended Zachariasen Schematics for Structure Modeling. *J. of Non-Cryst. Solids*, 49, S. 19-28

Zachariasen W.H. (1932). The Atomic Arrangement in Glass. *J. Am. Chem. Soc.*, 54, S. 3841

Zoltai T. (1960). Classification of Silicates and Other Minerals with Tetrahedral Structures. *Am. Miner.*, 45, S. 960-973