

# The Hard Core of Soft Matter: Kugelsysteme in der weichen Materie

Gerd E. Schröder-Turk

*Stochastische und deterministische Modelle für Vielteilchen-Systeme bestehend aus harten Kugeln sind klassische Probleme sowohl der Mathematik als auch der Physik. Wichtig für ihr Verständnis ist die Tatsache, dass die deterministische Frage nach der dichtesten Konfiguration und die statistische Frage nach der typischen Konfiguration zu ähnlichen Antworten führen. Viele Eigenschaften dieser auf den ersten Blick einfachen Modelle können heute in der Physik der weichen und granularen Materie direkt beobachtet werden.*

Auf dem Ivanhoe-Trinkwasserreservoir in der Nähe von Los Angeles schützen Millionen schwarzer Plastikhohlkugeln die Wasseroberfläche vor direkter Sonneneinstrahlung, siehe Abbildung 1. Dieses Bild illustriert anschaulich die unterschiedlichen Morphologien oder Phasen, die Ensembles harter Kugeln bilden können. Zwei Grenzfälle sind wohlbekannt: Nach Kepler, Gauß und Hales gibt es keine Konfigurationen, die dichter sind als zwei bestimmte kristalline, d. h. periodisch geordnete Gitter. In diesen dichtgepackten Strukturen haben die Kugeln so viele Berührungspunkte zu ihren Nachbarn, dass die Packungen statisch sind. Die am wenigsten dichten Konfigurationen entsprechen dem Poisson'schen Punktprozess, einem bedeutenden Modell der stochastischen Geometrie [6], das in der Physik dem idealen Gas entspricht. Welche weiteren Phasen es zwischen diesen beiden Extremfällen der Teilchendichte gibt, war eine zentrale Frage der statistischen Physik der letzten 70 Jahre. Eine frühe Überraschung war die Beobachtung eines Ordnungsübergangs in Gleichgewichts-Kugelensembles, von einer ungeordneten Phase bei niedriger Dichte (*ungeordnetes Fluid*) zur spontanen Bildung einer geordneten aber dynamischen



Abbildung 1. Schwarze Plastikhohlkugeln auf dem Ivanhoe-Trinkwasserreservoir illustrieren einige Phasen in zweidimensionalen Hartkugel-Systemen. (Foto: Gerd Ludwig, © National Geographic)

Phase bei hoher Dichte; ‚geordnet‘ heißt hier, dass die Teilchen sich nur wenig um die Punkte eines kristallinen Gitters bewegen. Die kritische Dichte, bei der dieser Übergang stattfindet, ist  $\approx 50\%$ . Bei diesem System sind die Teilchen so klein, dass sie durch thermische Anregungen in ständige zufällige Bewegung versetzt sind – ähnlich der oft mit der Biologie assoziierten Brown'schen Bewegung – und dass Gravitation keine Rolle spielt.

Ebenfalls Beachtung fand die Beobachtung eines anderen Kugelsystems, das wir hier als Granulat bezeichnen wollen, durch John Desmond Bernal. Bei diesem System sind die Kugeln so groß oder schwer, dass thermische Fluktuationen sie nicht in Bewegung versetzen können; diese Granulate nehmen mechanisch stabile Konfigurationen an, die auch als ‚jammed‘ bezeichnet werden. Bernal beobachtete, dass es eine maximale Packungsdichte gibt, die Granulate aus kugelförmigen Teilchen nicht überschreiten. Mit  $64\%$  ist diese sogenannte RCP-Dichte (Random Close Packing) deutlich kleiner als jene von Keplers dichtester Packung.

Von besonderem Interesse sind solche Packungsphänomene für die sogenannte *weiche Materie*, zu der eine Vielzahl biologischer Materialien gehören. Darunter versteht man Materie, die durch thermische Energie und damit durch Temperatur angeregt werden kann. Technisch gesprochen bedeutet das, dass die typische Energie dieser Systeme gewöhnlicher Raumtemperatur entsprechender thermischer Energie ähnelt. Dadurch ergeben sich in der weichen Materie viele Phänomene, die durch das Wechselspiel von Energie (die optimale Konfigurationen bevorzugt) und Entropie (die häufig vorkommende Konfigurationen bevorzugt) entstehen. Dieses Wechselspiel werden wir hier für Systeme harter Kugeln darstellen.

## Nicht nur Dichteoptimierung führt zu Keplers dichtester Kugelpackung

Kürzlich schloss Thomas Hales seinen formalen Beweis der Kepler-Vermutung im Rahmen des Flyspeck-Projektes ab [13]. (Wir verweisen auf die detailliertere Diskussion in [12, 14, 16].) Kepler hatte vermutet, dass es keine Packungen gleich großer Kugeln gibt, die dichter als zwei bestimmte kristalline Packungen sind. Diese dichtesten Packungen entsprechen der intuitiven Art, wie Orangen beim Fruchthändler gestapelt werden: in hexagonalen Lagen, sodass die Orangen der nächsthöheren Lage auf den Lücken zwischen den Orangen der

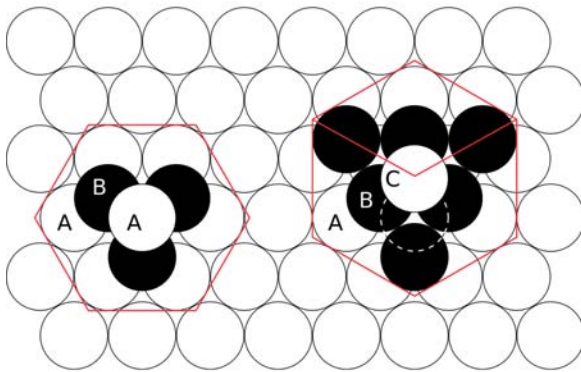
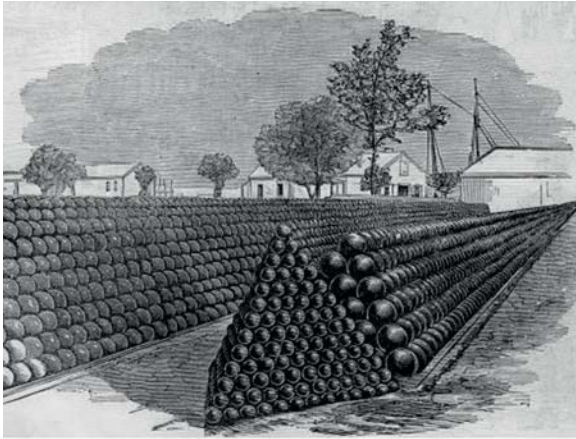


Abbildung 2. Fort Monroe, 1861: Kanonenkugeln in dichtester kristalliner Packung. Die Kugelpackungen mit hexagonaler und kubischer Symmetrie unterscheiden sich lediglich in der Stapelfolge. Im unteren Bild ist die unterste Kugellage weiß, die mittlere schwarz und die einzelne gezeigte Kugel in der obersten Lage weiß dargestellt. ([https://en.wikipedia.org/wiki/Close-packing\\_of\\_equal\\_spheres#/,](https://en.wikipedia.org/wiki/Close-packing_of_equal_spheres#/) abgerufen am 20. 11. 2015)

unteren Lage liegen (siehe Abb. 2). Wir beziehen uns im Folgenden auf diese Konfigurationen als HCP (hexagonal close packed) und FCC (face-centered cubic); sie unterscheiden sich in der Stapelfolge der hexagonalen Lagen (siehe Abb. 2). Beide bestehen aus Lagen hexagonaler Gitter, wobei die jeweils nächste Lage verschoben ist, so dass die Kugeln dieser Lage über den Lücken der vorigen liegen. Bei der dritten Lage ergibt sich dabei die Wahl, ob man die Kugeln wieder an den gleichen Positionen wie in der ersten Lage platziert (ABA-Stapelfolge) oder an der dritten möglichen Position (ABC-Stapelfolge). Wiederholt man diese Stapelfolgen periodisch, so ergibt sich bei der ABA-Stapelfolge die HCP-Packung und bei der ABC-Stapelfolge die FCC-Packung – beides periodische Strukturen mit hoher räumlicher Symmetrie. Daneben ergeben sich beliebig viele weitere Konfigurationen, die sich aus einer zufälligen oder weniger symmetrischen Kombination von vielen A-, B- und C-Stapelungen ergeben. Siehe auch die Diskussion in [16].

In den soeben beschriebenen maximal dichten Fällen werden  $\pi/\sqrt{18} \approx 74\%$  des Raumes von den Kugeln eingenommen. Das Verhältnis des durch Kugeln bedeck-

ten Raumes zum Gesamtvolumen wird als Packungsdichte oder Dichte bezeichnet. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass Hales und Kepler über unendlich ausgedehnte Systeme sprechen, wohingegen jedes physikalische System, und insbesondere jeder Orangenstapel, endlich ist. (Endliche Packungen sind in der Mathematik gut erforscht; siehe [7].) Wir betrachten im Folgenden endliche Systeme, die so groß sind, dass in vernünftiger Approximation Randeﬀekte vernachlässigt werden können. Darüberhinaus muss noch berücksichtigt werden, dass es einen weiteren Unterschied zwischen unendlichen und endlichen Packungen gibt: Bei unendlichen Systemen kann man jedes endliche Untersystem beliebig verändern. Solange man den übrigen unendlichen Teil des Systems nicht verändert, sind die lokalen Dichteänderungen auf dem endlichen *kleinen* Teil irrelevant für die Dichte des Gesamtsystems. Die physikalischen Systeme mit einer endlichen, aber sehr großen Zahl an Teilchen nehmen hier eine interessante Mittelstellung zwischen kleinen endlichen und unendlichen Systemen ein.

Strukturen, die diesen dichtesten Kugelpackungen ähneln, kommen in verschiedenen synthetischen und biologischen Materialien vor. Ein Beispiel stellen die durch Selbstorganisation winziger kugelförmiger Kolloidteilchen entstandenen Strukturen (siehe Abb. 3) dar. In Opalen ist die periodische Anordnung der Teilchen auf der Größenskala der Lichtwellenlänge für die optischen Eigenschaften verantwortlich [37]. Weitere Beispiele sind die spontan selbstorganisierten Strukturen kleiner Lipid-Hohlkugeln (*inverse micelles* mit einer Größe von einigen Nanometern [32]), ‚nasse‘ Schäume [22] sowie die Nanostrukturen einiger Bockkäfer [29].

Es ist verlockend zu vermuten, dass die Bildung dieser Strukturen mit ihrer optimalen Dichte zusammenhängt. Die Logik gebietet hier jedoch Vorsicht: Ein dreidimensionales Kugelsystem, das seine Dichte optimiert, wird eine dieser dichtesten Kugelpackungen annehmen, vorausgesetzt, die Dynamik des Systems erlaubt es. Umgekehrt muss diese Dichtemaximierung aber nicht unbedingt das Ziel sein. Viele Wege führen nach Rom.

Betrachten wir das Beispiel des Obsthändlers: Sicherlich versucht er nicht bewusst, die Dichte seines Orangenstapels zu maximieren. Unter Umständen wäre eine niedrige Packungsdichte ja sogar ein Verkaufsvorteil, weil der

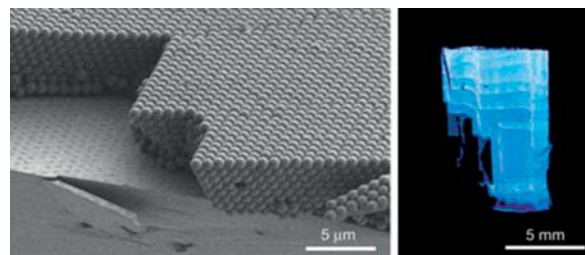
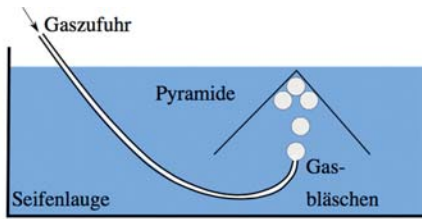
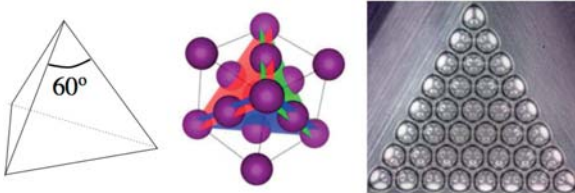


Abbildung 3. Die von mikrometertgroßen Kolloidkugeln angenommene dichte Packung sorgt in Opalen für die farbige Reflektion des Materials (Bild in adaptierter Form aus [37] übernommen)



Pyramide mit 60 Grad Winkel : FCC



Pyramide mit 60 Grad Winkel : einfach kubisch

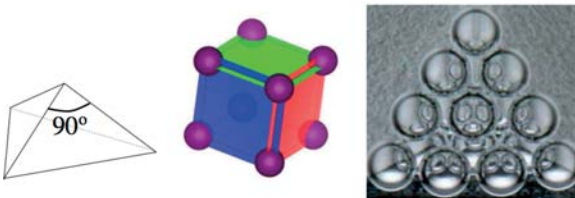


Abbildung 4. Die Bildung der kubisch dichtesten Packung (FCC) in der Pyramide mit 60-Grad-Winkel ist keineswegs der Maximierung der Dichte geschuldet, sondern ein Effekt des Bildungsmechanismus. Bei einem Pyramidenwinkel von 90° bildet sich eine Packung mit niedrigerer Dichte und sogenannter einfach kubischer Symmetrie. Die Fotografien auf der rechten Seite sind Aufnahmen der Pyramide von unten (Bilder adaptiert entnommen aus [21])

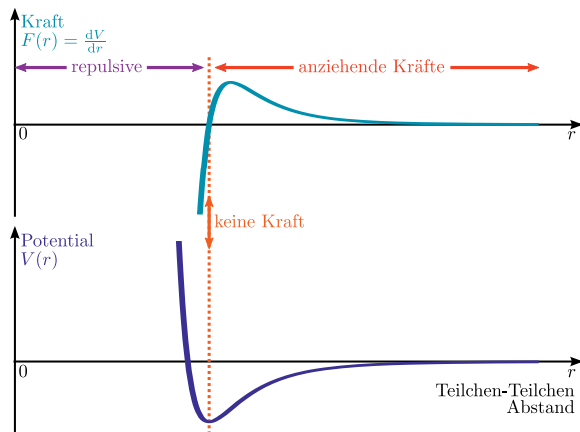


Abbildung 5. Das Lennard-Jones-Potenzial  $V(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$  ist ein Modell für molekulare Wechselwirkungen. Die Kraft, die zwei Teilchen im Abstand  $r$  aufeinander ausüben, ist die Ableitung des Potenzials. Die Parameter  $\epsilon$  und  $\sigma$  bestimmen die Position und Tiefe des Energieminimums, d.h. des Abstands, bei dem zwei Teilchen keine Kraft aufeinander ausüben.

Stapel bei gleicher Orangenzahl größer aussähe. Warum bringt der Obsthändler dann die Orangen in diese dichteste Form? – Weil dieser Stapel sich bequem stabil aufbauen lässt!

Ein am Trinity College Dublin durchgeführtes Experiment demonstriert ein physikalisches System, bei dem die Bildung der dichtesten Packung nicht aus der Maximierung der Packungsdichte resultiert. In eine nach unten geöffnete, sich vollständig in Seifenlauge befindliche Pyramide mit einem Öffnungswinkel von 60° werden von unten gleichgroße Luftbläschen geblasen (siehe Abb. 4). Diese steigen in der Lösung auf und bilden sukzessive von der Pyramidenspitze ausgehend eine Kugelpackung. Die entstehende Konfiguration entspricht der dichtesten Packung, hier speziell der FCC-Packung. Der Bildungsmechanismus ist aber nicht durch Dichtemaximierung bestimmt, sondern vielmehr durch den Auftrieb. Dieser sorgt dafür, dass jedes Bläschen soweit wie möglich nach oben steigt. Somit nimmt jedes Bläschen eine Position in der Lücke zwischen drei Bläschen der darüberliegenden Lage an. Verändert man die Pyramide derart, dass der Öffnungswinkel 90° ist, so bildet sich stattdessen eine einfach kubische Packung mit weitaus niedriger Packungsdichte  $\approx 52\%$ .

### Klassische Kristallisation: Energieminimierung bei anziehenden Wechselwirkungen

Betrachten wir eine Gruppe Menschen, die als Individuen bereits einen ausgeprägten Sinn für Ordnung haben. Es ist keine Überraschung, dass eine Gruppe derartiger Individuen auch als Gruppe geordnetes Verhalten zeigt. Diese Situation stellt in gewisser Hinsicht ein Analogon zur konventionellen Kristallisationsphysik dar.

Ein häufig verwendetes Modell für Vielteilchensysteme ist das sogenannte Lennard-Jones-Fluid, ein System mit vielen Teilchen, die paarweise aufeinander Kraft ausüben. Diese Kraft ist abstoßend, wenn die Teilchen sich sehr nahe kommen und anziehend, wenn die Teilchen weiter voneinander entfernt sind. Dazwischen gibt es einen optimalen Abstand, bei dem Anziehung und Abstoßung sich gerade aufheben und die Teilchen keine Kraft aufeinander ausüben. Diese Existenz eines bevorzugten Abstands ist die Analogie zur oben beschriebenen individuellen Tendenz zur Ordnung.<sup>1</sup>

Man schreibt die Kraft praktischerweise mittels des sogenannten Lennard-Jones-Potenzials, aus dem man per Ableitung die Kraft erhält (siehe Abb. 5). Die (potenzielle) Energie einer Konfiguration, die durch Spezifikation aller Teilchenmittelpunkte  $\mathbf{r}_i$  gegeben ist, ist die Summe der Terme, die zu Paaren korrespondieren:

$$E = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (1)$$

Im Lennard-Jones-Fluid beobachtet man einen Ordnungs- oder Kristallisationsübergang: Bei niedrigen Temperaturen dominiert diese energetische Wechselwirkung und das System nimmt im Wesentlichen eine energieminimierende Konfiguration ein – diese entspricht in ebenen Systemen dem Dreiecksgitter und in räumlichen Systemen



unter bestimmten Umständen den oben beschriebenen dichtesten FCC- und HCP-Packungen. Bei hohen Temperaturen ist das entsprechende thermische Analogon zur Energie so hoch, dass die energetischen Unterschiede zwischen den verschiedenen Konfigurationen keine Rolle spielen. Die Konfigurationen des Systems sind ungeordnet, ohne langreichweitige Ordnung.

Die statistische Physik ist ein Bereich der theoretischen Physik, mit dem sich Systeme mit sehr vielen Freiheitsgraden beschreiben lassen, insbesondere wie sich derartige Systeme bei gegebener Temperatur verhalten. Bei vorgegebener Temperatur  $T$  und fester Teilchenzahl  $N$  und festem Volumen  $V$  (dem sogenannten kanonischen Ensemble) muss die Freie Energie  $F = E - T \cdot S$  minimiert werden, wobei  $E$  im Wesentlichen die oben genannte potenzielle Energie ist.  $S$  ist die Entropie, auf deren Definition wir in diesem Kontext verzichten und die allerdings auch von  $T$  abhängt. Bei kleinen  $T$  wird die freie Energie durch die potenzielle Energie dominiert; bei großen  $T$  dominiert die thermische Anregung. Entscheidend ist, dass der energetisch günstigste Zustand, der sogenannte Grundzustand, kristallin geordnet ist. Solange die Temperatur kleiner ist als ein Schwellwert, sind thermische Fluktuationen nicht ausreichend, um diese kristalline Ordnung zu zerstören. Diese Beschreibung trifft den Kern des Modells. Bei einer genaueren Betrachtungsweise ergeben sich weitere Eigenschaften, die durch subtile Konkurrenz zwischen Energie und Temperatur bedingt sind.

### Harte Kugeln im Gleichgewicht: Mehr Entropie durch mehr Ordnung?

Bemerkenswerter ist es, wenn Individuen, die Ordnung gegenüber völlig gleichgültig sind, als Gruppe dennoch geordnetes Verhalten zeigen. Diese Situation ist eine Analogie für das sogenannte Hartkugel-Fluid, dessen Kristallisationsübergang für die statistische Physik der 1950er Jahre eine Herausforderung war, und die weiche Materie nach wie vor beschäftigt. Obendrein stellt es ein Gegenbeispiel für die selbst in Lehrbüchern der Physik häufig plakative Interpretation der *Entropie als ein Maß der Unordnung* dar.

Das Hartkugel-Fluid (auch Gibbs-Ensemble, Gleichgewichtskugelsystem oder Gibbs'scher Hard-Core-Prozess) ist ein System harter Kugeln, die – abgesehen davon, dass sie einander nicht überlappen dürfen – nicht miteinander wechselwirken. Energetisch gesprochen ist es für ein Teilchen-Paar unerheblich, wie groß ihr Abstand zueinander ist, sofern sie nicht überlappen (siehe Abb. 6). Als Individuen stehen die Teilchen der Ordnung gleichgültig gegenüber.

Die Gesamtenergie ist für alle *erlaubten* Konfigurationen, d. h. jene ohne jegliche Überlappung von Teilchen, gleich:

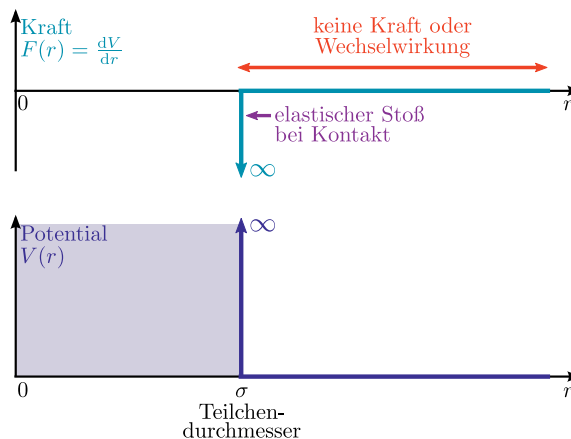


Abbildung 6. Das Hartkugel-System kann durch folgendes Potenzial beschrieben werden: Jedes Paar Kugeln an Positionen  $r_1$  und  $r_2$  wechselwirkt mittels des Potentials  $V(r = |r_2 - r_1|)$ . Die Teilchen spüren sich nicht, d. h.  $V(r) = 0$ , wenn der Abstand zwischen ihnen größer als der Teilchendurchmesser  $\sigma$  ist ( $r > \sigma$ ). Wenn die Teilchen sich überlappen (d. h.  $r \leq \sigma$ ), so ist das Potenzial  $V(r) = \infty$ . Derartige Konfigurationen sind nicht erlaubt. Bei  $r = \sigma$  kommt es zum Stoß.

nämlich 0. Somit gibt es, im Gegensatz zum Lennard-Jones-Fluid, keinen durch minimale Energie ausgezeichneten Grundzustand, der bei niedrigen Temperaturen angenommen wird. Dennoch beobachtet man einen Ordnungsübergang, der einen rein entropischen Ursprung hat. Die statistische Physik liefert auch hier den Formalismus zum Verständnis. Die Grundidee ist, bei Systemen mit sehr vielen Teilchen nicht die zeitliche Entwicklung aller Teilchentrajektorien zu berechnen, da sich diese mikroskopische Zeitentwicklung sowieso nicht beobachten lässt. Vielmehr betrachtet man sogenannte *Ensembles* aller möglichen Konfigurationen (in der statistischen Physik als *Mikrozustände* bezeichnet). Physikalisch relevante, d. h. beobachtbare Größen, sind Mittelwerte über die Realisierungen in diesem Ensemble. Die mikroskopischen Trajektorien, die bei derartigen Vielteilchensystemen chaotisch sind, führen zu einer effektiven thermischen Anregung. Diese sorgt dafür, dass das System zwischen den verschiedenen Mikrozuständen ergodisch hin- und herspringt.

Die statistische Physik leitet die Wahrscheinlichkeit, den sogenannten Boltzmannfaktor, her, mit der sich das System bei gegebener Temperatur  $T$  in einem gegebenen Mikrozustand befindet. Für den Fall der harten Kugeln reduziert sich die Aussage darauf, dass alle erlaubten Konfigurationen mit der gleichen Wahrscheinlichkeit angenommen werden, weil sie die gleiche Energie haben. *Alle erlaubten* Konfigurationen stellen hier alle möglichen Konfigurationen für die Positionsvektoren  $r_i$  aller  $N$  Teilchen dar, bei denen es keine Überlappung zwischen den Kugeln gibt. In der statistischen Physik interessiert man sich nicht dafür, in welchem Mikrozustand sich das System befindet. Vielmehr ‚sieht‘ man die Eigenschaften des Makrozustands, der eine probabilistische Überlagerung aller Mikrozustände ist, und dessen Eigenschaften

dementsprechend ein Mittelwert der Eigenschaften der Mikrozustände sind.

Ob der Makrozustand einer geordneten kristallinen oder einer ungeordneten Phase entspricht, hängt also davon ab, wie viele Mikrozustände es gibt, die diesen beiden Eigenschaften entsprechen. Dies kann nur davon abhängen, wie viele Kugeln sich im System befinden, d. h. wie groß die Dichte  $\phi = (Nv_s)/V$  ist, wobei  $v_s = \pi\sigma^3/6$  das Volumen einer Kugel ist.<sup>2</sup> Teilen wir die Mikrozustände nun in die besagten zwei Gruppen auf. Bezeichnen wir die Zahl der geordneten Mikrozustände als  $M_g$  und die Zahl der ungeordneten Mikrozustände als  $M_u$ .<sup>3</sup> Es stellt sich nun heraus, dass

$$\text{bei } \phi \leq 49.4\% : M_u \gg M_g,$$

$$\text{bei } \phi \geq 54.5\% : M_u \ll M_g.$$

Die Symbole  $\gg$  und  $\ll$  sollen hier als *sehr viel größer* bzw. *sehr viel kleiner* interpretiert werden. Bedenkt man nun, dass alle Mikrozustände gleich wahrscheinlich sind, ergibt sich für den Beobachter, der lediglich das Ensemble-Mittel über alle Zustände sieht, das folgende Bild: Für  $\phi \leq 49.4\%$  erscheint das System in einer ungeordneten Phase, und bei  $\phi \geq 54.5\%$  in einer geordneten. Dazwischen gibt es einen Phasenübergang (und einen Koexistenzbereich, auf den wir nicht näher eingehen wollen). Im Gegensatz zum Lennard-Jones-System wird dieser Phasenübergang allein durch die relative Zahl an geordneten und ungeordneten Mikrozuständen bei den entsprechenden Dichten induziert. In der Sprache der statistischen Physik wird dies ein *entropisches* Phänomen genannt; die Entropie ist in diesem Fall bis auf einen Faktor die Zahl aller möglichen Mikrozustände.

Dieser Übergang von einer ungeordneten zu einer geordneten Phase kann mittlerweile im Experiment beobachtet werden. Kolloidteilchen sind Teilchen, die klein genug sind (kleiner als 1 Mikrometer, d. h. circa  $1/100$  des Durchmessers eines dicken menschlichen Haares), dass sie durch thermische Fluktuationen zu zufälligen Bewegungen angeregt werden; damit erfüllen sie die Bedingungen für ein statistisches Ensemble (siehe auch [20]). Weiterhin kann die attraktive Van-der-Waals-Wechselwirkung durch eine Polymerschicht abgeschirmt werden, sodass effektiv ein thermisches Hartkugel-Fluid entsteht. Da die Teilchen gleichzeitig groß genug sind, um bequem mikroskopierbar zu sein, kann an diesem System der Übergang direkt beobachtet werden. Abbildung 7 illustriert diesen Übergang und zeigt eine Konfokalmikroskopie winziger Kolloidteilchen, die in sehr guter Näherung den harten Kugeln entsprechen und klein genug sind, sich unter thermischen Anregungen zu bewegen. In der Tat beobachtet man bei kleinen Dichten ausschließlich ungeordnete Strukturen, während bei hohen Dichten geordnete Strukturen dominieren. Weiterhin ist es wichtig zu betonen, dass die geordnete Phase hier keineswegs einen statischen, mechanisch stabilen Zustand darstellt. Die einzelnen Teilchen führen auch in der geordneten Phase thermisch induzier-

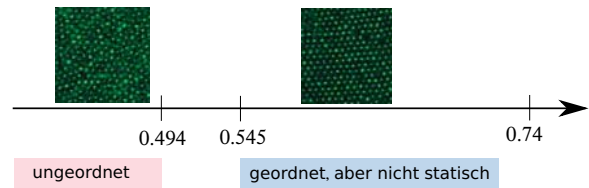


Abbildung 7. Das Phasenverhalten des räumlichen (3D-) Hartkugel-Fluids als Funktion des einzigen Parameters des Systems: der Dichte  $\phi$ . (Mikroskopiebilder der experimentellen Realisierung eines eng verwandten Systems mit freundlicher Genehmigung durch Dirk Aarts; reproduziert aus [8]).

te Bewegungen durch, allerdings um einen festen Schwerpunkt; jedes Teilchen ist sozusagen in einem Käfig seiner Nachbarn gefangen. Dies führt auch zu einer nützlichen Interpretation: Bei hohen Dichten führt die Anordnung der Teilchen auf ein Gitter im zeitlichen Mittel tatsächlich zu mehr Bewegungsfreiheit für die Teilchen als im ungeordneten Zustand, und damit zu weitaus mehr entsprechenden Mikrozuständen. Die Anordnung auf ein Gitter identischer Positionen bedeutet auch eine Gleichverteilung der Freiheitsgrade auf alle einzelnen Partikel.

In einem historischen Kontext sind die hier beschriebenen Ergebnisse für das Hartkugel-Fluid für die frühe Computerphysik von Bedeutung. Die Beobachtung von Ordnung, d. h. Kristallisation, in einem System ohne attraktive Wechselwirkung war eines der frühen Ergebnisse der Computerphysik [1]. Das Resultat stand im Gegensatz zur teilweise immer noch weitverbreiteten Annahme, dass Kristallisation durch attraktive Potenziale entsteht. Bis heute beschäftigen wesentliche Aspekte dieses so einfach zu definierenden Systems die Forschung. Dazu gehört insbesondere die Natur des Phasenübergangs des zweidimensionalen Systems, der im Gegensatz zum Phasenübergang erster Ordnung im räumlichen System weitaus schwerer zu klassifizieren ist. Durch Fortschritte bei Monte Carlo-Methoden (Event Chain Methods, [17]), die es erlauben, auch in sehr großen Systemen mit Millionen von Teilchen das Gleichgewicht zu erreichen, scheint ein numerisch robustes Ergebnis auch in Dimension 2 erzielt zu sein (siehe Abb. 8). Die Natur

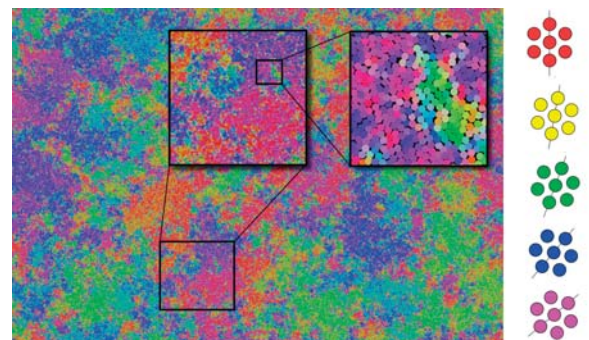


Abbildung 8. Simulation eines Systems von  $10^6$  Scheiben. Die Einfärbung gibt den Rotationswinkel lokaler Konfigurationen wieder. (Bildquelle: Sebastian Kapfer, in adaptierter Form [17] entnommen)

des Phasenübergangs, bei dem zwischen der ungeordneten und der geordneten Phase noch eine sogenannte hexatische Phase liegt – charakterisiert durch kurzreichweitige Translationsordnung und quasi-langreichweitige Rotationsordnung –, ist mittlerweile bestätigt.

Ein kleines Detail verdeutlicht nochmals die Tatsache, dass die Bildung der geordneten dynamischen Phasen im Gleichgewichts-Hartkugel-System nicht der Dichtemaximierung entsprechen. Bei reiner Dichtemaximierung gibt es eine Entartung, d. h. mehrere gleich gute, optimale Lösungen, zwischen der FCC- und der HCP-Packung sowie allen weiteren Mischformen. Im Gegensatz dazu gibt es im thermischen System einen Unterschied zwischen den beiden kristallinen Formen [5].

### Bernal's Random Close Packing: Wie dicht sind statische ungeordnete Granulate aus Kugeln?

Die Diskussion des Hartkugel-Fluids im vorangegangenen Abschnitt suggeriert, dass eine Kompression zur Bildung geordneter Strukturen ab einer Dichte von  $\phi = 49.5\%$  führen sollte. Dies ist allerdings nur dann der Fall, wenn die harten Kugeln während der Kompression im Zustand eines Hartkugel-Fluids sind. Dazu müssen die Kugeln durch thermische Fluktuationen oder einen äquivalenten Mechanismus in ständiger Bewegung sein. Dies ist nicht der Fall, wenn die Kugeln eine zu große Masse haben, sodass thermische Fluktuationen keine Rolle mehr spielen, oder wenn sie schnell komprimiert werden.

Wie verhalten sich Hartkugel-Systeme, die sich nicht in einem thermischen Zustand befinden? Betrachten wir den Fall eines Zylinders, in den wir große bzw. schwere Kugeln gießen: Weil die Kugeln schwer sind, fallen sie in den Zylinder und kommen in einer mechanisch stabilen Konfiguration zum Stillstand. Jede Kugel wird durch ihre Nachbarn festgesetzt. Derartige Packungen werden in der Physik als ‚jammed‘ bezeichnet. Welche Packungsdichte wird in diesem System erreicht? Dies hängt von Details des Systems ab, wie zum Beispiel der Reibung der Kugeln, und dem verwendeten Protokoll zur Erzeugung der Packung. Aber es ergeben sich interessante minimale und maximale Werte, die für ein recht breites Spektrum von Simulationen und Experimenten Bestand haben. Die untere Schranke für die Packungsdichte eines derartigen statischen Systems ist  $\phi \approx 55\%$ , und wird als *Random Loose Packing* bezeichnet [15]. Die obere Schranke für derartige Strukturen ist  $\phi \approx 64\%$  und wird als *Random Close Packing* bezeichnet. Dieses Konzept einer maximalen Packungsdichte, die Granulate aus Kugeln bei fast allen experimentellen Präparationsprotokollen annehmen, wird John Desmond Bernal zugeschrieben, der diese Systeme als Modelle für Flüssigkeiten experimentell untersuchte (siehe Abb. 9). Einen historischen Überblick liefert [9, 10], siehe auch [3].



Abbildung 9. Links: eine statische ‚jammed‘ Packung aus Orangen. Rechts: John Desmond Bernal (1901–1971). (Bildquellen: links James Fallows, *The Atlantic*; rechts John Finney, [9] entnommen)

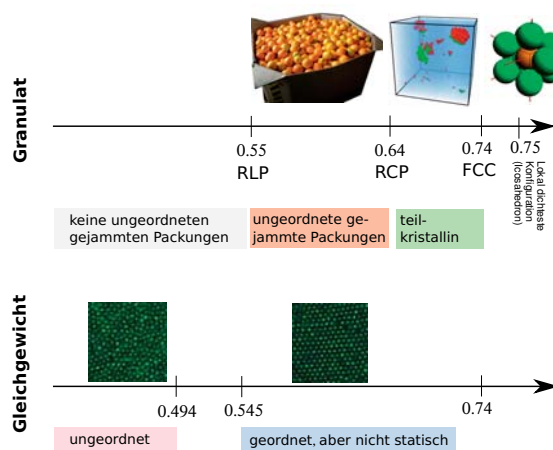


Abbildung 10. Vergleich des Phasenverhaltens des thermischen Hartkugel-Systems und des athermischen Granulats. Bei beiden gibt es eine kritische Packungsdichte, oberhalb derer geordnete Konfigurationen beobachtet werden. Die Physik ist allerdings eine andere.

Was zeichnet die Konfigurationen mit 64% Packungsdichte aus? Die Bezeichnung *Random Close Packing Limit* suggeriert, dass dies die dichteste mögliche statische Packung ist, die noch vollständig ungeordnet ist. Diese Hypothese hat sich in den vergangenen Jahren weiter verfestigt durch Experimente, in denen es gelang, Packungsdichten jenseits dieser magischen Grenze zu erzeugen. Dazu gehörten insbesondere Scherexperimente [24], sehr langsame Kompression [18] sowie ein spezielles Schüttelexperiment [11]. Wenn Packungsdichten jenseits dieses Random Close Packing Limits erreicht werden, so befinden sich in der Packung kristalline Keime oder teilkristalline Regionen (siehe Abb. 11).

Vergleichen wir die Befunde der letzten beiden Abschnitte: Beim Hartkugel-System im Gleichgewicht gibt es durch die thermische Anregung eine Bewegung der Teilchen, die dafür sorgt, dass alle möglichen Zustände im Prinzip auch erreicht werden; daher wird dieses System auch als thermisch bezeichnet. Im Mittelwert des Ensembles sieht man dann entweder eine geordnete oder eine ungeordnete Phase, abhängig von der Dichte. Beim System schwerer harter Kugeln gibt es diese Bewegung a priori nicht. Wenn die Kugeln in den Zylinder fallen,



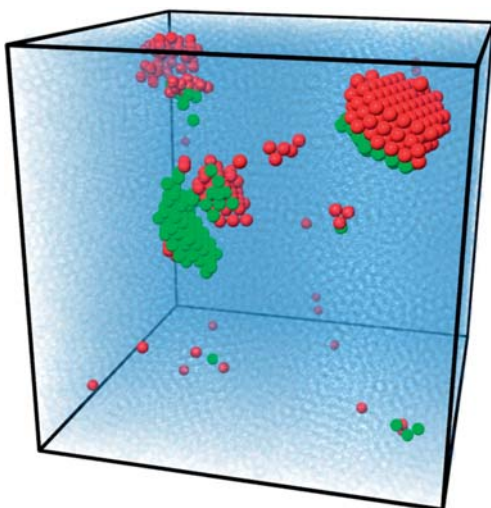


Abbildung 11. Eine Simulation ungeordneter statischer Kugelpackungen mittels des Lubachevsky-Stillinger-Algorithmus [18, 33]. Dieser Algorithmus ist einer der wenigen, mit dem auch Packungsdichten jenseits von RCP erreichbar sind – dann allerdings mit teilkristallinen Regionen. Die Abbildung zeigt eine derartige Konfiguration, wobei Kugeln in kristallinen Nachbarschaftskonfigurationen rot (FCC) oder grün (HCP) eingefärbt sind. Alle übrigen Kugeln sind durchscheinend blau dargestellt. (Simulationsdaten: Sebastian Kapfer, siehe [18])

nehmen sie eine statische Konfiguration an. Diese ist natürlich bei jeder Wiederholung des Experiments anders. Dem System fehlt also die der thermischen Anregung entsprechende Kraft, die zum Abtasten aller möglichen Zustände führt. Dennoch erscheint es vernünftig anzunehmen, dass der sich ergebende statische Zustand einer der wahrscheinlichen möglichen Zustände sein muss. Eine statistische Betrachtung wird möglich, wenn man dem Granulat eine Dynamik aufzwingt, z. B. durch regelmäßige vertikale Stöße, durch Scherung, oder durch vielfaches Wiederholen des Experiments. Dann kann man wiederum die Ideen der statistischen Mechanik verwenden, wie beim thermischen System. Die Rolle der thermischen Anregungen übernimmt dann die externe Anregung; die Größe ‚Temperatur‘ wird durch eine ‚granulare Temperatur‘ dargestellt, die sich aus Strukturgrößen (Kompaktivität) oder Kraftgrößen darstellen lässt. Dieser Ansatz ist in den letzten Jahrzehnten als das Edwards-Ensemble bekannt geworden, und stellt nach wie vor ein Gebiet aktueller Forschung dar [25, 39]. In diesem Kontext erscheint dann der Random-Close-Packing-Grenzwert als ein Phasenübergang in diesem athermischen Ensemble [26].

### Der Grad der Unordnung – gemessen als die Abweichung von Ordnung

Das Keplerproblem der dichtesten Packung und das Problem des Ordnungsübergangs im Gleichgewicht-Hartkugel-System sind formal sauber definiert.<sup>4</sup> Dahingegen ist es schwierig, das Konzept des Random Close Packing Limits klar zu definieren. Der Grund hierfür

liegt in der Schwierigkeit, den Grad der Unordnung einer Konfiguration in einer physikalisch sinnvollen Weise zu definieren oder zu messen. Unsere Beschreibung im vorigen Abschnitt suggeriert, dass die RCP-Packungsdichte die dichteste zufällige mechanisch stabile Packung darstellt. Was heißt in diesem Kontext aber *zufällig*? In der obigen Diskussion sind wir dieser Frage aus dem Weg gegangen, indem wir uns auf bestimmte Bildungsmechanismen beschränkt haben. Allerdings ist die Frage essenziell, wie das folgende Beispiel zeigt. Wenn wir zum Beispiel eine mit zufällig verteilten Defekten versehene kubisch dichteste Packung als *zufällig* betrachten, so wäre die RCP-Packungsdichte identisch mit der dichtesten kristallinen Packungsdichte des FCC-Gitters. Wählt man die räumliche Dichte der Defekte klein, so kommt man beliebig nah an diese kristalline Packungsdichte heran. Die Boolesche Entscheidung, ob eine Packung als zufällig betrachtet wird, ist der entscheidende Knackpunkt.

Salvatore Torquato und Kollegen haben daher vor 15 Jahren vorgeschlagen, die Betrachtungsweise umzudrehen: Anstelle der Suche nach der dichtesten Packung unter den ungeordneten mechanisch stabilen Packungen, schlugen sie vor, nach der ungeordnetsten unter allen mechanisch stabilen zu suchen. Dies führt zur Definition der ‚Maximally Random Jammed‘ Packung [36]. Die Frage, ob eine Packung mechanisch stabil (d. h. ‚jammed‘) ist, ist eindeutig mit ja oder nein zu beantworten. Die Suche nach der ungeordnetsten unter diesen mechanisch stabilen Packungen ist ein eindeutiges Problem, wenn ein Maß für den Grad von Unordnung verfügbar ist. Gerade dies, also ein physikalisch sinnvolles Maß für den Grad der Unordnung, ist allerdings ebenfalls nicht eindeutig.

Wie misst man den Grad an Unordnung einer räumlichen Konfiguration von Kugeln? Eine in der Physik weitverbreitete Methode besteht darin, die Unterschiede zu einer geordneten Packung zu quantifizieren. Das heißt, man definiert ein Maß oder einen Ordnungsparameter, der für eine geordnete Referenzkonfiguration einen bestimmten, vielleicht maximalen, Wert annimmt. Abweichungen von diesem Wert der geordneten Konfiguration werden dann zum Maß für die Unordnung. Natürlich kann man nun bestimmte Aspekte von Ordnung quantifizieren, z. B. Abweichungen von Translationsordnung oder lokale Abweichungen von bestimmten Punktsymmetrien. Insbesondere hat sich der sogenannte *bond orientational order-Parameter* durchgesetzt [34]. Für jede Kugel betrachtet man die Verbindungslinien zu den nächsten Nachbarn; die Winkel, die diese Kanten miteinander bilden, lassen sich mittels Kugelflächenfunktionen zu einem Ordnungsparameter kombinieren, der für die bekannten kristallinen Kugelpackungen bestimmte Werte annimmt. Differenzen zwischen den Werten für eine gegebene Konfiguration der kristallinen Referenzkonfigurationen werden als Maß für Unordnung verwendet. Die Verwendung derartiger Maße für die Identifizierung geordneter Konfigurationen oder ungeordneter Konfigurationen, die nah an geordneten Konfigurationen sind,

ist weitgehend unproblematisch<sup>5</sup>. Problematischer ist es allerdings, wenn man diese Maße verwendet, um ungeordnete Konfigurationen miteinander zu vergleichen, die nicht in der Nähe der kristallinen Referenzkonfigurationen (oder ihren aperiodischen Stapelfolgen) sind.<sup>6</sup> Wie der Name *Ordnungsparameter* für derartige Maße bereits verrät, sind dies Maße für den Grad an Ordnung, nicht Unordnung.

Kann der Grad an Unordnung auch ohne Referenz auf einen geordneten Zustand gemessen werden? – Eine eindeutige Antwort in Form eines einzigen skalaren Ordnungsparameters ist vermutlich unmöglich. Aber die Frage verweist auf eine andere, nämlich wie wir die Eigenschaften und Qualitäten von ungeordneten Zuständen quantifizieren können. Ein solides Verständnis der quantitativen Eigenschaften ungeordneter Zustände ist ein wichtiger Schritt hin zu einem quantitativen Erkennungsmerkmal, und zur Möglichkeit, die Geometrie ungeordneter Strukturen mit ihren physikalischen Eigenschaften zu vergleichen.

Ein aktuelles Beispiel für derartige Charakterisierungen ungeordneter Strukturen ist die Untersuchung, ob ausge dehnte räumliche Dichtefluktuationen auftreten oder unterdrückt sind. Letzterer Fall ist mit dem Namen *Hyper-Uniformity* belegt worden (siehe Diskussion in [35]). Dieses Konzept beruht auf der Untersuchung der Teilchenzahl in einem kugelförmigen Beobachtungsfenster; bzw. deren Variation, wenn das Beobachtungsfenster im Raum verschoben wird. Sind die Teilchen periodisch angeordnet, so entstehen Fluktuationen lediglich durch Teilchen in der Nähe der Oberfläche des Fensters. Dies ist nicht der Fall, wenn die Teilchenpositionen zufällig sind – mit entsprechend großen Dichteveränderungen. Derartige ungeordnete hyper-uniforme Strukturen können z. B. besondere photonische Eigenschaften haben [19]. Das Verhalten von Dichtefluktuationen stellt also eine quantitative Beschreibung ungeordneter Strukturen dar.

Ein weiterer Ansatzpunkt, um quantitative geometrische Information über ungeordnete Teilchen-Systeme zu bekommen, ist das Voronoi-Diagramm (siehe Abb. 12). Es zerlegt den gesamten Raum in Zellen, die jeweils einer Kugel zugeordnet sind. Eine Voronoi-Zelle wird gebildet von den Punkten des Raumes, die näher an dieser Kugel sind als an allen anderen. Durch das Voronoi-Diagramm lässt sich auf einfache Art eine lokale Packungsdichte definieren (d. h. das Verhältnis des Volumens einer Kugel zum Volumen seiner Voronoi-Zelle), deren Verteilungen interessanterweise für Kugelpackungen und Ellipsoidpackungen universell zu sein scheinen und Ähnlichkeiten zur Gamma-Verteilung aufweisen [2, 30]. Darüber hinaus ergibt sich die Möglichkeit lokaler Analysen morphologischer Größen, z. B. der für die mechanische Stabilität so wichtigen Kontaktzahl, als Funktion der lokalen Packungsgröße [31].

Die Auswahl dieser Beispiele für die quantitative Charakterisierung von Unordnung ist zweifelsohne sub-

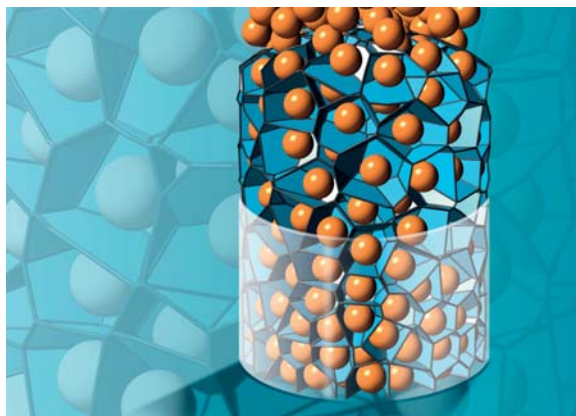


Abbildung 12. Voronoi-Diagramm einer Kugelkonfiguration: Momentaufnahme von in einen Zylinder fallenden Kugeln

ektiv. Es existieren viele andere Ansätze, z. B. basierend auf topologischen, kombinatorischen oder integralgeometrischen Methoden. Bedeutend im Kontext dieses Abschnittes ist das gemeinsame Bestreben, quantitative Charakterisierungen ungeordneter Strukturen zu liefern – ohne Referenz auf einen geordneten Zustand.

### Materials geometry: Wo Geometrie die Physik macht, und umgekehrt

*Si l'ordre est le plaisir de la raison,  
le désordre est le délice de l'imagination.*

Paul Claudel, 1886–1955

Die verschiedenen Phasen von Kugelpackungen und -konfigurationen haben Generationen von Wissenschaftlern beflügelt, die Prinzipien dieser Systeme zu verstehen. Im Lauf vieler Jahrzehnte hat sich hieraus ein schlüssiges Bild für das Verhalten derartiger Systeme ergeben, das für das Auftreten geordneter und ungeordneter Phasen eine auf der statistischen Physik fußende Begründung gibt. Eine davon ist die Tatsache, dass die dichteste kubische Packung einerseits als Resultat der Packungsdichtenmaximierung aber auch als Resultat der Entropiemaximierung auftreten kann.

Die vielfältigen Facetten dieses Systems sind reflektiert im Auftreten von Kugelphasen in natürlichen und synthetischen Materialien. Es ist faszinierend, dass die Bildungsmechanismen dieser komplizierten chemischen oder biologischen Systeme in wesentlichen Zügen mittels des rein geometrischen Hartkugel-Modells erklärt werden können, das damit zu einem wichtigen Modellsystem für die weiche oder biologische Materie wird. Es ist ein schönes Beispiel dafür, wie die Kombination von Beiträgen aus der Mathematik, der Physik, den Materialwissenschaften, der Chemie und der Biologie ein umfassenderes Verständnis ermöglicht haben.

In diesem Artikel habe ich mich der Klarheit zuliebe auf den Fall kugelförmiger Teilchen beschränkt. Viele der





Abbildung 13. Reynolds Konzept der Dilatanz erklärt das scheinbare Austrocknen des Sands beim Auftritt.

Konzepte lassen sich auf den Fall nicht-kugelförmiger Teilchen verallgemeinern. Zum Beispiel bilden die entropischen Eigenschaften anisotroper Teilchen die Grundlage für Flüssigkristallphasen, welche mit aus der Integralgeometrie motivierten Methoden besser verstanden werden [38]. Ebenso sind Granulate aus anisotropen Teilchen Gegenstand aktueller Forschung [4]. In Bezug auf quantitative Maße für Unordnung sind nicht-kugelförmige Systeme besonders interessant, weil eine Quantifizierung der Unordnung mit Bezug auf einen geordneten Referenzfall nicht so offensichtlich ist wie im Fall der Kugeln.

Beenden wir diesen Artikel mit einem Gedanken an Osborne Reynolds und seine wissenschaftliche Fußspuren. Mit seinem Namen ist, unter anderem, die Erklärung eines allseits bekannten Phänomens im Jahre 1886 verknüpft. Sand, der am Strand mit einem dünnen Flüssigkeitsfilm überzogen ist, trocknet beim Auftritt scheinbar aus (siehe Abb. 13). Die Erklärung liegt in der Annahme, dass sich der Sand vor dem Auftritt in einer maximal dichten Packung befand – zumindest in einem lokalen Maximum. Startet man in einem Maximum, so muss jede beliebige Deformation, und damit auch der Auftritt, zwangsläufig zu einer weniger dichten Konfiguration führen mit mehr Hohlraum zwischen den Sandkörnern. In diesen zusätzlich geschaffenen Hohlraum wird das Oberflächenwasser hereingezogen (Reynolds Dilatanz, [27, 28]). Neben der intuitiven Erklärung dieses schönen Phänomens ist auch der wissenschaftliche Kontext interessant, und richtungsweisend. Reynolds und seine Zeitgenossen versuchten nämlich ein Modell für einen Äther zu finden, mit dem sich die Wirkung der Gravitation über große Distanzen erklären ließ. Die Bereitschaft, die Erklärung für derart komplexe und fundamentale Fragen der Physik in einfachen und geometrischen Modellen wie dem Sand zu suchen, ist beeindruckend. Diese Reduktion komplexer Mechanismen und Beobachtungen auf ein geometrisches Minimalmodell ist, nach Auffassung des Autors, auch für viele aktuelle Fragen der Naturwissenschaft ein nützlicher Zugang. Daran ändert auch die Tatsache nichts, dass sich das Konzept eines materiellen Äthers als falsch erwiesen hat.

*Danksagung.* Ich danke der deutschen Forschungsgemeinschaft für Forschungsgelder im Rahmen der DFG-Forschergruppe *Geometry and Physics of Spatial Random Systems*, die zu einem Diskussions- und Kollaborationsforum zwischen Mathematik und Physik geführt hat. Ich danke Klaus Mecke, der in besonderer Weise meine Denkweise über ungeordnete Strukturen und die Verknüpfung zwischen Geometrie und Physik geprägt hat. Ich danke Gerd Beck für die grafische Aufwertung und Komposition der Abbildung 12, Sebastian Kapfer und Michael Klatt für ausführliche Kommentare, sowie Philipp Schönhöfer, Fabian Schaller und Bodo Wilts für Korrekturen und Hinweise, Sebastian Kapfer für den Hinweis auf das Bild des Ivanhoe-Reservoirs, und Stephen Hyde und Tomaso Aste für angeregte Unterhaltungen über Reynolds Dilatanz. Ich danke Sebastian Kapfer, Dirk Aarts, Stefan Hutzler, James Fallows und Cate Turk für das Bereitstellen verschiedener Abbildungen.

### Anmerkungen

1. Für große Abstände wird die Kraft verschwindend klein. Dies ist wichtig, damit man bei der Energieminimierung im Wesentlichen nur die kurzreichweitige Nachbarschaft der Kugeln berücksichtigen muss.
2. Das Volumen des Systems ist hier  $V$ , und die Kugelzahl  $N$ . Bei einem Kugeldurchmesser  $\sigma$  ist das Kugelvolumen  $\pi\sigma^3/6$ .
3. Dies ist einfacher gesagt, als getan. Erstens sind die Mikrozustände nicht abzählbar, da die Positionsvektoren der Teilchen  $r_i \in \mathbb{R}^3$  reell-wertige Vektoren im dreidimensionalen Euklidischen Raum sind. Unsere Abzählung lässt sich aber dadurch begründen, dass man sich den Raum mit einem sehr feinen Gitter diskretisiert denkt, sodass Teilchenmittelpunkte auf diese Gitterpunkte beschränkt sind. Zweitens muss zur Unterscheidung geordneter und ungeordneter Zustände ein geeignetes Ordnungsmaß verfügbar sein. Wir begnügen uns damit, auf z. B. den Bond-orientational-order-Parameter zu verweisen [23, 34]. Allerdings stellt die Behauptung, dass ein Zustand entweder geordnet oder ungeordnet ist – wie durch unsere Aufteilung in diese beiden Gruppen suggeriert wird – eine Vereinfachung dar.
4. Das Keplerproblem ist die Optimierung bezüglich eines wohldefinierten Parameters: der Dichte. Beim Gleichgewicht-Hartkugel-System kommt der gut entwickelte Formalismus der statistischen Physik von Phasenübergängen in Systemen im thermischen Gleichgewicht zugute.
5. Es gibt ein paar Fallen, z. B. das Problem der *false positives*. Dies besteht darin, dass es auch ungeordnete Konfigurationen geben kann, die trotzdem den gleichen Wert des *bond orientational order*-Parameters annehmen können wie kristalline Referenzkonfigurationen. Siehe die ausführliche Diskussion in [18].
6. Für die praktische Anwendung des *bond orientational order*-Parameters sind einige technische Aspekte bzgl. Robustheit zu beachten, siehe die ausführliche Diskussion in [23].

### Literatur

- [1] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Phase transition for a hard sphere system. *The Journal of Chemical Physics*, 27(5):1208–1209, 1957.
- [2] T. Aste and T. Di Matteo. Emergence of Gamma distributions in granular materials and packing models. *Phys. Rev. E*, 77:021309, Feb 2008.
- [3] T. Aste and D. Weaire. *The pursuit of Perfect Packing*. Taylor & Francis, New York, second edition, 2008.
- [4] A. Baule and H. A. Makse. Fundamental challenges in packing problems: from spherical to non-spherical particles. *Soft Matter*, 10:4423–4429, 2014.

- [5] P. Bolhuis, D. Frenkel, S.-C. Mau, and D. Huse. Entropy difference between crystal phases. *Nature*, 388:235–236, 1997.
- [6] S. Chiu, D. Stoyan, W. Kendall, and J. Mecke. *Stochastic Geometry and its Applications*. Wiley, 2013.
- [7] F. M. de Oliveira Filho and F. Valtentin. Mathematical optimization for packing problems. *arXiv:1403.1166*, 2015.
- [8] R. P. A. Dullens, D. G. A. L. Aarts, and W. K. Kegel. Dynamic broadening of the crystal-fluid interface of colloidal hard spheres. *Phys. Rev. Lett.*, 97:228301, Nov 2006.
- [9] J. L. Finney. Bernal's road to random packing and the structure of liquids. *Philosophical Magazine*, 93(31-33):3940–3969, 2013.
- [10] J. L. Finney and L. V. Woodcock. Renaissance of bernal's random close packing and hypercritical line in the theory of liquids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(46):463102, 2014.
- [11] N. Francois, M. Saadatfar, R. Cruikshank, and A. Sheppard. Geometrical frustration in amorphous and partially crystallized packings of spheres. *Phys. Rev. Lett.*, 111:148001, Oct 2013.
- [12] T. C. Hales. Cannonballs and honeycombs. *Notices Amer. Math. Soc.*, 47(4):440–449, Apr. 2000. In January 2003, the author was awarded the Chauvenet Prize of the Mathematical Association of America for this article.
- [13] T. C. Hales. *Dense sphere packings*, volume 400 of *London Mathematical Society Lecture Note Series*. Cambridge University Press, Cambridge, 2012. A blueprint for formal proofs.
- [14] M. Henk and G. M. Ziegler. Kugeln im Computer – die Kepler-Vermutung. In M. Aigner and E. Behrends, editors, *Alles Mathematik*, pages 121–143. Vieweg+Teubner Verlag, 2000.
- [15] M. Jerkins, M. Schröter, H. L. Swinney, T. J. Senden, M. Saadatfar, and T. Aste. Onset of mechanical stability in random packings of frictional spheres. *Phys. Rev. Lett.*, 101:018301, Jul 2008.
- [16] M. Joswig. From Kepler to Hales, and back to Hilbert. *Doc. Math.*, Extra volume: Optimization stories:439–446, 2012.
- [17] S. C. Kapfer and W. Krauth. Two-dimensional melting: From liquid-hexatic coexistence to continuous transitions. *Phys. Rev. Lett.*, 114:035702, Jan 2015.
- [18] S. C. Kapfer, W. Mickel, K. Mecke, and G. E. Schröder-Turk. Jammed spheres: Minkowski tensors reveal onset of local crystallinity. *Phys. Rev. E*, 85:030301, Mar 2012.
- [19] W. Man, M. Florescu, E. P. Williamson, Y. He, S. R. Hashemizad, B. Y. C. Leung, D. R. Liner, S. Torquato, P. M. Chaikin, and P. J. Steinhardt. Isotropic band gaps and free-form waveguides observed in hyperuniform disordered photonic solids. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(40):15886–15891, 2013.
- [20] V. N. Manoharan. Colloidal matter: Packing, geometry, and entropy. *Science*, 349(6251), 2015.
- [21] A. J. Meagher, D. McAteer, S. Hutzler, and D. Weaire. Building the pyramids: perfect bubble crystals. *Philosophical Magazine*, 93(31-33):4138–4150, 2013.
- [22] A. J. Meagher, D. Whyte, J. Banhart, S. Hutzler, D. Weaire, and F. Garcia-Moreno. Slow crystallisation of a monodisperse foam stabilised against coarsening. *Soft Matter*, 11:4710–4716, 2015.
- [23] W. Mickel, S. C. Kapfer, G. E. Schröder-Turk, and K. Mecke. Shortcomings of the bond orientational order parameters for the analysis of disordered particulate matter. *The Journal of Chemical Physics*, 138(4):–, 2013.
- [24] A. Panaitescu, K. A. Reddy, and A. Kudrolli. Nucleation and crystal growth in sheared granular sphere packings. *Phys. Rev. Lett.*, 108:108001, Mar 2012.
- [25] J. G. Puckett and K. E. Daniels. Equilibrating temperature-like variables in jammed granular subsystems. *Phys. Rev. Lett.*, 110:058001, Jan 2013.
- [26] C. Radin. Random close packing of granular matter. *J Stat Phys*, 131:567–573, 2008.
- [27] O. Reynolds. On the dilatancy of media composed of rigid particles in contact, with experimental illustrations. *Phil. Mag*, 5:469–481, 1885.
- [28] O. Reynolds. Experiments showing dilatancy, a property of granular material, possibly connected with gravitation. *Proc. Royal Institution of Great Britain*, Read February 12, 1886, 1886.
- [29] V. Saranathan, A. E. Seago, A. Sandy, S. Narayanan, S. G. J. Mochrie, E. R. Dufresne, H. Cao, C. O. Osuji, and R. O. Prum. Structural diversity of arthropod biophotonic nanostructures spans amphiphilic phase-space. *Nano Letters*, 15(6):3735–3742, 2015. PMID: 25938382.
- [30] F. M. Schaller, S. C. Kapfer, J. E. Hilton, P. W. Cleary, K. Mecke, C. D. Michele, T. Schilling, M. Saadatfar, M. Schröter, G. W. Delaney, and G. E. Schröder-Turk. Non-universal voronoi cell shapes in amorphous ellipsoid packs. *EPL (Europhysics Letters)*, 111(2):24002, 2015.
- [31] F. M. Schaller, M. Neudecker, M. Saadatfar, G. W. Delaney, G. E. Schröder-Turk, and M. Schröter. Local origin of global contact numbers in frictional ellipsoid packings. *Phys. Rev. Lett.*, 114:158001, Apr 2015.
- [32] G. C. Shearman, A. I. I. Tyler, N. J. Brooks, R. H. Templer, O. Ces, R. V. Law, and J. M. Seddon. A 3-d hexagonal inverse micellar lyotropic phase. *Journal of the American Chemical Society*, 131(5):1678–1679, 2009. PMID: 19146371.
- [33] M. Skoge, A. Donev, F. H. Stillinger, and S. Torquato. Packing hyperspheres in high-dimensional Euclidean spaces. *Phys. Rev. E*, 74:041127, Oct 2006.
- [34] P. J. Steinhardt, D. R. Nelson, and M. Ronchetti. Bond-orientational order in liquids and glasses. *Phys. Rev. B*, 28:784–805, Jul 1983.
- [35] S. Torquato and F. H. Stillinger. Jammed hard-particle packings: From kepler to bernal and beyond. *Rev. Mod. Phys.*, 82:2633–2672, Sep 2010.
- [36] S. Torquato, T. M. Truskett, and P. G. Debenedetti. Is random close packing of spheres well defined? *Phys. Rev. Lett.*, 84:2064–2067, Mar 2000.
- [37] Y. Vlasov, X.-Z. Bo, J. Sturm, and D. Noris. On-chip natural assembly of silicon photonic bandgap crystals. *Nature*, 414(6861):289–293, 2001.
- [38] R. Wittmann, M. Marechal, and K. Mecke. Elasticity of nematic phases with fundamental measure theory. *Phys. Rev. E*, 91:052501, May 2015.
- [39] S.-C. Zhao and M. Schröter. Measuring the configurational temperature of a binary disc packing. *Soft matter*, 10(23):4208–4216, 2014.

PD Dr. Gerd E. Schröder-Turk, Murdoch University, School of Engineering and Information Technology, Mathematics & Statistics, 90 South St, Murdoch, Western Australia 6150  
g.schroeder-turk@murdoch.edu.au

Studium der Physik mit Nebenfach Mathematik. Diplomarbeit 2000 über die statistische Physik von Systemen mit eingefrorener Unordnung. 2005 Promotion an der Australian National University in Canberra mit einer Arbeit über geometrische Frustration in selbstorganisierten bi-kontinuierlichen Lipidsystemen (Skeletons in the Labyrinths). 2006–2014 Forschung und Lehre an der Universität Erlangen-Nürnberg über die Physik und Geometrie räumlich komplexer Systeme. Emmy-Noether-Preis 2014 für seine Habilitationsarbeit.

