

Wie viele kristalline Netzwerke aus vierfach koordinierten Atomen gibt es?

Ulrich Müller*

Im Diamanten bilden die Atome ein periodisches, dreidimensionales Netzwerk aus tetraedrisch koordinierten Atomen. Ein gleichartiges Netzwerk hat Cristobalit, wobei Si-O-Si-Gruppen an die Stelle von C-C-Bindungen treten. Eine Vielzahl weiterer Netzwerke mit solchermaßen verknüpften tetraedrischen Baueinheiten kennen wir von den SiO_2 - und H_2O -Modifikationen und vor allem von den Zeolithen.^[1] In dem Netzwerk gibt es Knoten (Si-Atome), Kanten (Si-O-Si-Bindungen) und eingeschlossene Hohlräume. Die Hohlräume kann man als Pflastersteine behandeln, und eine Zeolith-Struktur ist dann eine dreidimensionale, periodische Pflasterung. Dabei können verschiedene geformte Pflastersteine kombiniert sein; in Zeolithen sind es zum Beispiel Würfel, hexagonale Prismen, β -Käfige (Oktaeder mit abgeschnittenen Ecken) und etliche mehr. Jeder Knoten ist in erster Sphäre mit vier weiteren Knoten verknüpft; in zweiter (und dritter usw.) Sphäre können es aber verschiedene Knoten sein, und sie können mit verschiedenen Mustern untereinander verknüpft sein. Deshalb kann es verschiedene Sorten von Knoten geben. Je nachdem, wie viele Sorten von Knoten es gibt, nennt man das Netzwerk uninodale, binodale usw.

In zwei Dimensionen gibt es elf mögliche uninodale Pflasterungen, die schon von Johannes Kepler beschrieben wurden,^[2] und 508 binodale Pflasterungen.^[3] Ein Verfahren, um die Zahl der möglichen Pflasterungen zu berechnen, wurde vom Mathematiker Dress und seinen Mitarbeitern entwickelt.^[4, 5] Damit konnte die Zahl 508 bestätigt werden,^[6] und es wurden 16 774 Möglichkeiten für trinodale zweidimensionale Pflasterungen ermittelt.^[7] Jetzt wurde von derselben Arbeitsgruppe das Rechenverfahren auf dreidimensionale Pflasterungen erweitert,^[8] was sogar einen Artikel in der Frankfurter Allgemeinen Zeitung (am 13.10.99) wert war. Eine zentrale Rolle bei der Berechnung spielen die „Delaney-Symbole“. Mit diesen werden die Nachbarschaftsverhältnisse um die Pflastersteine in kompakter Weise erfasst. Die Abzählung aller periodischen Pflasterungen läuft auf das Abzählen von Delaney-Symbolen hinaus.

Am Beispiel der Netzwerke mit vierfach verknüpften Knoten werden erste Ergebnisse vorgestellt. Dabei wird zwischen „einfachen“ und „quasi-einfachen“ Pflasterungen unterschieden. Das ist eine Unterscheidung, die der Intuition von Chemikern etwas zuwiderläuft. Bei einer „einfachen“

Pflasterung treffen sich an jeder Kante genau drei Pflastersteine und an jeder Ecke eines Steins genau drei Flächen; die Pflasterung gilt auch dann als „einfach“, wenn verschiedene Sorten von Steinen vorhanden sind. Pflastersteine können also z.B. Würfel, Tetraeder und Prismen sein, aber keine Oktaeder; eine aus Sicht des Chemikers einfache Packung von Würfeln ist aber nicht „einfach“ (weil sich vier Würfel pro Kante treffen).

Für „einfache“ uninodale Netzwerke gibt es neun Pflasterungen, von denen sechs bekannten Zeolith-Typen entsprechen und die übrigen drei von O’Keeffe beschrieben wurden.^[9] Diamant, Lonsdaleit (hexagonaler Diamant), Cristobalit, Gmelinit, Cancrinit und weitere uninodale Silicate werden den berechneten 285 möglichen „quasi-einfachen“ Pflasterungen mit vierfach verknüpften Knoten zugerechnet. Manche, aus Sicht des Mathematikers noch kompliziertere Fälle (weder „einfach“ noch „quasi-einfach“), zu denen Quarz gehört, sind hier noch nicht erfasst. Die Zahl der „einfachen“ binodalen und trinodalen Pflasterungen wird zu 117 bzw. 926 errechnet; der Mehrzahl davon entspricht keine bekannte Struktur. Zwei davon sind in Abbildung 1 gezeigt. Andererseits sind Zeolithe mit bis zu zwölf verschiedenen Knotensorten bekannt.

Die unterschiedliche Sichtweise dessen, was „einfach“ ist, hat mit dem Ansatz zu tun: Für Dress et al. sind die Pflastersteine der Ausgangspunkt der Betrachtung, Chemiker richten dagegen ihr Augenmerk mehr auf das Netzwerk der chemischen Bindungen, auf die Knoten (Atome) und auf Koordinationspolyeder (die keine Pflastersteine sind). Für Chemiker (und Kristallographen) ist das Problem mathematisch noch nicht gelöst. Die Mathematiker können zwar exakt berechnen, wie viele Pflasterungen möglich sind; manche verschiedene Pflasterungen können aber dasselbe Netzwerk ergeben. Den berechneten 294 (9 + 285) einfachen und quasi-einfachen uninodalen Pflasterungen entsprechen nur 154 oder ein paar mehr vierfach verknüpfte Netzwerke. Die genaue Zahl der Netzwerke kann noch nicht berechnet werden; an der Lösung dieses Problems brütet die Arbeitsgruppe Dress noch. Das Rechenverfahren erfasst auch nicht solche Kristallstrukturen, bei denen zwei gleiche Netzwerke ineinander schweben, so wie dies beim Cu_2O der Fall ist.

Ein Widerspruch besteht zu früheren Berechnungen. Treacy et al.^[10] haben mit Hilfe von Graphen und „simulated annealing“ 6471 uninodale Netzwerke aus vierfach verknüpften Knoten gefunden; die Autoren räumen allerdings gewisse Mängel ihres Verfahrens ein und geben an, dass ihre Liste nicht vollständig ist. Dress et al.^[8] gehen darauf leider nicht ein, und genauso wenig zitieren sie zahlreiche frühere Arbei-

[*] Prof. Dr. U. Müller
Fachbereich Chemie der Universität
35032 Marburg (Deutschland)
Fax: (+49) 6421-28289-17
E-mail: mueller@chemie.uni-marburg.de

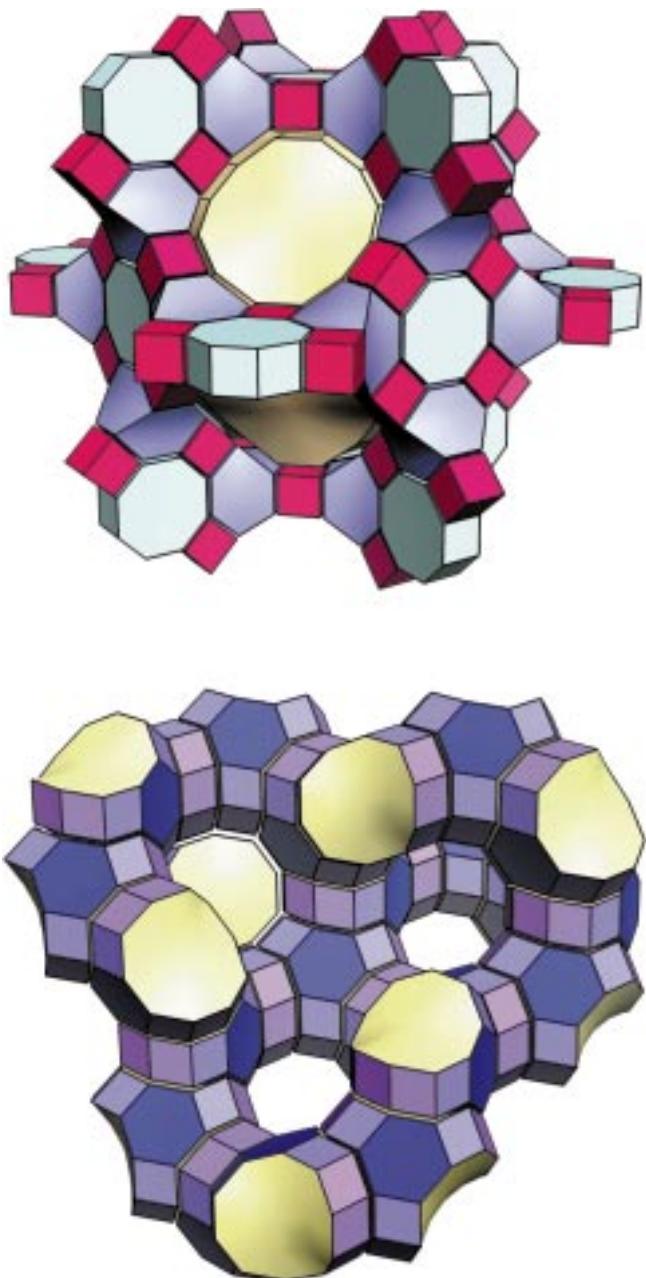


Abbildung 1. Zwei der 285 möglichen binodalen Pflasterungen (Bilder von Delgado, genehmigte Wiedergabe aus Lit. [8]; © 1999, McMillan Magazines).

ten, die sich mit der systematischen Klassifizierung und Abzählung der Strukturmöglichkeiten von Zeolithen (und anderen Netzwerken) befassen, z. B. von Smith et al.^[11] oder von Bosmans und Andries^[12] (zahlreiche weitere Zitate siehe unter Lit. [10] und [12]).

Bei einem uninodalen Netzwerk könnte man die Knoten mit verschiedenen Farben markieren oder mit Atomen verschiedener Elemente besetzen, ohne dass sich an dem Netzwerk etwas ändert. Die bisherige Behandlung der Pflasterungen unterscheidet keine Markierungen dieser Art. Diamant, Zinkblende und Chalkopyrit (CuFeS_2) haben dieselbe Pflasterung und dasselbe Netzwerk und werden nicht unterschieden. Kristallchemisch ist es eine durchaus wichtige Frage, wie viele verschiedene Markierungen bei

einem gegebenen Netzwerk möglich sind, d.h., wie viele Kristallstrukturtypen es aufgrund von Substitution gibt. Wie man die Zahl möglicher Substitutionsderivate mit Hilfe von Gruppentheorie und Kombinatorik berechnen kann, ist seit 1974 bekannt.

Glücklicherweise hat McLarnan die für Chemiker kaum verständlichen mathematischen Abhandlungen von White^[13] in die für uns besser zugängliche Kristallographen-Sprache übersetzt und die Anwendung auch gleich bei Schichtsilikaten, den Stapelvarianten von dichtesten Kugelpackungen und den Substitutionsderivaten des Wurtzit-Typs vorgeführt;^[14] weitere Ausführungen dazu siehe auch unter Lit. [15]. Ausgangspunkt ist die Raumgruppe der unsubstituierten Kristallstruktur (Aristotyp genannt). Durch Substitution verringert sich die Symmetrie, d.h., man kommt zu Untergruppen der Raumgruppe des Aristotyps. Welche Untergruppen in Betracht kommen, wird durch Aufstellung eines Bärnighausen-Stammbaums von Gruppe-Untergruppe-Beziehungen ermittelt.^[16] Mit etwas Matrizen-Algebra und etwas Kombinatorik bezüglich der zu besetzenden Punktlagen in jeder Raumgruppe lassen sich die Zahlen möglicher Strukturtypen für jede Raumgruppe des Stammbaums berechnen. Da man die Besetzung von Lücken in einer Atompackung ebenso wie die Erzeugung von Vakanzen rechnerisch wie eine Substitution von Lücken gegen Atome oder umgekehrt behandeln kann, ist die Methode nicht nur auf echte Substitutionsderivate beschränkt.

- [1] W. M. Meier, D. H. Olson, C. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Elsevier, London, **1996**.
- [2] J. Kepler, *Harmonice Mundi Libri II*, S. 31–36; J. Plank, Linz **1619**. Deutsche Übersetzung von M. Caspar: *Weltharmonik II*, Oldenbourg, München, **1939**, S. 67–72.
- [3] B. Grünbaum, H. D. Löckenhoff, G. C. Shephard, A. Temsvari, *Geometriae Dedicata* **1985**, 19, 109.
- [4] A. W. M. Dress, R. Scharlau, *Mitt. Mathem. Seminar Gießen* **1984**, 164, 83.
- [5] A. W. M. Dress, *Adv. Math.* **1987**, 63, 196.
- [6] A. W. M. Dress, D. Huson, *Geometriae Dedicata* **1987**, 24, 295.
- [7] D. H. Huson, *Geometriae Dedicata* **1993**, 47, 269.
- [8] O. Delgado Friedrichs, A. W. M. Dress, D. H. Huson, K. Klinowski, A. L. Mackay, *Nature* **1999**, 400, 644.
- [9] M. O'Keeffe, B. Hyde, *Crystal Structures I: Patterns and Symmetry*, Monograph, Mineralogical Association of America, Washington, **1996**.
- [10] M. M. J. Treacy, K. H. Randall, S. Rao, J. A. Perry, D. J. Chadi, *Z. Kristallogr.* **1997**, 212, 768.
- [11] J. V. Smith, *Am. Mineral.* **1977**, 62, 703; J. V. Smith, *Am. Mineral.* **1978**, 63, 960; J. V. Smith, *Am. Mineral.* **1979**, 64, 551; J. V. Smith, M. Bennett, *Am. Mineral.* **1981**, 66, 777; J. V. Smith, M. Bennett, *Am. Mineral.* **1984**, 69, 104; J. V. Smith, *Towards a comprehensive mathematical theory for the topology and geometry of microporous materials in Zeolites; Facts, Figures, Future* Vol. 49A (Hrsg.: P. A. Jacobs, R. A. V. Santen), Elsevier, Amsterdam, **1989**, S. 29.
- [12] H. J. Bosmans, K. J. Andries, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990** 46, 832; K. J. Andries, H. J. Bosmans, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990** 46, 847; K. J. Andries, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990** 46, 855.
- [13] D. White, *Proc. Am. Math. Soc.* **1974**, 47, 41; D. White, *Discrete Math.* **1975**, 13, 277.
- [14] T. J. McLarnan, *Z. Kristallogr.* **1981**, 155, 227; T. J. McLarnan, *Z. Kristallogr.* **1981**, 155, 247; T. J. McLarnan, *Z. Kristallogr.* **1981**, 155, 269; T. J. McLarnan, W. H. Baur, *J. Solid State Chem.* **1982**, 42, 283.
- [15] U. Müller, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1992**, 48, 172; U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 529.
- [16] H. Bärnighausen, *MATCH Commun. Math. Chem.* **1980**, 9, 139.