

DYNAMIQUES REVERSIBLES ET EVOLUTIONS IRREVERSIBLES

Pierre GASPARD

*Université Libre de Bruxelles,
Center for Nonlinear Phenomena and Complex Systems,
Campus Plaine, Code Postal 231,
B-1050 Bruxelles, Belgique*

La science connaît actuellement des progrès fabuleux par l'effet cumulatif de ses propres inventions que sont les lasers et les ordinateurs. Ces technologies modernes sont en train de modifier radicalement les méthodes expérimentales et théoriques et d'en créer de nouvelles. Par leur capacité à traiter d'énormes quantités d'information, ces nouvelles méthodes permettent ainsi l'étude de phénomènes incompréhensibles par les anciennes méthodes. Les sauts quantitatifs dans la puissance des ordinateurs modernes nous apportent des avancées qualitatives dans l'étude des phénomènes non-linéaires et complexes et, tout particulièrement, dans notre compréhension de leur évolution temporelle. En effet, la combinaison des nouvelles technologies informatiques avec les détecteurs expérimentaux nous donne accès à l'observation, à l'enregistrement et à l'analyse numérique du déroulement évolutif de nombreux systèmes naturels.

Les nouvelles technologies permettent même de contrôler l'évolution temporelle de certains systèmes. C'est le cas notamment pour les réactions de molécules en femtochimie qui est un domaine en pleine expansion à la suite des travaux du récent prix Nobel de chimie A. H. Zewail. Le but de la femtochimie est d'étudier les réactions chimiques sur l'échelle de la femtoseconde. (La femtoseconde est égale à une seconde divisée en 10^{15} parties, c'est-à-dire en un million de milliards de parties). Une réaction chimique est par excellence un processus évolutif dans lequel les atomes qui constituent les molécules en réaction se déplacent sous l'effet de forces électroniques. La rapidité d'une réaction dépend de la masse des atomes et du caractère plus ou moins répulsif des forces entre les atomes. Une réaction sera extrêmement rapide si les atomes sont légers et s'ils subissent des forces très répulsives. Par contre, elle sera lente si les atomes sont lourds et les forces peu répulsives. Nos travaux ont ainsi montré que le mouvement des atomes au cours d'une réaction est une sorte de vibration transitoire dont la durée est limitée par l'instabilité dynamique induite par les forces répulsives. Chaque réaction chimique est dès lors déterminée par des temps de vie qui sont prédits par la mécanique quantique [1].

Grâce à la femtochimie, des temps de vie aussi courts que 150 femtosecondes ont déjà pu être observés dans la photodissociation de l'iodure de mercure HgI_2 (voir la figure 1). Sur cette échelle de temps ultracourts, le mouvement des atomes en réaction est essentiellement newtonien c'est-à-dire que l'accélération des atomes est déterminée par leur masse et les forces entre les atomes: la réaction se termine après un petit nombre de vibrations. D'autre part, il existe des réactions plus lentes qui se produisent après un très grand nombre de vibrations. Pour ces réactions, le caractère newtonien tend à disparaître parmi le grand nombre de vibrations dont l'accumulation engendre des effets statistiques. Or ces effets statistiques deviennent primordiaux sur les échelles de temps plus longues que la femtoseconde. Ce raisonnement nous montre comment une dynamique newtonienne peut engendrer une évolution statistique sur les longues échelles de temps. Cette constatation a une conséquence immédiate si l'on désire contrôler le déroulement d'une réaction chimique. En effet, pour éviter les effets statistiques, il faut pouvoir agir sur l'échelle de temps où le mouvement des atomes est déterministe et newtonien avant l'apparition des effets statistiques, c'est-à-dire sur l'échelle de quelques dizaines ou centaines de femtosecondes.

L'idée de contrôler les réactions chimiques par des impulsions lasers femtosecondes fut proposée dès 1985 par S. A. Rice et D. J. Tannor à l'Université de Chicago. Ensuite, les méthodes pour déterminer la forme optimale des impulsions lasers furent développées entre 1989 et 1992 aux Universités de Chicago et de Princeton (Etats-Unis). Très récemment, le contrôle laser des réactions fut réalisé expérimentalement en 1998 par G. Gerber et son équipe à l'Université de Würzburg (Allemagne). Ce contrôle laser des réactions chimiques a été rendu possible grâce à la combinaison judicieuse de lasers à impulsions femtosecondes et d'un système à rétroaction informatique. Ce système à rétroaction permet de changer la forme de l'impulsion laser grâce à un filtre opto-électronique commandé par un ordinateur qui reçoit un signal sur les produits de la réaction. Par rétroaction, ce système détermine la forme optimale de l'impulsion laser pour sélectionner un produit de la réaction chimique parmi d'autres. Ces travaux remarquables sur le contrôle laser des réactions chimiques nous montrent que le contrôle actif d'un processus évolutif est possible si le contrôle extérieur agit sur l'échelle de temps où le processus est déterministe.

Dans la plupart des systèmes comme les fluides avec ou sans réaction, le mouvement newtonien des atomes qui constituent la matière se poursuit sans contrôle extérieur sur de longues échelles de temps au cours desquelles les effets

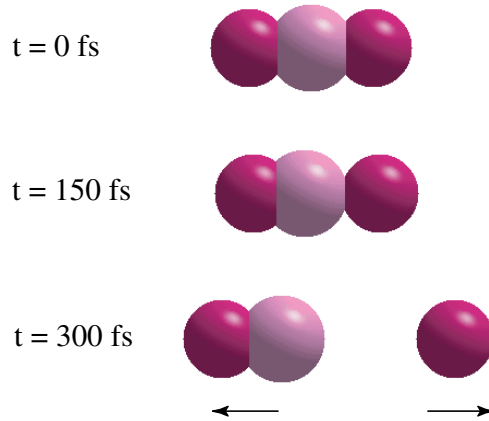


FIG. 1: Représentation schématique de la photodissociation de la molécule d'iodure de mercure IHgI. A l'instant initial ($t = 0$ fs), la molécule est excitée par une impulsion laser. L'énergie apportée par l'impulsion laser provoque la rupture d'une des deux liaisons entre l'atome central de mercure Hg et les deux atomes colatéraux d'iode I. Cette rupture se produit à la suite d'un mouvement de vibration transitoire d'une durée d'environ 150 fs. Après cette vibration transitoire, les fragments IHg et I s'écartent en mouvement libre.

statistiques ds à la répétition des vibrations et des collisions entre les atomes modifient considérablement la nature de l'évolution temporelle [3]. En effet, les mouvements collectifs d'un système macroscopique sont en général irréversibles c'est-à-dire que les inhomogénéités de température ou de concentrations chimiques se dissipent au cours du temps à cause des processus irréversibles comme la viscosité, la conduction thermique, la diffusion, ou les réactions chimiques. Ces processus irréversibles sont régis à l'échelle macroscopique par le fameux second principe de la thermodynamique selon lequel l'entropie croît toujours jusqu'au moment où l'équilibre thermodynamique est atteint.

Nos travaux les plus récents montrent que cette irréversibilité aux temps longs n'est pas incompatible avec une dynamique sous-jacente qui est déterministe et réversible. Comme pour une réaction chimique au niveau moléculaire, les mouvements collectifs d'un fluide macroscopique sont aussi caractérisés par des temps de vie ou temps de relaxation dont l'origine se trouve dans l'instabilité du mouvement newtonien des particules qui composent la matière. Ces temps de relaxation sont ici associés à la description statistique du mouvement newtonien sur les longues échelles de temps [2].

Pour illustrer notre propos, nous considérons le mouvement classique newtonien d'une particule comme un électron dans un réseau plan d'ions. Dans ce modèle de conduction électrique dans un solide, chaque ion exerce sur l'électron une force d'attraction coulombienne électrique qui diminue rapidement à grandes distances à cause d'un écrantage par d'autres charges électriques. Le mouvement de l'électron est déterministe et réversible, c'est-à-dire que chaque trajectoire peut être parcourue dans un sens comme dans l'autre à partir du présent vers le futur. Cette symétrie sous

le renversement du temps est appelée la réversibilité de la dynamique microscopique. Cependant, les trajectoires sont extrêmement sensibles à des perturbations sur la position et la vitesse initiales de l'électron, comme nous pouvons l'observer sur la figure 2. Dans l'espace formé par toutes les positions et les vitesses possibles pour la particule, cette instabilité du mouvement fait apparaître des directions instables dans lesquelles s'amplifient les perturbations sur la position et la vitesse. A cause de la réversibilité, si le mouvement est instable dans certaines directions, il doit être stable dans les directions obtenues en inversant le déroulement temporel. Cette coexistence de directions stables et instables est une propriété caractéristique d'une dynamique réversible dans le temps.

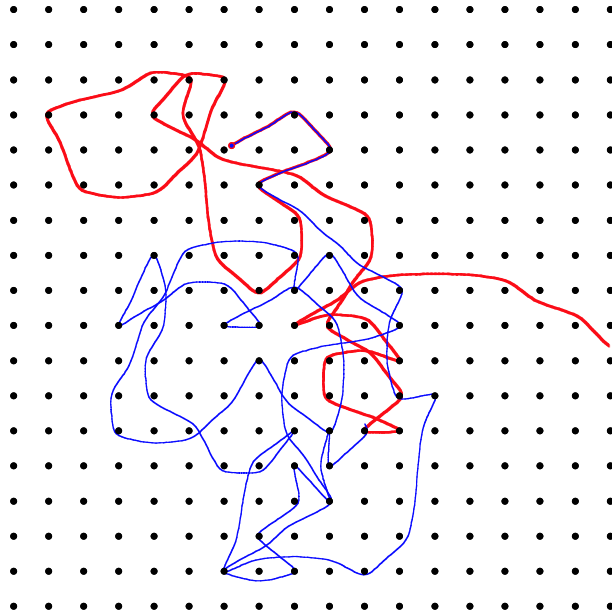


FIG. 2: Trajectoires d'un électron dans un solide cristallin formé par un réseau carré d'ions (points noirs). Chaque ion attire l'électron par une force attractive coulombienne à courte portée. Les positions initiales de trajectoires rouge et bleue ne sont séparées que par une distance égale au millionième de la distance entre deux ions plus proches voisins. Cette figure nous montre la très grande instabilité du mouvement de ce système et le chaos dynamique qui en résulte.

Par ailleurs, l'instabilité du mouvement a pour conséquence que les trajectoires deviennent aléatoires et erratiques sur les grandes échelles de temps comme le montre la figure 2. Ce comportement est appelé chaos dynamique et son étude n'a pu se développer que grâce aux ordinateurs qui permettent de construire numériquement des trajectoires suffisamment longues pour en comprendre les propriétés. De plus, de nouveaux concepts mathématiques sont actuellement développés pour étudier ce chaos dynamique. Dans ce contexte, nous avons pu récemment montrer que la relaxation d'un système vers un état thermodynamique d'équilibre ou de non-équilibre est déterminé par des structures fractales de trajectoires qui se développent progressivement au cours d'une évolution chaotique très longue. Dans notre exemple, les ions du réseau agissent sur l'électron comme une galerie de miroirs défocalisants. Dans cette galerie, les réflexions se multiplient à l'infini et créent des images auto-similaires que l'on appelle des fractals. Leur auto-similarité constitue un ordre subtil qui est sous-jacent au chaos des trajectoires de la figure 2. La figure 3 montre par exemple la structure fractale associée à des états thermodynamiques de conduction électrique à travers le réseau. Cette structure fractale est également engendrée lors de la relaxation vers l'équilibre thermodynamique d'une inhomogénéité spatiale dans la densité électronique.

Le caractère irréversible de ces structures fractales tient au fait que ces structures se développent lors d'une évolution depuis le présent vers le futur. Au cours de cette évolution, la structure devient fractale dans les directions stables de l'espace des positions et des vitesses, alors que la structure reste douce et régulière dans les directions instables. Si l'on inversait le déroulement temporel, les directions stables et instables seraient permutées et le caractère fractal se manifesterait dans les directions instables et non pas stables, ce qui serait en contradiction avec une évolution du présent vers le futur. Or c'est le caractère fractal qui est à l'origine de la croissance de l'entropie. Ces structures fractales ont ainsi la propriété remarquable de satisfaire aux lois de la thermodynamique des processus irréversibles et, en particulier, au second principe de la thermodynamique.

Ces travaux montrent que les instabilités du mouvement jouent un rôle fondamental dans l'apparition de lois statistiques comme les lois de la thermodynamique. Ces instabilités engendrent des processus évolutifs à relaxation exponentielle qui sont entièrement compatibles avec une dynamique microscopique réversible dans le temps, ce qui

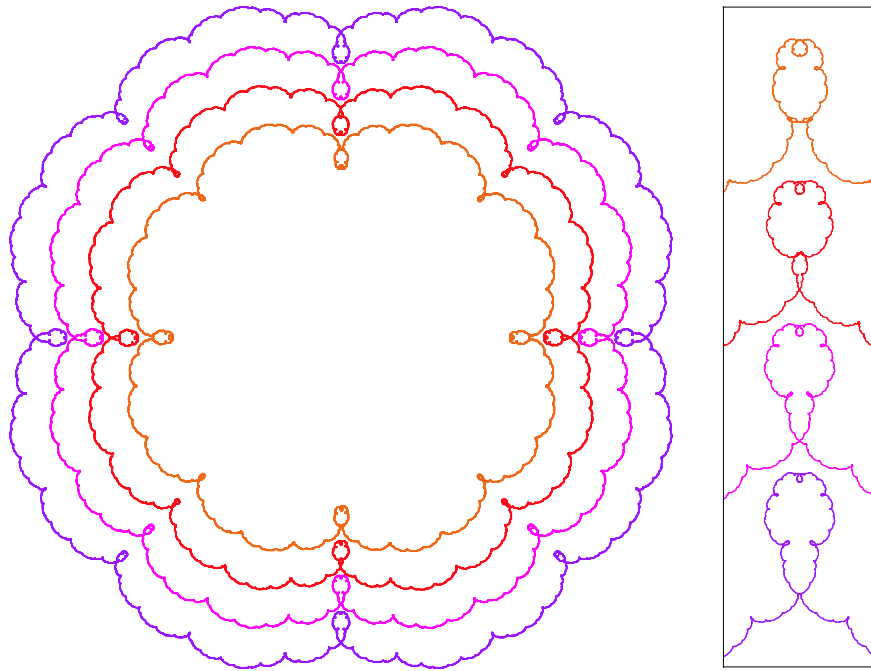


FIG. 3: Structures fractales engendrées par le mouvement chaotique du système de la figure 2. Chaque courbe représente le déplacement moyen de la particule le long de l'axe vertical de la figure 2 en fonction de son déplacement moyen le long de l'axe horizontal. La moyenne est effectuée sur un ensemble variable de positions et de vitesses initiales de la particule. Les différentes courbes correspondent à différentes énergies pour la particule. Le déplacement moyen est plus petit lorsque l'énergie est plus petite. La symétrie carrée du réseau d'ions se retrouve naturellement dans ces structures fractales. L'encadré montre un agrandissement de la petite boucle au bas des courbes, révélant ainsi leur caractère fractal.

est l'apport des nouveaux travaux sur le chaos dynamique en mécanique statistique de non-équilibre.

La temporalité des phénomènes naturels est devenue une préoccupation majeure du monde contemporain. Comme nous l'avons fait remarquer plus haut, l'étude de l'évolution temporelle des phénomènes naturels s'est considérablement développée grâce aux nouvelles méthodes tant théoriques qu'expérimentales dont nous n'aurions pas pu rêver sans les progrès prodigieux des ordinateurs. Ces nouvelles méthodes de la science du non-linéaire et du non-équilibre ont des potentialités que l'on soupçonne être révolutionnaires pour comprendre des processus aussi complexes que la morphogénèse biologique ou le fonctionnement du système nerveux central des animaux supérieurs. Pour toutes ces raisons, la science du non-linéaire et du non-équilibre est en croissance très rapide dans le monde et ses perspectives s'élargissent de jour en jour en montrant comment les phénomènes complexes peuvent émerger à partir de dynamiques primitives.

Remerciements. L'auteur est Maître de recherches au Fonds National de la Recherche Scientifique et Chargé de cours à l'Université Libre de Bruxelles. Il remercie le Professeur G. Nicolis pour ses encouragements et le support qu'il a accordé à cette recherche.

-
- [1] P. Gaspard and I. Burghardt, Editors, Chemical Reactions and their Control on the Femtosecond Time Scale, Proceedings of the XXth Solvay Conference on Chemistry, Advances in Chemical Physics, vol. 101 (J. Wiley & Sons, New York, 1997).
 - [2] P. Gaspard, Chaos, Scattering, and Statistical Mechanics (Cambridge University Press, Cambridge UK, 1998).
 - [3] Ces effets statistiques sont notamment révélés dans le mouvement brownien d'une particule colloïdale en suspension dans un fluide. Ce mouvement erratique peut être observé par microscopie optique.