

comme plus fondamentales, de ses constituants et de leurs relations mutuelles.

Cependant, ce changement d'échelle fait apparaître des propriétés nouvelles, émergentes, dues à l'organisation et au comportement collectif des composants, propriétés *a priori* imprévisibles en raison du nombre gigantesque de composants. Les succès de la biologie moléculaire dans la compréhension des êtres vivants, les apports de la physique moléculaire à la chimie, illustrent l'efficacité de cette démarche unificatrice.

En physique, on a commencé à la fin du XIX^e siècle à montrer que les lois régissant les matériaux à notre échelle peuvent se déduire de lois relatives à l'échelle atomique. Tel est l'objet de la mécanique statistique, dont les premiers succès ont porté sur les gaz.

Auparavant, vers 1865, la physique du continu triomphait. Mais la nature de la chaleur et, en conséquence, la signification de l'entropie restaient à élucider. L'hypothèse selon laquelle la matière serait constituée de molécules, dont le mouve-

ment se manifesterait à nous sous forme de pression et de chaleur, n'avait encore aucun support expérimental ; elle était devenue hétérodoxe après avoir été courante un siècle auparavant. En s'appuyant néanmoins sur cette idée, James Clerk Maxwell en Écosse, puis Ludwig Boltzmann à Vienne, face à l'hostilité de scientifiques éminents, parvinrent non seulement à expliquer les propriétés, déjà connues, des gaz à l'équilibre, mais surtout à prévoir avec succès les comportements, inattendus, de la viscosité et de la conductivité calorifique des gaz en fonction de leur densité et leur température.

Un tel succès se heurtait pourtant à une objection mathématique sérieuse, le « paradoxe de l'irréversibilité », souligné par l'Autrichien Josef Loschmidt en 1876, le Français Henri Poincaré en 1889, et l'Allemand Ernst Zermelo en 1896. La théorie cinétique des gaz de Maxwell et Boltzmann repose uniquement sur les équations du mouvement des molécules, qui décrivent leurs déplacements dans une enceinte et les collisions élastiques qu'elles

subissent entre elles ou sur les parois. Or ces équations sont invariantes lorsqu'on y change le signe du temps. Comment comprendre alors que ces seules équations, réversibles, puissent donner naissance aux lois qui gouvernent le comportement macroscopique du gaz constitué par ces molécules, et en particulier aux irréversibilités exprimées par le deuxième principe de la thermodynamique ? Tel est le paradoxe de l'irréversibilité.

Comment émerge l'irréversibilité

L'élucidation de ce paradoxe a été suggérée par Boltzmann et rendue rigoureuse au cours des décennies suivantes. Nous allons l'esquisser sur un modèle simple. Considérons une enceinte constituée de deux parties A et B de même volume V . Un gaz de N molécules est initialement introduit dans la partie A, qui est ensuite mise en communication avec la partie B (voir la figure 2). L'état macroscopique de sa configuration initiale,

IRRÉVERSIBILITÉS QUANTIQUES

Depuis une vingtaine d'années, de nombreux travaux sont consacrés à des irréversibilités d'un type différent. À l'échelle atomique, les objets obéissent aux règles de la mécanique quantique. C'est là une source de phénomènes étranges tels que la « cohérence », possibilité pour un système d'être dans un état où se superposent deux configurations différentes. On peut par exemple préparer un atome en sorte qu'il soit à la fois dans son état fondamental et dans un état excité ; si cette situation pouvait se présenter à notre échelle, un « chat de Schrödinger » pourrait être à la fois mort et vivant. L'exploitation de telles propriétés singulières est susceptible de conduire à des « ordinateurs quantiques » extrêmement puissants ; elle est cependant difficile, car la cohérence quantique est souvent détruite en un temps extrêmement bref.

Ce phénomène irréversible, nommé décohérence, est causé par les faibles interactions incontrôlées du système avec son environnement. S'il était isolé, le système évo-

luerait de façon réversible selon l'équation de Schrödinger (qui régit son comportement au cours du temps) et conserverait sa cohérence quantique ; ici, l'irréversibilité est due au couplage avec le grand nombre de degrés de liberté de l'environnement.

La théorie quantique est irréductiblement probabiliste. Lorsqu'on effectue des mesures sur des objets quantiques préparés dans des conditions identiques, on trouve en général des résultats différents, affectés de certaines probabilités. Mais chaque mesure fournit un résultat unique, bien défini, même lorsque l'objet est dans un état superposé. Cette propriété, nommée « réduction du paquet d'ondes », implique une irréversibilité, et semble donc en contradiction avec la réversibilité de l'équation de Schrödinger.

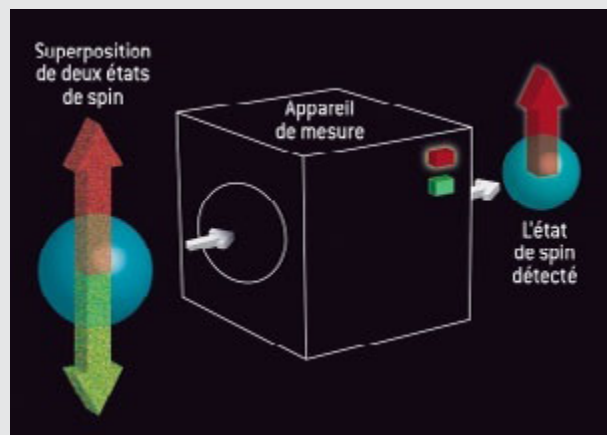
Ce « problème de la mesure », posé dès les années 1920, fait encore l'objet de discussions. On invoque souvent une décohérence due à l'environnement. Une autre solution, proposée en 2003 par

Armen Allahverdyan, de l'Institut de physique d'Erevan (Arménie), Theo Nieuwenhuizen, de l'Université d'Amsterdam, et l'auteur (R. Balian), repose sur le caractère macroscopique de l'index de l'appareil de mesure. En résolvant l'équation de Schrödinger du système appareil-objet, on détermine, pour un ensemble de mesures, la loi de probabilité qui gouverne les configurations finales issues d'un état initial donné. On déduit alors du grand nombre de degrés de li-

berté de l'index qu'une indication bien définie émerge avec une quasi-certitude lors de chaque mesure.

Cette solution du problème de la mesure, comme celle du paradoxe de l'irréversibilité, est probabiliste : les propriétés de la mesure quantique ne sont pas établies dans l'absolu, mais avec une probabilité qui tend vers 1 lorsque l'appareil devient grand.

La mesure en mécanique quantique est un processus qui met en jeu de l'irréversibilité.



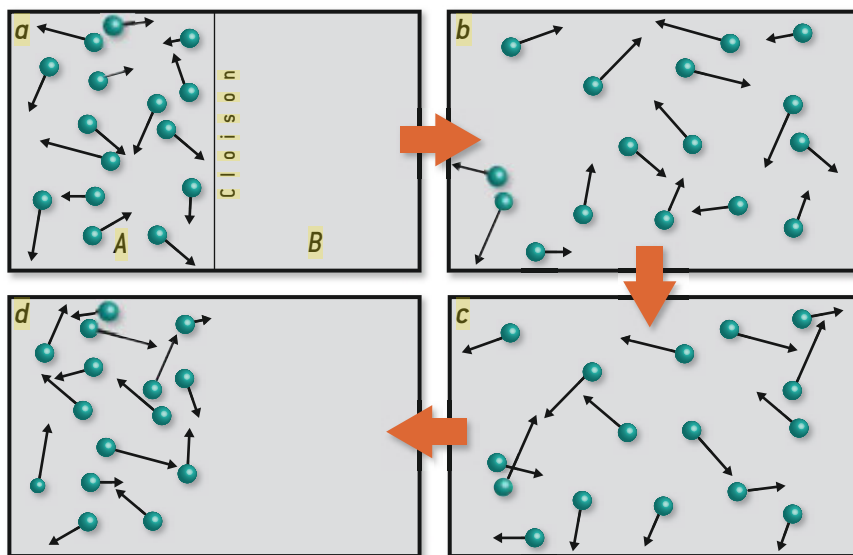
notée (a), est caractérisé par la densité N/V du gaz (ainsi que par sa température, qui ne jouera ici aucun rôle). Après un certain délai T , les molécules se sont dispersées et ont atteint une configuration, notée (b), où le gaz occupe tout le volume de l'enceinte, avec une densité égale à $N/(2V)$. L'expansion (a) $\rightarrow$ (b) est irréversible à notre échelle : on n'a jamais vu de processus inverse où un gaz se contracterait spontanément en laissant vide une partie de l'espace disponible.

À l'échelle microscopique, le mouvement des molécules, caractérisé à chaque instant par leurs positions et vitesses, est complexe en raison des collisions, mais réversible. Pour mettre cette caractéristique en évidence, imaginons que l'on renverse toutes les vitesses des molécules dans la configuration (b), où tout l'espace disponible a été occupé. Notons (c) la configuration renversée ainsi obtenue. En repartant de là, les trajectoires remonteraient le temps ; à la fin du délai T , les molécules se retrouveraient toutes groupées dans la partie A, dans une configuration, notons-là (d), qui ne diffère de la configuration initiale (a) que par le sens des vitesses.

Or on n'observe jamais de transformations du type (c) $\rightarrow$ (d), bien que le raisonnement précédent semble montrer leur possibilité ! Pourquoi ? Notons d'abord que la description microscopique du gaz est nécessairement probabiliste en raison du nombre gigantesque de constituants (un litre d'air contient $2,7 \times 10^{22}$ molécules). Lorsqu'on injecte N molécules dans A, on ne peut connaître leurs positions individuelles, et il convient d'attribuer la même probabilité p_1 à toutes les Ω_1 configurations microscopiques de type (a) compatibles avec l'état macroscopique du gaz.

Dénombrons les Ω_1 configurations possibles de type (a). Pour ce faire, remplaçons les positions dans le volume V par une grille de Q sites discrets (cet artifice se justifie par la mécanique quantique, qui fournit pour Q , après élimination des vitesses, un nombre de l'ordre de 10^{100} par litre de gaz). Or il existe $\Omega_1 = Q!/[N!(Q-N)!]$ façons de disposer les N molécules sur les Q sites. Ainsi, chacune de ces Ω_1 configurations a la probabilité $p_1 = 1/\Omega_1$.

De la même façon, si les N molécules se répandent dans le volume $A + B$, elles ont la probabilité $p_2 = 1/\Omega_2$ de prendre l'une ou l'autre des $\Omega_2 = (2Q)!/[N!(2Q-N)!]$ configurations possibles dans le volume $2V$.



2. L'EXPANSION D'UN GAZ illustre le paradoxe de l'irréversibilité. Le gaz occupe la partie A du récipient (a), puis on retire la cloison. Au bout d'un temps T , il s'est répandu dans le volume $A + B$ en suivant des trajectoires qui, au niveau microscopique, sont réversibles (b). Imaginons que toutes les vitesses des molécules soient alors subitement et exactement inversées (c). À l'instant $2T$, le gaz se retrouverait spontanément confiné dans le volume A (d). Mais cela ne se produit jamais : d'une part, les configurations du type (c) sont en nombre négligeable par rapport à toutes celles qui sont possibles pour un gaz occupant le volume $A + B$; d'autre part, on est incapable, expérimentalement, d'inverser toutes les vitesses microscopiques pour passer d'une configuration (b) à son inverse (c).

Mais les configurations du type (c), obtenues en renversant les vitesses des configurations de type (b), bien qu'elles occupent le volume $A + B$, sont exceptionnelles : elles sont en correspondance biunivoque avec celles du type (b), donc du type (a), de sorte qu'il n'y en a qu'un nombre Ω_1 .

Par conséquent, la probabilité pour qu'un gaz occupant tout le volume $A + B$ soit dans une configuration renversée du type (c), qui donnerait lieu à une contraction vers (d), vaut $\Omega_1/\Omega_2 = 2^{-N}$. Il s'agit d'un nombre dont la petitesse

certain délai, nommé temps de récurrence. Le gaz, initialement dans l'état (a), devrait donc retourner au bout de ce temps dans un état voisin de (a), en se concentrant à nouveau à l'intérieur du volume A. La résolution du paradoxe tient encore à l'immensité du nombre des configurations, qui implique un temps de récurrence incomparablement supérieur à l'âge de l'Univers. On n'a donc aucune chance de voir un jour un gaz se contracter spontanément après s'être dilaté – même si c'est mathématiquement assuré.

La contraction spontanée d'un gaz dans une partie du volume qu'il occupait n'est pas mathématiquement interdite, mais elle est totalement improbable.

défie l'entendement tant N , de l'ordre de 10^{22} , est grand : pour seulement $N = 60$ molécules, cette probabilité Ω_1/Ω_2 est inférieure au milliardième de milliardième ! Autrement dit, le processus inverse (c) $\rightarrow$ (d) n'est pas mathématiquement interdit, mais il est totalement improbable dans la réalité.

Le paradoxe de l'irréversibilité a été formulé d'une autre façon : Poincaré a démontré qu'un système régi par une dynamique réversible revient au voisinage de sa configuration initiale au bout d'un

Tant en mécanique statistique qu'en physique quantique (voir l'encadré page 60), l'émergence de l'irréversibilité se comprend grâce à l'emploi de probabilités. Or ce concept ne se rapporte pas seulement à l'objet étudié, mais aussi à son observateur : la probabilité d'un événement caractérise l'information dont nous disposons sur cet événement dans les circonstances considérées. C'est parce que nous ne sommes pas capables de contrôler ou de connaître les positions des N molécules dans le volume A que nous attribuons à chaque configuration

de type (a) la probabilité $p_1 = 1/\Omega_1$, et nos prévisions ultérieures se font à partir de là.

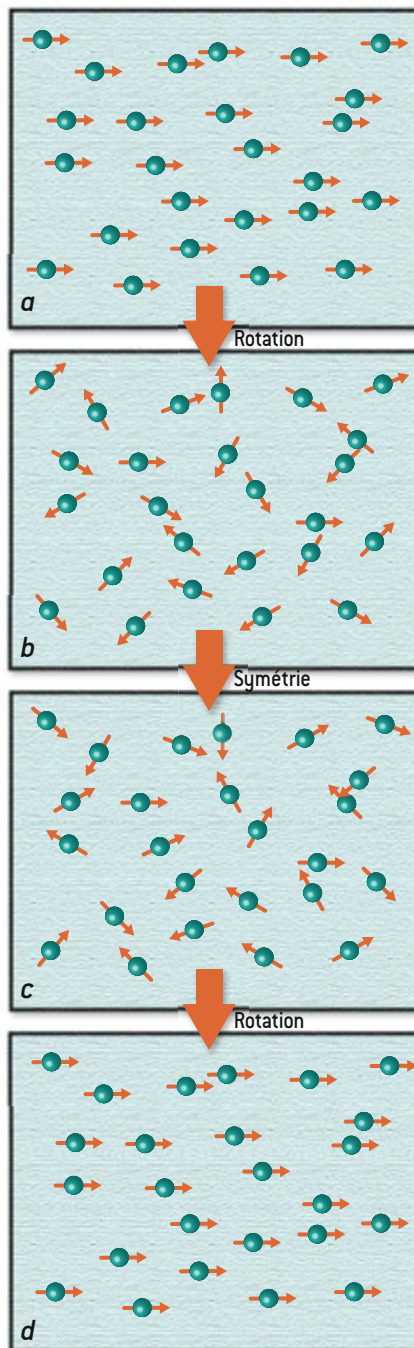
La théorie de l'information, créée en 1948 par le mathématicien américain Claude Shannon, permet de mesurer notre incertitude, c'est-à-dire la quantité d'information qui nous manque en raison du caractère probabiliste de la description ; cette quantité est proportionnelle au logarithme de la probabilité. On a pu alors montrer que l'entropie S introduite en thermodynamique s'interprète (à une constante multiplicative près) comme une mesure de notre incertitude à l'échelle microscopique lorsque notre connaissance du système se limite à ses grandeurs macroscopiques, ou encore comme notre perception du désordre.

Par exemple, l'entropie S_1 de l'état où le gaz occupe le volume A s'identifie à $S_1 = k_B \ln \Omega_1$, où $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ joule/kelvin est la constante de Boltzmann ; cette formule, qui a clarifié la signification de l'entropie, est si remarquable qu'on l'a gravée sur la tombe de Boltzmann, à Vienne. Lorsque le gaz se répand dans le volume $A + B$, notre incertitude augmente puisque les positions des molécules sont encore moins bien précisées ; l'accroissement $k_B(\ln \Omega_2 - \ln \Omega_1) = N k_B \ln 2$ de l'entropie mesure l'augmentation de notre incertitude. C'est en ce sens que le deuxième principe de la thermodynamique exprime la croissance du désordre.

L'observateur à son rôle

Dans l'expérience de pensée sur le gaz qui se répand dans le volume $A + B$, l'irréversibilité de l'expansion, alors que les équations microscopiques du mouvement sont réversibles, est liée à notre incapacité à renverser exactement les vitesses de toutes les molécules. Cependant, depuis les travaux de l'Américain Erwin Hahn, vers 1950, les expérimentateurs savent réaliser une opération analogue sur des systèmes particuliers, les substances paramagnétiques (voir la figure 3). Celles-ci comportent des moments magnétiques élémentaires, ou spins, qui, lorsqu'on applique un champ magnétique extérieur horizontal, s'alignent dans la direction de ce champ ; le matériau est alors aimanté, situation ordonnée analogue à l'état initial de notre gaz.

La suppression brusque de ce champ laisse les spins libres de tourner indépendamment, chacun avec une vitesse bien



3. LES « ÉCHOS DE SPIN » sont l'un des rares cas où l'on est capable d'inverser l'évolution spontanée d'un système. L'état initial d'un échantillon de matériau paramagnétique, aimanté dans la direction horizontale du plan (a), est préparé en appliquant à l'échantillon un champ magnétique dans cette direction, qui oriente tous les spins. La suppression de ce champ laisse les spins tourner dans le plan, chacun avec une vitesse propre (sous l'effet d'un champ non homogène perpendiculaire au plan de la figure). L'aimantation a ainsi disparu au bout d'un temps T (b). Une brève impulsion électromagnétique, bien choisie, effectue alors une symétrie par rapport à l'axe horizontal de tous les spins (c). Les rotations inégales des spins les ramènent à l'instant $2T$ dans leur état initial (d).

définie qui dépend de sa position en raison de l'hétérogénéité du milieu ; la désorientation relative des spins se traduit à notre échelle par une désaimantation progressive, un processus irréversible analogue à l'expansion de notre gaz. Au bout d'une durée T , les spins pointent dans des directions qui semblent quelconques, avec une apparence de désordre.

Remarquablement, en appliquant à l'échantillon une brève impulsion de champ magnétique convenablement choisie, les expérimentateurs sont capables d'effectuer globalement sur tous les spins une symétrie par rapport à l'axe horizontal, réalisant ainsi une opération analogue au renversement hypothétique des vitesses des molécules du gaz. La rotation spontanée des spins, chacun avec sa vitesse propre, se poursuit et les ramène alors tous au bout du délai T dans leur orientation initiale : l'échantillon s'est réaimanté malgré l'absence du champ horizontal externe. On a ainsi produit un « écho de spin » : le système est revenu à son état initial comme s'il avait remonté le temps. En fait, l'observateur savait que l'état désaimanté présentait un ordre caché, car il était issu de l'état aimanté, et il a réussi à tirer parti de cette information. Les échos de spin sont devenus une technique courante en imagerie par résonance magnétique.

Une idée similaire est exploitée en acoustique par Mathias Fink et son équipe à l'ESPCI (École supérieure de physique et chimie industrielles de la ville de Paris). La diffusion par un objet complexe d'ondes ultrasonores originellement émises par une source simple est un processus à première vue irréversible, car les ondes diffusées ont une apparence aléatoire. Imaginons cependant que l'on entoure l'objet diffuseur de capteurs pouvant détecter et enregistrer les signaux reçus, puis émettre une onde identique mais variant en sens inverse dans le temps, les premières oscillations émises reproduisant les dernières reçues. Cela permet d'effectuer un « retournement temporel » des ondes ultrasonores, qui convergent alors vers l'objet en reproduisant à l'envers les ondes divergentes originales.

Une telle focalisation, produite en dépit de l'hétérogénéité du milieu diffuseur, est à la base de techniques innovantes notamment pour briser des calculs rénaux ou pour détecter des tumeurs. Voilà un exemple remarquable d'application d'un renversement de la flèche du temps ! ■