

Sind Kugelpackungen mit größerer Dichte als bei den dichtesten Kugelpackungen möglich? Wie viele dichteste Kugelpackungen gibt es?

Von Ulrich Müller*

Zum Neujahr 1611 schrieb Johannes Kepler seinem Gönner in Prag, dem kaiserlichen Hofrat Wackher von Wackenfels, eine launige 24seitige Epistel, in der er sich Gedanken über die Ursache der Sechseckform der Schneeflocken machte^[1]. Er entwirft folgendes Bild: Wasserdampf, sobald er die eindringende Kälte fühlt, erstarre zu Kügelchen von bestimmter Größe, die er „Dunstkügelchen“ (sphaerae vapidae) nennt. Die Dunstkügelchen berühren sich in einer bestimmten Anordnung, nämlich in derjenigen, die wir heute kubisch-dichteste Kugelpackung nennen und die wir als Strukturprinzip vieler Metalle und der festen Edelgase kennen. Zu dieser Packung sagt Kepler: „Sie wird so dicht wie möglich; in keiner anderen Anordnung können mehr Kugeln im selben Gefäß untergebracht werden“^[2]. In der Bezeichnung dichteste Kugelpackung kommt zum Ausdruck, daß Chemiker, Physiker und Kristallographen diese Keplersche Aussage intuitiv längst als gültig akzeptiert haben; mathematisch bewiesen wurden sie indessen erst 1991 durch W. Y. Hsiang^[3].

Für periodisch geordnete Kugelpackungen, d. h. für Gitterpackungen, hat Gauß den Beweis für die höchste Packungsdichte erbracht, obwohl er mit keinem Wort auf Kugelpackungen eingeht^[4]. Er hat aber das Konzept des Gitters eingeführt; indem er es in Verbindung mit den Hauptsätzen aus der Zahlentheorie von Seeber^[5] bringt, stellt er fest: Für das Volumen V der (primitiven) Elementarzelle eines Gitters gilt immer $V\sqrt{2} \geq abc$, wenn die Flächen- und Raumdiagonalen der Zelle nicht kleiner sind als die Gitterparameter a , b und c . Daß daraus die Obergrenze für die Raumerfüllung einer gitterförmigen Kugelpackung folgt, wurde von Minkowski gezeigt^[6]. Die der Gaußschen Bedingung entsprechende primitive Elementarzelle der kubisch-dichtesten Kugelpackung ist eine rhomboedrische Zelle mit den Kantenlängen $a = b = c = 2r$ und dem Volumen $V = \frac{1}{2}a^3\sqrt{2}$ (r = Radius einer Kugel). Dieses Volumen ist gerade gleich dem Gaußschen Grenzwert: $V\sqrt{2} = (\frac{1}{2}a^3\sqrt{2})\sqrt{2} \geq a^3$ (es ist auch für jede andere dichteste Kugelpackung gerade gleich). Ein Kristallgitter mit einem kleineren Volumen der Elementarzelle, d. h. mit höherer Packungsdichte, ist demnach für eine Kugelpackung nicht möglich. Die Aussage gilt aber nur, wenn ein Kristallgitter vorliegt.

So wie Chemiker zur Zeit vom „Fußballfieber“ erfaßt sind, so wird bei Kristallographen das Thema der Quasikristalle äußerst lebhaft diskutiert. Quasikristalle haben Symmetrie (z. B. fünfzählige Drehachsen oder ikosaedrische Symmetrie), und es gibt eine Nahordnung um die Atome, aber keine dreidimensional periodische Ordnung. Könnte es quasikristalline Kugelpackungen geben, deren Raumerfüllung größer ist als in einer kubisch-dichtesten Kugelpackung? Da zwölf Kugeln, die eine zentrale Kugel gleicher Größe ikosaedrisch umgeben, einander nicht berühren, erscheint es zunächst denkbar, eine größere Raumerfüllung zu erreichen (die Koordinationszahl in einer dichtesten Kugelpackung beträgt 12). Von Mathematikern wurden Beweise

mit Obergrenzen für die Raumerfüllung erbracht, mit Werten, die sich im Laufe der Jahre in der dritten oder vierten Dezimalstelle ein wenig verringerten, z. B. 0.77964 (1958), 0.77844 (1986) und schließlich 0.77836 (1988). Es hat auch wiederholt Versuche gegeben, nichtperiodische Kugelpackungen zu konstruieren, etwa mit fünfzähliger Symmetrie^[7] oder aus Schalen mit ikosaedrischer Symmetrie^[8], aber noch nicht einmal die Raumerfüllung einer dichtesten Kugelpackung wurde erreicht.

Zentraler Punkt in der Beweisführung von Hsiang sind die Wirkungsbereiche der Kugeln (auch Voronoi-Zellen, Dirichlet-Domänen oder Wigner-Seitz-Zellen genannt). Der Wirkungsbereich einer Kugel ist das Polyeder, das sich ergibt, wenn man die mittelsenkrechten Ebenen auf alle Verbindungslinien von der betrachteten Kugel zu den umgebenden Kugeln bildet (bei sich berührenden Kugeln sind das die tangentialen Ebenen zwischen diesen Kugeln). Kepler hat den Wirkungsbereich einer Kugel in der kubisch-dichtesten Kugelpackung am Beispiel der Packung der Kerne in einem Granatapfel beschrieben. Die anfangs runden Kerne werden, während die Schale erhärtet und sie beständig weiterwachsen, zusammengedrängt und umgepreßt, wobei sie die Lücken immer mehr ausfüllen und schließlich die Form von Rhombendodecaedern annehmen (Abb. 1). In einer beliebigen Kugelpackung füllen die Wirkungsbereiche den Raum lückenlos, so daß sich die Raumerfüllung durch die Kugeln aus dem Verhältnis des Kugelvolumens zum mittleren Volumen aller Wirkungsbereiche ergibt. Der Wirkungsbereich einer Kugel in der kubisch-dichtesten Kugelpackung, das Rhombendodecaeder, hat für Kugeln mit Radius $r = 1$ ein Volumen von $4\sqrt{2}$. Mit dem Kugelvolumen von $\frac{4}{3}\pi$ folgt daraus der bekannte Wert für die Raumerfüllung der kubisch-dichtesten Kugelpackung von $\frac{4\pi}{3}/(4\sqrt{2}) = \frac{1}{6}\pi\sqrt{2} = 0.7404805$.

Der kleinste mögliche lokale Wirkungsbereich für eine einzelne Kugel ergibt sich, wenn sie ikosaedrisch koordiniert ist^[9]; dieser Wirkungsbereich ist ein Pentagondodecaeder (Abb. 1), es hat ein Volumen von $10\sqrt{2(65 - 29\sqrt{5})}$, woraus sich eine lokale Raumerfüllung von 0.7546974 ergibt. Deshalb war dieser Wert auch als Obergrenze für Kugelpackungen vermutet, jedoch nie bewiesen worden^[9]. Da der Raum nicht lückenlos mit Pentagondodecaedern ausgefüllt werden kann, müssen andere Kugeln andere Wirkungsbereiche haben. Wie groß ist das mittlere Volumen aller Wirkungsbereiche mindestens?

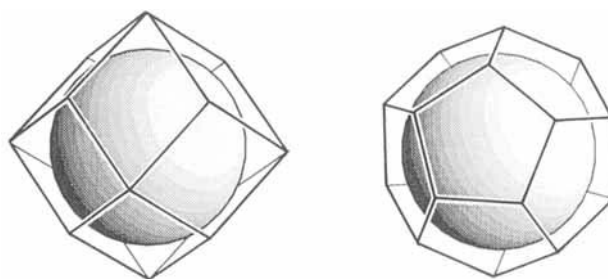


Abb. 1. Rhombendodecaeder (links) und Pentagondodecaeder (rechts), die eine Kugel gleicher Größe umhüllen.

[*] Prof. Dr. U. Müller
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg

Tabelle 1. Anzahl möglicher Stapelvarianten von dichtesten Kugelpackungen in Abhängigkeit vom Raumgruppentyp [15]. N = Anzahl der Schichten pro Schichtpaket.

N	$P6_3/mmc$	$P6_3mc$	$P6m2$	$P3m1$	$P3m1$	$R3m$	$R3m$	Summe
2	1 [a]	—	—	—	—	—	—	1
3	—	—	—	—	—	1 [b]	—	1
4	1	—	—	—	—	—	—	1
5	—	—	—	1	—	—	—	1
6	1	—	1	—	—	—	—	2
7	—	—	—	3	—	—	—	3
8	2	—	2	2	—	—	—	6
9	—	—	—	3	3	1	—	7
10	3	—	6	5	2	—	—	16
11	—	—	—	11	10	—	—	21
12	3	1	12	11	15	1	—	43
24	30	70	990	984	57 208	6	2	59 290
36	252	3 514	65 268	65 240	159 005 154	28	42	159 139 498
48	2040	173 740	4 192 200	4 192 080	488 667 525 580	120	620	488 676 086 380

[a] Hexagonal-dichteste Kugelpackung. [b] Kubisch-dichteste Kugelpackung, Raumgruppe $Fm\bar{3}m$.

Um dies zu ermitteln, hat Hsiang eine zweite Schale von umgebenden Kugeln betrachtet, das sind 42 bis 44 Kugeln um die 12 Kugeln der ersten Schale, zusammen mit der inneren Kugel also 55 bis 57 Kugeln. Die enorme Aufgabe bestand darin, alle möglichen Konfigurationen zu analysieren und die Wirkungsbereiche der Kugeln der ersten Schale zu ermitteln. Die meisten Konfigurationen konnten eliminiert werden, weil sie zu große Volumina ergeben; von weiteren Konfigurationen mußte gezeigt werden, daß sie einigen wenigen Schlüsselkonfigurationen nahekommen. Die Unterscheidung dieser Fälle macht den Hauptteil der Beweisführung aus, die sich über 150 Seiten erstreckt. Zunächst wird bewiesen, daß die globale Raumerfüllung nicht größer sein kann als die lokale Raumerfüllung in einem Pentagondodecaeder. Mit dem Konzept einer „semiglobalen“ Raumerfüllung kann schließlich die maximale globale Raumerfüllung ermittelt werden, sie beträgt 0.7404805.

Hsiang hat seinen Beweis zunächst an Mathematiker weitergegeben, die nun Gelegenheit haben, seine Richtigkeit nachzuprüfen. Die Arbeit wurde durch zwei Artikel über sie bekannt^[10, 11].

Ein anderes, lange Zeit nicht gelöstes Problem war die Frage nach der möglichen Zahl verschiedener dichtester Kugelpackungen, die die gleiche Raumerfüllung haben wie die kubisch-dichteste Kugelpackung. Da beim Stapeln von hexagonalen Kugelschichten jede beliebige Stapelfolge der Schichtlagen A, B und C möglich ist, sofern nie zwei Schichten der gleichen Lage benachbart sind, gibt es unendlich viele Stapelmöglichkeiten. Aber wie viele Möglichkeiten sind es bei periodischen Stapelungen, bei denen sich ein Paket aus einer gegebenen Menge von Schichten periodisch wiederholt? Hier ist zunächst eine Klarstellung notwendig: Betrachtet man in der kubisch-dichtesten Kugelpackung eine Stapelrichtung schräg zur Schichtebene $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A \dots$, dann hat man bereits nach einer Schicht eine translatorisch äquivalente Schicht (eine Schicht pro Schichtpaket). Will man als Stapelrichtung nur die Richtung senkrecht zu den Schichten betrachten, dann wiederholt sich das Schichtpaket erst nach drei Schichten, $(ABC) \rightarrow (ABC) \dots$. Eine schräge Stapelung eines Pakets aus N Schichten ergibt immer eine rhomboedrische Struktur, die sich in hexagonaler Zellaufstellung mit einem Paket aus $3N$ Schichten beschreiben läßt. Im folgenden wird nur die senkrechte Stapelrichtung betrachtet.

Für eine kleinere Menge von Schichten pro Paket kann die Anzahl der Möglichkeiten abgezählt werden^[12–14]. Wie man die Anzahl für eine beliebige Menge von Schichten pro

Paket berechnen kann, wurde erst 1981 von McLarnan gezeigt^[15], basierend auf dem Hauptsatz von Pólya^[16], mit dem auch die Anzahl von Isomeren bei organischen Verbindungen berechnet werden kann. Nimmt man noch etwas Gruppentheorie und den von White erweiterten Satz von Pólya^[17, 18] zu Hilfe, so kann man auch berechnen, wie viele Stapelvarianten es mit einer bestimmten Symmetrie (Raumgruppe) gibt. Tabelle 1 ist ein Auszug aus den von McLarnan berechneten Zahlen. Die Tabelle läßt erkennen, warum es ein bedeutender Fortschritt ist, die Anzahl nun auch in Abhängigkeit der Symmetrie berechnen zu können: Die riesigen Zahlen ergeben sich bei niedriger Symmetrie, während bei den höhersymmetrischen Raumgruppentypen $P6_3/mmc$ und $R3m$ vergleichsweise wenige Vertreter vorkommen. Kristallchemisch vernünftige Strukturen sind in aller Regel nur die mit höherer Symmetrie. Mit dem von McLarnan beschriebenen Verfahren^[18] läßt sich auch berechnen, wie viele Kristallstrukturtypen mit welcher Symmetrie bei beliebigen anderen Verbindungen möglich sind, sofern sie irgend einem eindeutig formulierbaren Packungsprinzip gehorchen^[19].

Herrn Prof. Dr. F. Krafft, Universität Marburg, danke ich für seine Hilfe beim Aufspüren von Keplers Schriften.

- [1] J. Kepler, *Strena seu de nive sexangula*, G. Tampach, Frankfurt, 1611. Abgedruckt in: *Johannes Kepler – gesammelte Werke* (Hrsg.: W. van Dyck, M. Caspar, F. Hammer), Bd. IV, C. H. Beck, München, 1941, S. 261–280. Deutsche Übersetzung von F. Rossmann, *Neujahrsgabe oder Vom sechseckigen Schnee*, in: *Dokumente der Morphologie, Symbolik und Geschichte*, W. Keiper, Berlin, 1943.
- [2] „Coaptatio fiet arctissima: ut nullo praetera ordine plures globuli in idem vas compingi queant“.
- [3] W. Y. Hsiang, Reports PAM-530 und PAM-535. Center for Pure and Applied Mathematics, University of California, Berkeley, 1991. *Bull. Brazilian Math. Soc.*, im Druck.
- [4] C. F. Gauß, *Werke II*, Königliche Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen, 1876, S. 188–196.
- [5] L. A. Seeber, *Untersuchungen über die Eigenschaften der positiven ternären quadratischen Formen*, Freiburg, 1831.
- [6] H. Minkowski, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math. Phys. Kl.* 1904, 311.
- [7] B. G. Bagley, *Nature* 1965, 208, 674; *ibid.* 1970, 225, 1040.
- [8] A. L. Mackay, *Acta Crystallogr.* 1962, 15, 916.
- [9] L. Fejes Tóth, *Lagerungen in der Ebene, auf der Kugel und im Raum*, Springer, Berlin, 1953, S. 171.
- [10] I. Stewart, *New Scientist* 1991, 130, Nr. 1777, 29.
- [11] N. Max, *Nature* 1992, 355, 115.
- [12] G. Hägg, *Ark. Kemi Mineral. Geol. B* 1943, 16, 1.
- [13] G. S. Zhdanov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1945, 48, 40.
- [14] P. A. Beck, *Z. Kristallogr.* 1967, 124, 101.
- [15] T. J. McLarnan, *Z. Kristallogr.* 1981, 155, 269.
- [16] G. Pólya, *Acta Math.* 1937, 68, 145.
- [17] D. E. White, *Discrete Math.* 1975, 13, 277.
- [18] T. J. McLarnan, *Z. Kristallogr.* 1981, 155, 277.
- [19] U. Müller, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1992, 48, 172.