

liquides, crystallisation
et transition vitreuse

Les Houches 1989



Session LI

liquids, freezing
and glass transition

Part I

J.P. Hansen
D. Levesque
and J. Zinn-Justin

Editors

North-Holland

USMG

NATO ASI

LES HOUCHES

SESSION LI

3 - 28 Juillet 1989

LIQUIDES, CRISTALLISATION ET TRANSITION VITREUSE

LIQUIDS, FREEZING AND GLASS TRANSITION

édité par

J.P. HANSEN, D. LEVESQUE
et J. ZINN-JUSTIN

PART I



1991

NORTH-HOLLAND

AMSTERDAM · OXFORD · NEW YORK · TOKYO

© Elsevier Science Publishers B.V., 1991

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the written permission of the Publisher, Elsevier Science Publishers B.V., P.O. Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands.

Special regulations for readers in the U.S.A.: This publication has been registered with the Copyright Clearance Center Inc. (CCC), Salem, Massachusetts. Information can be obtained from the CCC about conditions under which photocopies of parts of this publication may be made in the U.S.A. All other copyright questions, including photocopying outside the U.S.A., should be referred to the Publisher, unless otherwise specified.

No responsibility is assumed by the Publisher for any injury and/or damage to persons or property as a matter of products liability, negligence or otherwise, or from any use or operation of any methods, products, instructions or ideas contained in the material herein.

ISBN: 0 444 88927 2 Part I

0 444 88928 0 Part II

Published by:

North-Holland

Elsevier Science Publishers B.V.

P.O. Box 211

1000 AE Amsterdam

The Netherlands

Sole distributors for the U.S.A. and Canada:

Elsevier Science Publishing Company, Inc.

655 Avenue of the Americas

New York, N.Y. 10010

USA

Library of Congress Cataloging-in-Publication Data

Ecole d'été de physique théorique (Les Houches, Haute-Savoie, France)

(51st : 1989)

Liquides cristallisation et transition vitreuse = Liquids, freezing and glass transition : Les Houches, session LI, 3-28 juillet 1989 / éditée par J.P. Hansen, D. Levesque et J. Zinn-Justin.

p. cm.

Contributions in English; title and prefatory matter in English and French.

At head of title: USMG, NATO ASI.

Lectures presented at the Ecole d'été de physique théorique.

Includes bibliographical references.

ISBN 0-444-88927-2 (pt. 1) 0-444-88928-0 (Pt. 2)

1. Liquids-Congresses. 2. Statistical mechanics-Congresses.

3. Glass-Congresses. 4. Phase transformations (Statistical physics)-Congresses.

I. Hansen, Jean Pierre. II. Levesque, D. III. Zinn-Justin, Jean.

IV. Université scientifique et médicale de Grenoble. V. NATO Advanced Study Institute. VI. Title. VII. Title : Liquids, freezing and glass transition.

QC138.E36 1989

530.4'2-dc20

91-7979

CIP

Printed on acid-free paper

Printed in the Netherlands

Typeset in T_EX

CONFÉRENCIERS

Austin ANGELL
Lesser BLUM
David CHANDLER
Pierre CHIEUX
Giovanni CICCOTTI
Ian McDONALD
Matthieu ERNST
Daan FRENKEL
Wolfgang GÖTZE
Liliane LEGER
Henk LEKKERKERKER
Paul MADDEN
Ferenc MEZEI
David OXTOPY
Peter PUSEY
Jose TEIXEIRA
Ben WIDOM

USMG NATO ASI

LES HOUCHES

Session LI

1989

LIQUIDES, CRISTALLISATION ET TRANSITION VITREUSE

LIQUIDS, FREEZING AND GLASS TRANSITION

PART I

LES HOUCHES
ÉCOLE D'ÉTÉ DE PHYSIQUE THÉORIQUE

ORGANISME D'INTÉRÊT COMMUN DE
L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER DE GRENOBLE ET DE
L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
AIDÉ PAR
LE COMMISARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE

Membres du conseil: M. Nemoz, président, P. Averbuch, R. Balian,
N. Boccara, C. DeWitt, J.P. Hansen, S. Haroche, M. Jacob,
J.L. Lacoume, J.P. Laheurte, G. Lespinard, R. Maynard, A. Neveu,
A. Omont, Y. Rocard, R. Romestain, R. Stora, D. Thoulouze,
N. Vinh Mau, G. Weill

Directeur: J. Zinn-Justin

SESSION LI
INSTITUT D'ÉTUDES AVANCÉES DE L'OTAN
NATO ADVANCED STUDY INSTITUTE

3 – 28 Juillet 1989

Directeurs scientifiques de la session: J.P. Hansen
et D. Levesque

SESSIONS PRÉCÉDENTES

I	1951	Mécanique quantique. Théorie quantique des champs
II	1952	Quantum mechanics. Mécanique statistique. Physique nucléaire
III	1953	Quantum mechanics. Etat solide. Mécanique statistique. Elementary particles
IV	1954	Mécanique quantique. Théorie des collisions: two-nucleon interaction. Electrodynamique quantique
V	1955	Quantum mechanics. Non-equilibrium phenomena. Réactions nucléaires. Interaction of a nucleus with atomic and molecular fields
VI	1956	Quantum perturbation theory. Low temperature physics. Quantum theory of solids; dislocations and plastic properties. Magnetism; ferromagnetism
VII	1957	Théorie de la diffusion; recent developments in field theory. Interaction nucléaire; interactions fortes. Electrons de haute énergie. Experiments in high energy nuclear physics
VIII	1958	Le problème à N corps (Dunod, Wiley, Methuen)
IX	1959	La théorie des gaz neutres et ionisés (Hermann, Wiley)*
X	1960	Relations de dispersion et particules élémentaires (Hermann, Wiley)*
XI	1961	La physique des basses températures. Low-temperature physics (Gordon and Breach, Presses Universitaires)*
XII	1962	Géophysique extérieure. Geophysics: the earth's environment (Gordon and Breach)*
XIII	1963	Relativité, groupes et topologie. Relativity, groups and topology (Gordon and Breach)*
XIV	1964	Optique et électronique quantiques. Quantum optics and electronics (Gordon and Breach)*
XV	1965	Physique des hautes énergies. High energy physics (Gordon and Breach)*
XVI	1966	Hautes énergies en astrophysique. High energy astrophysics (Gordon and Breach)*
XVII	1967	Problème à N corps. Many-body physics (Gordon and Breach)*
XVIII	1968	Physique nucléaire. Nuclear physics (Gordon and Breach)*
XIX	1969	Aspects physiques de quelques problèmes biologiques. Physical problems in biology (Gordon and Breach)*
XX	1970	Mécanique statistique et théorie quantique des champs. Statistical mechanics and quantum field theory (Gordon and Breach)*
XXI	1971	Physique des particules. Particle physics (Gordon and Breach)*
XXII	1972	Physique des plasmas. Plasma physics (Gordon and Breach)*
XXIII	1972	Les astres occlus. Black holes (Gordon and Breach)*
XXIV	1973	Dynamique des fluides. Fluid dynamics (Gordon and Breach)*
XXV	1973	Fluides moléculaires. Molecular fluids (Gordon and Breach)*
XXVI	1974	Physique atomique et moléculaire et matière interstellaire. Atomic and molecular physics and the interstellar matter (North-Holland)*
June Inst.	1975	Structural analysis of collision amplitudes (North-Holland)
XXVII	1975	Aux frontières de la spectroscopie laser. Frontiers in laser spectroscopy

- (North-Holland)*
- XXVIII 1975 Méthodes en théorie des champs. Methods in field theory (North-Holland)*
- XXIX 1976 Interactions électromagnétiques et faibles à haute énergie. Weak and electromagnetic interactions at high energy (North-Holland)*
- XXX 1977 Ions lourds et mésons en physique nucléaire. Nuclear physics with mesons and heavy ions (North-Holland)*
- XXXI 1978 La matière mal condensée. Ill-condensed matter (North-Holland)*
- XXXII 1979 Cosmologie physique. Physical cosmology (North-Holland)*
- XXXIII 1979 Membranes et communication intercellulaire. Membranes and inter-cellular communication (North-Holland)*
- XXXIV 1980 Interaction laser-plasma. Laser-plasma interaction (North-Holland)
- XXXV 1980 Physique des défauts. Physics of defects (North-Holland)*
- XXXVI 1981 Comportement chaotique des systèmes déterministes. Chaotic behaviour of deterministic systems (North-Holland)*
- XXXVII 1981 Théories de jauge en physique des hautes énergies. Gauge theories in high energy physics (North-Holland)*
- XXXVIII 1982 Tendances actuelles en physique atomique. New trends in atomic physics (North-Holland)*
- XXXIX 1982 Développements récents en théorie des champs et mécanique statistique. Recent advances in field theory and statistical mechanics (North-Holland)*
- XL 1983 Relativité, groupes et topologie II. Relativity, groups and topology II (North-Holland)*
- XLI 1983 Naissance et enfance des étoiles. Birth and infancy of stars (North-Holland)*
- XLII 1984 Aspects cellulaires et moléculaires de la biologie du développement. Cellular and molecular aspects of developmental biology (North-Holland)*
- XLIII 1984 Phénomènes critiques, systèmes aléatoires, théories de jauge. Critical phenomena, random systems, gauge theories (North-Holland)*
- XLIV 1985 Architecture des interactions fondamentales à courte distance. Architecture of fundamental interactions at short distances (North-Holland)*
- XLV 1985 Traitement du signal. Signal processing (North-Holland)*
- XLVI 1986 Le hasard et la matière. Chance and matter (North-Holland)*
- XLVII 1987 Dynamique des fluides astrophysiques. Astrophysical fluid dynamics (to be published)*
- XLVIII 1988 Liquides en interfaces. Liquids at interfaces (North-Holland)*
- XLIX 1988 Champs, cordes et phénomènes critiques. Fields, strings and critical phenomena (North-Holland)*
- L 1988 Tomographie océanographique et géophysique. Oceanographic and geophysical tomography (North-Holland)*

* Sessions ayant reçu l'appui du Comité Scientifique de l'OTAN



LECTURERS

- Angell, Austin*, Department of Chemistry, Arizona State University, Tempe AZ 85287, USA.
- Blum, Lesser*, Department of Physics, University of Puerto Rico, P.O. Box 23343, Rio Piedras, PR 00931-3343, USA.
- Chandler, David*, Department of Chemistry, University of California, Berkeley, CA 94720, USA.
- Chieux, Pierre*, Institut Max von Laüe Paul Langevin, Avenue des Martyrs, 38042 Grenoble Cedex, France.
- Ciccotti, Giovanni*, Dipartimento di Fisica, Università di Roma "La Sapienza", Piazzale Aldo Moro 2, 00185 Roma, Italy.
- McDonald, Ian*, Department of Physical Chemistry, University of Cambridge, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, UK
- Ernst, Matthieu*, Institute for Theoretical Physics, University of Utrecht, Postbus 80006, 3508 TA Utrecht, The Netherlands.
- Frenkel, Daan*, FOM Institute for Atomic and Molecular Physics, P.O. Box 41883, 1009 DB Amsterdam, The Netherlands.
- Götze, Wolfgang*, Physik-Department Technische Universität München, D-8046 Garching, Federal Republic of Germany and Max-Planck Institut für Physik and Astrophysik D-8000 München, Federal Republic of Germany.
- Leger, Liliane*, Collège de France, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, 11 place Marcellin Berthelot, 75231 Paris Cedex, France.
- Lekkerkerker, Henk*, Van 't Hoff Laboratorium, Rijksuniversiteit te Utrecht, Padualuan 8, Postbus 80501, 3508 TB Utrecht, The Netherlands.
- Madden, Paul*, Physical Chemistry Laboratory, Oxford University, South Parks Road, Oxford OX1 3QZ, UK
- Mezei, Ferenc*, Hahn-Meitner-Institut, Pf. 390128, D-1000 Berlin 39, Germany.
- Oxtoby, David*, James Franck Institute, 5640 S. Ellis Avenue, University of Chicago, Chicago, IL 60637, USA.
- Pusey, Peter*, Royal Signals and Radar Establishment St. Andrews Road, Great Malvern, Worcs WR14 3PS, UK

Teixeira, José, Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS) CEN-Saclay,
91191 Gif-sur-Yvette, France.

Widom, Ben, Department of Chemistry, Cornell University, Ithaca, NY
14853, USA.

PARTICIPANTS

- Alavi, Ali*, Department of Theoretical Chemistry, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, UK
- Bader, Joel*, Department of Chemistry, University of California, Berkeley, CA 94720, USA.
- Barrat, Jean Louis*, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 46 Allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 07, France.
- Bartlett, Paul*, School of Chemistry, University of Bristol, Cantocks Close, Bristol BS8 1ST, UK
- Bartsch, Eckhard*, Institut für Physikalische Chemie, Universität Mainz, Jakob-Welder-Weg 15, D-6500 Mainz, Federal Republic of Germany.
- Brakkee, Martinus*, Department Physical Chemistry, University of Amsterdam, Nieuwe Achtergracht 127, 1018 WS Amsterdam, The Netherlands.
- Celli, Milva*, Dipartimento di Fisica, Largo E. Fermi 2, Arcetri, Firenze, Italy.
- Cleaver, Douglas. H. H.* Wills Physics Laboratory, Royal Fort, Tyndall Avenue, University of Bristol, Bristol BS8 1TL, UK
- Clercx, Herman*, Department of Physics, Technical University Eindhoven, De Dolech 2, 5612 AZ Eindhoven, The Netherlands.
- De, Piali*, Department of Physics, University of Rhode Island, Kingston, RI 02881, USA.
- Denton, Alan*, LASSP-Clark Hall, Cornell University, Ithaca, NY 14853-2501, USA.
- Dhont, Jan*, Rijksuniversiteit van Utrecht, Postbus 80501, 3508 TB Utrecht, The Netherlands.
- Ding, Kejian*, SISSA, Strada Costiera 11, 34100 Trieste, Italy.
- Erbölkbas, Aysen*, Physics Department, University of Istanbul, Vezneçiler Istanbul, Turkey.
- Ferreira, Paula*, Centro de Física de Materia Condensada, Av. Prof. Gama Pinto 2, 1699 Lisboa-Codex, Portugal.
- Filipe, Joao*, Centro de Física de Materia Condensada, Av. Prof. Gama Pinto 2, 1699 Lisboa-Codex, Portugal.

Participants

- Fraden, Seth*, Department of Physics, Brandeis University, Waltham, MA 02254, USA.
- Godet, Jean-Luc*, Laboratoire d'Optique des Fluides, 2 boulevard Lavoisier, 49045 Angers, France.
- Gong, Xin-Gao*, Institute of Solid State Physics, Academia Sinica, Hefei, China. International School for Advanced Studies, PO Box 34014, Trieste, Italy.
- Gonzalez, David Jose*, Departamento de Fisica Teorica, Facultad de Ciencias, Universidad de Valladolid, 47011 Valladolid, Spain.
- Hahn, Harro*, Institut für Theoretische Physik der Technischen Universität Braunschweig, Mendelssohnstrasse 3, D-3300 Braunschweig, Germany.
- Holdsworth, Peter*, Institute von Laüe Langevin, Avenue des Martyrs, 38042 Grenoble, France.
- Holyst, Robert*, Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01224 Warsaw, Poland.
- Jonsson, Hannes*, Department of Chemistry BG-10, University of Washington, Seattle, WA 98195, USA.
- Kassner, Klaus*, Institut für Festkörperforschung, Theory III, Kernforschungsanlage Jülich, D-517 Jülich, Germany.
- Kierlik, Edouard*, Laboratoire Structure et Réactivité aux Interfaces, Université Pierre et Marie Curie, Batiment F, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France.
- Latz, Arnulf*, Technische Universität München, Institut für Theoretische Physik, James Francke-Strasse, D-8046 Garching, Germany.
- Leeewater, Jan*, Institute for Theoretical Physics, Princetonplein 5, PO Box 80006, 3508 TA Utrecht, The Netherlands.
- Loss, Daniel*, Institut für Theoretische Physik der Universität Zürich, Schönbergasse 9, CH 8001 Zürich, Switzerland.
- Lowen, Hartmut*, Sektion Physik der Universität München, Lehrstuhl Prof. Wagner, Theresienstrasse 37, D-8000 München 2, Germany.
- Marshall, Simon*, Chemical Technology Division, Argonne National Laboratory, 9700 South Cass Avenue, Argonne, IL 60439, USA.
- Meroni, Alberto*, Università Degli Studi, Dipartimento di Fisica, via Celoria 16, 20133 Milano, Italy.
- Papoular, Robert*, Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS, CEN-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France.
- Perera, Aurelien*, Laboratoire de Physique Théorique des Liquides, Université Pierre et Marie Curie, Tour 16, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France.
- Pinches, Mark*, Department of Chemistry, University of Southampton, Southampton SO9 5NH, UK

Participants

- Pistoor, Norbert*, Institut für Physik, Johannes Gutenberg Universität, Postfach 3980, D-6500 Mainz, Germany.
- Privat, Mireille*, LA 330, CNRS, route de Mende, BP 5051, 34033 Montpellier Cedex, France.
- Rey, Rossend*, Departamento de Fisica i Enginyeria Nuclear, Facultat d'Informatica, Universitat Politecnica de Catalunya, Pau Gargallo 5, 08028 Barcelona, Spain.
- Roux, Jean-Noël*, Laboratoire de Physique, Ecole Normale Supérieure, 46 Allée d'Italie, 9364 Lyon Cedex 07, France.
- Schofield, Sarah*, James Franck Institute, 5640 S. Ellis Avenue, Chicago, IL 60637, USA.
- Sengupta, Surajit*, Indian Institute of Science, Department of Physics, Bangalore 560012, India.
- Simmonds, Paul*, Department of Chemistry, Southampton University, Highfield, Southampton SO9 5NH, UK
- Szamel, Grzegorz*, Institute of Theoretical Physics, Warsaw University, Hoza 69, 00681 Warsaw, Poland.
- Szleifer, Igal*, Department of Chemistry, Baker Laboratory, Cornell University, Ithaca, NY 14853, USA.
- Takasu, Masako*, Kanazawa University, Faculty of Science, Department of Physics, 1 Marunouchi, Kanazawa, Ishikawa 920, Japan.
- Ulivi, Lorenzo*, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Elettronica Quantistica, via Panciatichi 56/30, 50127 Firenze, Italy.
- Vogel, Evi*, Institut für Radiologie, Krankenhansstrasse 12, D-8520 Erlanger, Germany.
- Vogel, Jurgen*, Brown University, Department of Physics, 3N, Providence, RI 02912, USA.
- Wagener, Michael*, Physik Department E13, T.U. München, D-8046 Garching, Germany.
- Wang, Li*, International School for Advanced Studies, Strada Costiera 11, Miramare, 34136 Trieste, Italy.
- Wu, David*, Department of Chemistry, University of California, Berkeley, CA 94720, USA.
- Xu, Hong*, Université Libre de Bruxelles, Faculté des Sciences, Service de Physique Statistique, Plasmas et Optique non-linéaire, CP 231 Plaine, Boulevard du Triomphe, 1050 Bruxelles, Belgium.



PRÉFACE

La Mécanique Statistique des liquides, dans toute la diversité de leur comportement structural et dynamique, a été le thème de la cinquante-et-unième session de l'Ecole d'Eté de Physique Théorique qui s'est tenue aux Houches du 3 au 28 juillet 1989. Les concepts et outils théoriques ainsi que les techniques expérimentales, développés au cours des deux dernières décennies pour étudier et caractériser la structure microscopique et la dynamique moléculaire des liquides simples, ont été généralisés récemment avec beaucoup de succès à l'analyse des propriétés microscopiques, aussi bien statiques que dynamiques, de systèmes complexes, tels que les liquides moléculaires, polaires et associés, les solutions ioniques, les liquides covalents, les cristaux liquides thermotropes et lyotropes, les phénomènes interfaciaux, les suspensions colloïdales, ainsi que les processus quantiques dans les liquides non dégénérés. Par ailleurs les années 80 ont vu l'émergence des premières théories microscopiques quantitatives de la cristallisation et des phénomènes de relaxation dans les liquides surfondus, jusqu'à la transition vitreuse. L'objectif principal de l'Ecole était de faire le point sur ce foisonnement de résultats nouveaux et de souligner l'unité conceptuelle à la base de comportements aussi variés. L'accent a été mis tout particulièrement sur les états fortement inhomogènes (interfaces, cristallisation), les comportements collectifs et les états métastables, ainsi que sur les liquides aux échelles mésoscopiques.

Les avancées récentes dans notre compréhension des liquides sont dûs, pour une large part, à la collaboration exemplaire entre physiciens et chimistes et à la fécondation mutuelle de la théorie (Mécanique Statistique et Théorie Cinétique des milieux fortement corrélés), de l'expérimentation (en particulier la diffusion de la lumière et de neutrons) et de la simulation numérique (méthodes de Dynamique Moléculaire et de Monte Carlo). Le programme des cours de la Session avait été conçu pour refléter aussi fidèlement que possible ces relations privilégiées.

Ian Mc Donald eut la tâche d'introduire les outils de base que sont les fonctions de corrélation statiques, et de les relier à l'étude des fluctuations,

notamment dans les liquides moléculaires et polaires. Parallèlement Mathieu Ernst introduisit les fondements de la Théorie Cinétique et montra les liens entre cette description microscopique des mouvements moléculaires et le comportement hydrodynamique à grande échelle, notamment dans le cas des modèles sur réseau (ou “automates cellulaires”), actuellement l’objet de nombreuses études numériques. Paul Madden présenta une synthèse détaillée du lien entre fonctions de corrélation dynamiques et la panoplie de techniques spectroscopiques qui permettent de sonder les mouvements de translation, de rotation et de vibration moléculaires, aussi bien individuels que collectifs; son cours, illustré par de très nombreuses données expérimentales, dégagea d’une façon lucide l’information que l’on peut effectivement tirer d’une étude comparative des divers spectres. Parmi les techniques spectroscopiques, la diffusion des neutrons tient traditionnellement une place de choix dans l’étude des liquides; elle fut donc l’objet d’un cours spécifique de Ferenc Mezei. Il s’attacha à illustrer toute la puissance des méthodes neutroniques, notamment celle de l’écho de spin, en présentant les résultats les plus récents sur les modes collectifs et le ralentissement structural à l’approche de la transition vitreuse. Mezei contribua aussi à la culture générale et sportive des élèves en expliquant lors d’un exposé nocturne, comment une bonne connaissance des lois de la Mécanique permet de maintenir son équilibre en skiant (la neige n’est jamais très loin des Houches, même en été !).

L’unité conceptuelle qui sous-tend la Mécanique Statistique des liquides simples et complexes fut clairement mise en évidence par Daan Frenkel qui présenta dans son cours une synthèse des résultats théoriques et numériques récents sur les diagrammes de phases de systèmes simples modélisant les cristaux liquides. Dans le même état d’esprit, Peter Pusey présenta une synthèse des aspects expérimentaux (diffusion de la lumière) et théoriques des suspensions colloïdales concentrées et de leurs transitions de phase; il insista sur les analogies, mais aussi les différences, entre ces systèmes mésoscopiques et les liquides à l’échelle microscopiques. Ce cours constitua une illustration vivante des deux cours consacrés aux liquides inhomogènes. Ben Widom utilisa le cadre unificateur du champ moyen, des lois d’échelle et des analogies mécaniques pour décrire la grande variété des comportements liquides aux interfaces: tension superficielle, ondes capillaires, équilibre de plus de deux phases et mouillage, notamment dans le régime critique. De son côté, David Oxtoby introduisit le formalisme de la fonctionnelle de densité qu’il appliqua aux théories modernes de la cristallisation, aux interfaces liquide-solide ainsi qu’à la cinétique de la cristallisation (nucléation et croissance cristalline).