

VALEURS PROPRES ET RESONANCES
DES MOLECULES POLYATOMIQUES
DANS L'APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER¹

MESSIRDI Bekkai[†] & DJAA Mustapha[†]

[†] Institut de Mathématiques
Université d'Oran, Algérie

Résumé

On étudie le spectre de l'opérateur de Schrödinger $P(h)$ d'une molécule polyatomique dans l'approximation de Born-Oppenheimer lorsque h^2 , inverse de la masse des noyaux, tend vers zéro. On montre que cette étude peut être ramenée à celle d'un opérateur pseudo-différentiel semi-classique et on obtient des développements de type *BKW* en puissances de h pour les valeurs propres, les résonances et les fonctions propres de $P(h)$.

Abstract

We study the spectrum of Schrödinger operator $P(h)$ for a polyatomic molecule in the Born-Oppenheimer approximation where the mass ratio h^2 of electronic to nuclear mass tends to zero. We prove that this study can be reduced to the one of a semi-classical pseudo-differential operator and we obtain *WKB*-type expansion of eigenvalues, resonances and eigenfunctions of $P(h)$ to all orders of h .

Mots clés: Approximation de Born-Oppenheimer, Développement *BKW*, Opérateur pseudo-différentiel, Valeur propre, Résonance, Opérateur de Feshbach.

AMS subject Classification: 47 B 90, 47 B 40.

¹Reçu en Octobre 1996

1 Introduction

Considérons un système quantique de $n+p+1$ particules, formé de $n+1$ noyaux représentant les particules lourdes (de masse $M \gg 1$) et de p électrons représentant les particules légères (de masse d'ordre 1). En choisissant des coordonnées appropriées x et y par rapport au centre de masse, $x \in \mathbb{R}^{3n}$ est la position des noyaux et $y \in \mathbb{R}^{3p}$ celle des électrons, alors le système étudié est décrit par un Hamiltonien quantique complètement découplé du type :

$$(1) \quad P = -h^2 \Delta_x - \Delta_y + V(x, y) + h^2 p(\partial_y) \quad \text{sur} \quad L^2(\mathbb{R}_x^{3n} \times \mathbb{R}_y^{3p})$$

où h est un paramètre positif assez petit proportionnel à $M^{-1/2}$, V une somme d'interactions entre les particules et $p(\partial_y)$ un opérateur de second ordre en la variable y , appelé terme isotropique ne jouant aucun rôle dans l'étude spectrale de P , donc il peut être éventuellement omis.

Les niveaux électroniques du système engendré par P , sont par définition les valeurs propres discrètes :

$$\lambda_1(x) < \lambda_2(x) \leq \dots$$

de l'opérateur :

$$(2) \quad Q(x) = -\Delta_y + V(x, y) \quad \text{sur} \quad L^2(\mathbb{R}_y^{3p})$$

L'idée de Born-Oppenheimer développée dans [3] consiste à montrer que l'étude spectrale de P pour $h \rightarrow 0^+$, peut être ramenée à celle de la famille des opérateurs :

$$(3) \quad -h^2 \Delta_x + \lambda_j(x) \quad \text{sur} \quad L^2(\mathbb{R}_x^{3n}), \quad j \in \mathbb{N}^*$$

en utilisant la réduction de Feshbach par le problème de Grushin.

En particulier dans le cas où le potentiel d'interactions est régulier et si $\lambda_1(x)$ admet un puits ponctuel non dégénéré en E_0 , alors les valeurs propres de P près de E_0 , admettent des développements asymptotiques réels en puissances entières de $h^{1/2}$ (Combes-Duclos-Seiler [4], Hagedorn [8], Martinez [13]).

Si par contre le potentiel d'interactions est singulier (par exemple de type de Coulomb), la méthode de réduction de Feshbach ne peut être appliquée directement car les fonctions propres $u_j(x, y)$ de $Q(x)$ associées aux $\lambda_j(x)$, sont seulement de classe C^2 par rapport à la variable x (Combes-Seiler [5]). Néanmoins, on peut surmonter cette difficulté en introduisant des changements de variables adéquats en y , dépendant de x et permettant de régulariser les fonctions $u_j(x, y)$. Puisque ces changements de variables sont définis localement en x , alors si le puits de potentiel est compact on peut par recollement construire un opérateur h -pseudo-différentiel semi-classique adapté à ces changements et qui permet de caractériser le spectre de P . Les éléments du spectre discret de P ont un développement asymptotique complet. La méthode *BKW* permet aussi de développer asymptotiquement les fonctions propres de l'opérateur P et d'avoir des estimations précises sur l'effet tunnel dans des situations standards (Klein-Martinez-Seiler-Wang [12]).

Cependant, cette technique n'est pas suffisante lorsqu'on veut étudier le spectre continu de P , ou, à fortiori, les résonances de cet opérateur, car dans ce cas le puits de potentiel n'est plus borné. Ainsi, on doit tout d'abord utiliser des changements de variables qui permettent de localiser les singularités en y du potentiel en fonction de x . Ce travail est réalisé dans le cas des molécules diatomiques $n = 1$ et adapté à l'opérateur dilaté de P , où cet opérateur a été réduit à une matrice d'opérateurs h -pseudo-différentiels sur $L^2(\mathbb{R}_x^3)$ (Martinez-Messirdi [15]). Une généralisation au cas polyatomique $n \geq 2$ est encore possible.

Le plan suivi dans ce travail est:

- 1- Introduction
- 2- Méthode de Feshbach
- 3- Cas régulier
- 4- Cas polyatomique
- 5- Résonances dans le cas régulier
- 6- Résonances dans le cas singulier

2 Méthode de Feshbach

La méthode de Feshbach est une méthode de réduction introduite par Feshbach [6] et développée par Combes-Dulos-Seiler [4].

Nous appliquons cette méthode dans le cas où V est supposé Δ -compact (c'est à dire compact en tant qu'opérateur de $H^2(\mathbb{R}^{3(n+p)})$ dans $L^2(\mathbb{R}^{3(n+p)})$).

L'opérateur P de domaine $H^2(\mathbb{R}_{x,y}^{3(n+p)})$ est alors auto-adjoint, ainsi que

$$Q(x) = -\Delta_y + V(x, y), \quad \forall x \in \mathbb{R}^{3n},$$

de domaine $H^2(\mathbb{R}^{3p})$.

Notons par $\lambda_1(x)$ et $\lambda_2(x)$ les deux premières valeurs propres discrètes de $Q(x)$ et supposons que :

$$(4) \quad \begin{cases} \inf_{x \in \mathbb{R}^{3n}} \lambda_1(x) = 0 \\ \inf_{x \in \mathbb{R}^{3n}} \lambda_2(x) = \delta > 0 \end{cases}$$

On note aussi $u_1(x, y)$ la première fonction propre de $Q(x)$ associée à $\lambda_1(x)$ et normalisée dans $L^2(\mathbb{R}_y^{3p})$. Pour étudier le spectre de P près de 0, considérons pour $\lambda \in \mathbb{C}$ assez petit, l'opérateur matriciel (dit de Grushin) :

$$(5) \quad P_\lambda = \begin{pmatrix} P - \lambda & u_1(x, y) \\ \langle \cdot, u_1(x, y) \rangle_y & 0 \end{pmatrix}$$

de $H^2(\mathbb{R}^{3(n+p)}) \oplus L^2(\mathbb{R}^{3n})$ dans $L^2(\mathbb{R}^{3(n+p)}) \oplus L^2(\mathbb{R}^{3n})$, où on a noté $\langle \cdot, \cdot \rangle_y$ le produit scalaire dans $L^2(\mathbb{R}^{3p})$. Puisque:

$$\Re \langle \hat{\pi}(P - \lambda)\hat{\pi}u, \hat{\pi}u \rangle \leq (\delta - \Re(\lambda)) \|\hat{\pi}u\|^2, \quad \forall u \in H^2(\mathbb{R}^{3(n+p)})$$

où $\hat{\pi} = 1 - \pi$ et $\pi = \pi(x)$ est la projection orthogonale sur $u_1(x, \cdot)$ dans $L^2(\mathbb{R}^{3p})$. On a alors :

Proposition 2.1 *Pour tout λ assez petit, P_λ est inversible de $H^2(\mathbb{R}^{3(n+p)}) \oplus L^2(\mathbb{R}^{3n})$ dans $L^2(\mathbb{R}^{3(n+p)}) \oplus L^2(\mathbb{R}^{3n})$.*

Si on note

$$(6) \quad P_\lambda^{-1} = \begin{pmatrix} E(\lambda) & E_+(\lambda) \\ E_-(\lambda) & E_{-+}(\lambda) \end{pmatrix}$$

on a les identités :

$$(7) \quad \begin{cases} (P - \lambda)^{-1} &= E(\lambda) - E_+(\lambda)[E_{-+}(\lambda)]^{-1}E_-(\lambda) \\ (E_{-+}(\lambda))^{-1} &= -\langle (P - \lambda)^{-1}(\dot{u}_1), u_1 \rangle_y \end{cases}$$

où (\dot{u}_1) désigne l'opérateur de multiplication par u_1 .

En particulier on en déduit le résultat suivant sur le spectre de P , $\sigma(P)$:

Proposition 2.2

$$(8) \quad \begin{aligned} \lambda \in \sigma(P) &\iff 0 \in \sigma(E_{-+}(\lambda)) \\ &\iff \lambda \in \sigma(\lambda - E_{-+}(\lambda)) \end{aligned}$$

#

L'intérêt principal d'avoir considéré l'opérateur P_λ est qu'il ramène en fait l'étude spectrale de P à celle d'un opérateur plus simple $E_{-+}(\lambda)$, n'agissant que sur les variables x , comme le montre la proposition précédente.

De plus, un calcul direct donne :

$$(9) \quad \lambda - E_{-+}(\lambda) = -h^2 \Delta_x + \lambda_1(x) + h^4 \pi \Delta_x \hat{\pi} (\hat{P} - \lambda)^{-1} \hat{\pi} \Delta_x \pi$$

où \hat{P} est la restriction de $P(h)$ à $\{v \in H^2(\mathbb{R}^{3(n+p)}); \hat{\pi}v = v\}$. La formule (9) et la proposition 2.2, montrent que l'étude spectrale de P sur $L^2(\mathbb{R}^{3(n+p)})$ se réduit à celle de $-h^2 \Delta_x + \lambda_1(x)$ sur $L^2(\mathbb{R}^{3n})$ modulo $\mathcal{O}(h^2)$.

3 cas régulier

Si on suppose que $V(x, y)$ est un potentiel régulier, dans le sens où

$$v \in C^\infty(\mathbb{R}_x^{3n}, \mathcal{L}(H^2(\mathbb{R}_y^{3p}), L^2(\mathbb{R}^{3p}))),$$

il est simple de montrer que $E_{-+}(\lambda)$ est un C^∞ -opérateur h -pseudo-différentiel. En effet, P_λ peut être considéré comme opérateur h -pseudo-différentiel en x , associé au symbole opérateur :

$$(10) \quad p_\lambda(x, \xi) = \begin{pmatrix} \xi^2 + Q(x) - \lambda & u_1(x, y) \\ \langle u_1(x, y) \rangle_y & 0 \end{pmatrix}$$

qui est une fonction de $C^\infty\left[T^*\mathbb{R}^{3n}; \mathcal{L}(H^2(\mathbb{R}_y^{3p}) \oplus \mathbb{C}, L^2(\mathbb{R}_y^{3p}) \oplus \mathbb{C})\right]$. Puisque le calcul h -pseudo-différentiel usuel peut être généralisé à ces types de symboles (Balazard-Konlein [1], Gérard-Martinez-Sjöstrand [7]), et $p_\lambda(x, \xi)$ est inversible pour tout $(x, \xi) \in T^*\mathbb{R}^{3n}$, P_λ^{-1} est aussi un opérateur h -pseudo-différentiel. Par conséquent $E_{-+}(\lambda)$ l'est aussi, son symbole principal est $\lambda - \xi^2 - \lambda_1(x)$.

A l'aide d'un résultat d'Helfer-Sjöstrand [9], il est assez standard de montrer que les valeurs propres de P admettent des développements asymptotiques réels en \sqrt{h} . De plus, certaines fonctions propres de P possèdent aussi des développements BKW . En effet, sous ces conditions on a le théorème:

Théorème 3.1 *Soient $C_1 > 0$ arbitraire, N_1 le nombre de valeurs propres de $\Delta_x + \frac{1}{2}\langle \lambda_1''(0)x, x \rangle$ dans $[0, C_1]$, et e_1, \dots, e_{N_1} ces valeurs propres. Alors, pour $j = 1, \dots, N_1$, il existe*

$$E_j(h) = e_j h + \sum_{k=1}^{\infty} e_{j,k} h^{1+k/2}, \quad (e_{j,k} \in \mathbb{R})$$

et

$$a_j(x, y, h) = \sum_{k=0}^{\infty} h^{m_j+k/2} a_j(x, y)$$

avec $m_j \in \mathbb{R}$, $a_j \in C^\infty(\mathbb{R}^3, H^2(\mathbb{R}^{3p}))$ tels que:

$$(P(h) - E_j(h))(e^{-\psi(x)/h} a_j(x, y, h)) = 0$$

où $\psi(x)$ est la distance d'Agmon de x à 0 associée à la métrique $\lambda_1(x)dx^2$.

#

4 Cas polyatomique

Dans la mesure où l'on a supposé que le potentiel V était régulier on a cependant pas vraiment amélioré les résultats de Combes-Duclos-Seiler [4], qui concernent le cas physique à singularités coulombiennes. Le fait est qu'un potentiel du type $\frac{1}{|x-y|}$ ne rentre pas de manière naturelle dans un calcul pseudo-différentiel, puisque les dérivées d'ordre k en x d'un tel potentiel auront une singularité d'autant plus forte que k est grand (du type $\frac{1}{|x-y|^{k+1}}$). Klein-Martinez-Seiler-Wang [12] ont cependant montré que modulo un changement de variable, l'emploi d'un tel calcul est encore possible si $V(x, y)$ est de type de Coulomb faisant intervenir des termes de la forme $\frac{\pm 1}{|y \pm x_j|}, \frac{\pm 1}{|x_j \pm x_k|}$, $x_j, y \in \mathbb{R}^3$.

L'idée consiste à régulariser $V(x, y)$, sans modifier les singularités. On suppose que x est à l'extérieur de l'ensemble C de collision de la molécule :

$$C = \{x = (x_1, \dots, x_n) \in \mathbb{R}^{3n}; \exists j \neq k, x_j = x_k\}$$

Pour $x_0 = (x_1^0, \dots, x_n^0) \in \mathbb{R}^{3n} \setminus C$ et x assez proche de x_0 , on considère le changement de variable en $y, y \rightarrow y'$ dépendant de x et défini par :

$$(11) \quad \begin{cases} y = F(x, y') = (F(x, y'_1), \dots, F(x, y'_p)) \\ y_s = F(x, y'_s) \stackrel{\text{def}}{=} y'_s + \sum_{j=1}^n (x_j - x_j^0) l_j(y'_s), \quad s \in \{1, \dots, p\} \\ l_j \in C_0^\infty(\mathbb{R}^3), \quad l_j(x_k^0) = \delta_{jk}; \quad j, k \in \{1, \dots, n\} \end{cases}$$

(de telles transformations ont été déjà utilisées par Hunziker dans [11]).

A (11) est associé l'opérateur unitaire sur $L^2(\mathbb{R}^{3p})$:

$$(12) \quad U_{x_0} \varphi(x, y) = \varphi(x, F(x, y')) |\det \partial_{y'} F(x, y')|^{-\frac{1}{2}}$$

Puisque par construction $F(x, x_j^0) = x_j$, il est alors facile de vérifier que pour tout $j \in \{1, \dots, n\}$ et $s \in \{1, \dots, p\}$, on a :

$$(13) \quad U_{x_0} \left(\frac{1}{|y - x_j|} \right) \in C^\infty(\Omega_{x_0}, \mathcal{L}(H^2(\mathbb{R}^{3p}), L^2(\mathbb{R}^{3p})))$$

où Ω_{x_0} est un voisinage assez petit de x_0 .

En fixant un niveau d'énergie $\lambda_0 < \inf \{\sigma(Q(x)) \setminus \lambda_1(x)\}$ et en supposant que $\lambda_1^{-1}(]-\infty, \lambda_0])$ est compact, on peut construire un nombre fini de difféomorphismes $(F_l)_{1 \leq l \leq N}$ du type (11), associés aux transformations unitaires U_l vérifiant (13), et définies pour x dans Ω_l ,

où les $(\Omega_l)_{1 \leq l \leq N}$ recouvrent $\lambda_1^{-1}(]-\infty, \lambda_0])$. En notant $W = \mathbb{R}^{3n} \setminus \bigcup_{l=1}^N \Omega_l$, par ellipticité

de $(P - \lambda)$ dans W (pour $\lambda \leq \lambda_0$), on peut modifier P , dans un voisinage de W , de telle façon que l'opérateur obtenu \tilde{P} devient C^∞ en x dans W et $\sigma(\tilde{P})$ diffère de $\sigma(P)$ dans $]-\infty, \lambda_0]$ d'un terme exponentiellement petit.

Notons aussi $\Omega_0 = \mathbb{R}^{3n} \setminus \lambda_1^{-1}(]-\infty, \lambda_0])$ et choisissons une partition de l'unité $(\chi_l^A)_{0 \leq l \leq N}$ adaptée au recouvrement $(\Omega_l)_{0 \leq l \leq N}$, on peut écrire d'après (13) la matrice \tilde{P}_λ associée à \tilde{P} sous la forme suivante:

$$(14) \quad \tilde{P}_\lambda = \sum_{l=0}^N \chi_l(x) U_l \chi_l(x) \tilde{P}_l(\lambda) \chi_l(x) U_l^{-1} \chi_l(x)$$

où les $\tilde{P}_l(\lambda)$ sont des opérateurs matriciels à symboles opérateurs du type (5) et où U_0 est la matrice identité.

On vérifie que \tilde{P}_λ est inversible, son inverse s'écrit comme en (6)

$$(15) \quad \tilde{P}_\lambda^{-1} = \begin{pmatrix} \tilde{E}(\lambda) & \tilde{E}_+(\lambda) \\ \tilde{E}_-(\lambda) & \tilde{E}_{-+}(\lambda) \end{pmatrix}$$

puisque U_l est une transformation agissant en y seulement, on établit le résultat suivant:

Théorème 4.1 $\tilde{E}_{-+}(\lambda)$ est un opérateur h -pseudo-différentiel de symbole principal

$$\lambda - (\xi^2 + \lambda_1(x))$$

#

En utilisant ensuite l'analyticité en ξ du symbole, on peut obtenir les développements BKW des fonctions propres de P .

De plus, si les interactions sont invariantes par les rotations du groupe $\mathcal{O}(3)$, alors le puits de potentiel est nécessairement non connexe d'où l'apparition de l'effet tunnel.

5 Résonances dans le cas régulier

Nous allons décrire ici des résultats sur les résonances de P dans le cas où le potentiel est régulier et à décroissance polynômiale en y 'cf. [16]).

Supposons que V est une fonction C^∞ en x et y et désignons par $\lambda_1(x)$, $\lambda_2(x)$ et $\lambda_3(x)$ les trois premières valeurs propres de $Q(x)$, on se place dans la situation où $\lambda_2(x)$ admet un minimum strict non dégénéré, de valeur E_0 , et croise $\lambda_3(x)$ sur un compact K de \mathbb{R}^{3n} , K étant disjoint du puits de potentiel créé par $\lambda_2(x)$, et $\lambda_1(x)$ restant en dessous de E_0 .

Fig. 1

En particulier $\lambda_2(x)$, $\lambda_3(x)$ et leurs fonctions propres associées $u_2(x, y)$ et $u_3(x, y)$ perdent leurs régularités lorsqu'on s'approche de K . Pour palier à ce problème, on construit une base de l'espace propre associé à $\{\lambda_2(x), \lambda_3(x)\}$ qui soit $C^\infty(\mathbb{R}_x^{3n})$ et qui coïncide avec $\{u_2(x, y), u_3(x, y)\}$ à l'extérieur de K . A l'aide de cette base on peut étudier les résonances de P près de E_0 à partir d'une dilatation analytique en x . Les techniques d'analyse microlocales (cf. [10]) et les constructions BKW , montrent que ces résonances existent, ont des développements asymptotiques réels en puissances de $h^{1/2}$ et leurs parties imaginaires sont exponentiellement petites.

Théorème 5.1 Soit $C_2 > 0$ fixé en dehors du spectre de :

$$H_2 = -\Delta_x + \frac{1}{2} \langle \lambda_2''(0)x, x \rangle$$

notons $\{e_1, \dots, e_{N_2}\}$ les valeurs propres de H_2 dans $[0, C_2]$.

Pour $h > 0$ assez petit, P admet exactement N_2 résonances dans $[0, C_2h] + i[-\epsilon, \epsilon]$ ($\epsilon > 0$

fixé assez petit) notées $\rho_1(h), \dots, \rho_{N_2}(h)$ et pour tout j , $\rho_j(h)$ admet un développement asymptotique réel du type :

$$\rho_j(h) = e_j(h) + \sum_{k=1}^{\infty} \alpha_{j,k} h^{1+k/2}, \quad (\alpha_{j,k} \in \mathbf{R})$$

De plus, il existe $\epsilon_0 > 0$, tel que :

$$|\Im m \rho_j(h)| = \mathcal{O}(e^{-\epsilon_0/h})$$

uniformément pour $h > 0$ assez petit, $j \in \{1, \dots, N_2\}$.

#

6 Résonances dans le cas singulier

On s'intéresse dans cette section aux résonances des molécules diatomiques ($n=1$), lorsque les interactions sont coulombiennes (cf. [15]).

En supposant que le potentiel d'interactions est dilatable analytiquement dans le sens de Balslev-Combes [2], on peut construire l'Hamiltonien distordu P_μ de P , $\mu \in \mathbf{C}$, $\Im m \mu > 0$, $|\mu|$ assez petit, obtenu par distorsion (cf. [11]):

$$(16) \quad \begin{cases} x & \longrightarrow x + \mu\omega(x) \\ y_j & \longrightarrow y_j + \mu\omega(y_j), \quad 1 \leq j \leq p \end{cases}$$

où ω est un C^∞ -champ de vecteur de \mathbf{R}^3 , égal à l'identité pour $|x|$ assez grand. Les singularités du potentiel V ne changent pas sous l'action de cette distorsion, ce qui nous amène à appliquer les techniques de Klein-Martinez-Seiler-Wang [12] à P_μ , ces techniques sont développées dans la section 4. En se plaçant près d'un niveau d'énergie de diffusion $\lambda_0 \in \sigma_{ess}(P)$, le puits $\lambda_1^{-1}(]-\infty, \lambda_0])$ n'est plus compact, donc les techniques de la section 4 ne s'appliquent pas directement.

Fig. 2

On commence tout d'abord par localiser les singularités en y dépendant de x , sur la boule unité de \mathbb{R}^3 . La première idée qu'on peut avoir pour localiser le problème pour $x \notin C$, est de poser $y' = \frac{1}{|x|}y$, mais le domaine de $Q(x)$ devient dépendant de x [$\frac{\partial}{\partial x}$ se transforme en $\frac{\partial}{\partial x} + \frac{x}{|x|} \left(y' \frac{\partial}{\partial y'} \right)$]. Pour palier à ce problème on utilise un changement de variable du type:

$$(17) \quad y \longrightarrow y' = \theta_{|x|}(y)$$

avec

$$\theta_{|x|}(y) = \begin{cases} \frac{1}{|x|}y & \text{si } |y| \leq |x| \\ y & \text{si } |y| \geq 2|x| \end{cases}$$

$\theta_x(y)$ dépend de manière C^∞ de y et de x . Après cette transformation, les singularités du potentiel deviennent

$$y'_j = \frac{\pm x}{|x|}, \quad \forall j \in \{1, \dots, p\}.$$

Par compacité on peut localiser le problème par un nombre fini de changements de variable du type (17). Les techniques de la section 4 sont maintenant applicables au régularisé \tilde{P}_μ de P_μ dans la région elliptique et permettent d'aboutir au :

Théorème 6.1 *Pour tout $\lambda \in \mathbb{C}$ tel que $\Re(\lambda) < \inf(\sigma(Q(x)) \setminus \{\lambda_1(x)\})$, il existe une famille $\tilde{E}_{\mu,-+}(\lambda)$ ($\mu \in \mathbb{C}$, $\Im\mu > 0$ et $|\mu|$ assez petit) d'opérateurs h -pseudo-différentiels sur \mathbb{R}^3 telle que λ est une résonance de P si et seulement si il existe $\mu \in \mathbb{C}$, $\Im\mu > 0$ et*

$$0 \in \sigma_{disc}(\tilde{E}_{\mu,-+}(\lambda)) \quad \text{modulo une erreur exponentiellement petite.}$$

#

Un autre travail sur les résonances des molécules diatomiques dans lequel nous montrons, à l'aide d'un choix approprié du champ de la distorsion ($\mu = \mathcal{O}\sqrt{\hbar}$ près du puits de potentiel) et des constructions *BKW*; qu'au voisinage du puits créé par le second niveau électronique les résonances apparaissent et possèdent des développements asymptotiques réels en puissances de h et que leurs largeurs sont exponentiellement petites, ce qui correspond à un cas physique parfaitement relativement stable.

En effet, considérons un potentiel de type de Coulomb avec les mêmes notations et hypothèses de la section 6, si de plus les niveaux électroniques sont simples à l'infini, on a alors, d'après les résultats établis précédemment, le

Théorème 6.2 *Soit $C_0 > 0$ fixé en dehors du spectre de $H_0 = -\frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}\lambda_2''(r_0)(r - r_0)^2$, $\lambda_0 = \lambda_2(r_0) = \inf_{x \in \mathbb{R}^3 \setminus 0} (\lambda_2(x))$. Notons $\{e_1, \dots, e_{N_0}\}$ les valeurs propres de H_0 dans $[0, C_0]$.*

Soit aussi $C_1 > 0$ choisi arbitrairement grand tel que $\lambda_0 + e_1 h + C_1 h^2 \notin \sigma(P_0)$, où P_0 est

la réalisation auto-adjointe de l'opérateur $-h^2\Delta_x + \lambda_2(x) + h^2\langle -\Delta_x u_2(x, y), u_2(x, y) \rangle_y$ sur un voisinage assez petit du puits de potentiel créé par λ_2 . On note :

$$\begin{aligned} N_1 &= \#\sigma(P) \cap]-\infty, \lambda_0 + e_1 h + C_1 h^2] \\ &= \#\sigma(P_0) \cap]-\infty, \lambda_0 + e_1 h + C_1 h^2] \end{aligned}$$

alors pour $h > 0$ assez petit, P possède N_1 résonances $\rho_1(h), \dots, \rho_{N_1}(h)$ dans

$$] \infty, \lambda_0 + e_1 h + C_1 h^2] + i[-\epsilon, \epsilon], \quad (\epsilon > 0 \text{ fixé assez petit}),$$

où pour tout $j \in \{1, \dots, N_1\}$:

$$\begin{aligned} \rho_j(h) &= \lambda_0 + e_1 h + \sum_{k=2}^{+\infty} e_{j,k} h^k \quad (e_{j,k} \in \mathbf{R}) \\ |\Im \rho_j(h)| &= \mathcal{O}(e^{-C/h}) \end{aligned}$$

uniformément par rapport à h , $C > 0$.

Remarque 6.1 En fait, on peut même améliorer ce résultat à des niveaux d'énergies plus élevés, en montrant comme dans l'article de Sordani [17], que toute résonance ρ_j de P dans $[\lambda_0, \lambda_0 + C_0 h]$ admet un développement asymptotique réel de type :

$$\rho_j(h) = \lambda_0 + (e_j + \beta^2)h + \sum_{k \geq 3} \rho_{j,k}(\beta, l) h^{k/2}, \quad (\rho_{j,k}(\beta, l) \in \mathbf{R})$$

$$\beta = \frac{\sqrt{hl(l+1)}}{r_0}, \quad l \in \mathbf{N} \text{ et } h > 0 \text{ assez petit.}$$

Remarque 6.2 Une généralisation de tous les résultats suscités au cas polyatomique ($n \geq 2$), est envisagée. Néanmoins beaucoup de problèmes techniques sont posés, surtout la non-bornitude de l'ensemble de collision dans ce cas.

#

Références

- [1] A. Balazard-Konlein: *Calcul fonctionnel pour des opérateurs h -admissibles à symboles opérateurs et applications*. Thèse 3^{ème} cycle, Université de Nantes 1985.
- [2] E. Balslev, J. M. Combes: *Spectral properties of many-body Schrödinger operators with dilatation analytic interactions*. Comm. Math. Phys. 22, p. 280-294 (1991).
- [3] M. Born, R. Oppenheimer: *Zin quanten theorie der Molekeln*. Annalen der physik 84, p. 457 (1927).

- [4] J. M. Combes, P. Duclos, R. Seiler: *The Born-Oppenheimer Approximation*. Rigorous atomic and molecular physics, (eds. G. Velo, A. Wightman), p. 185-212, Plenum New-York (1981).
- [5] J. M. Combes, R. Seiler: *Regularity and asymptotic properties of the discrete spectrum of electronic hamiltonians*. Int. J. Quant - Chem. Vol. XIV, p. 213-229 (1978).
- [6] H. Feshbach: *Unified theory of nuclear reactions*. I, II, Annal. Phys. 5, 363 (1985) et 19, 287 (1962).
- [7] C. Gérard, A. Martinez, J. Sjöstrand: *A mathematical approach to the effective hamiltonian in perturbed periodic problem*. Comm. Math. Phys.
- [8] G. A. Hagedron: *High order corrections to the time-independant Born-Oppenheimer approximation I- Smooth potentials*. Ann. Inst. H. Poincaré 47, p. 1-16 (1987) et II- *Diatomc coulomb systems*. Comm. Math. Phys. 16, p. 23-44 (1988).
- [9] B. Helffer, J. Sjöstrand: *Puits multiples en mécanique semi-classique I*. Ann. I.H.P 46, p. 353-372 (1987).
- [10] B. Helffer, J. Sjöstrand: *Résonances en limite semi-classique*. Memoire S.M.F, tome 114, Fasc. 3 (1986).
- [11] W. Hunziker: *Drotorsion analyticity resonance curves*. Ann. I.H.P 45, p. 339-358 (1986).
- [12] M. Klein, A. Martinez, R. Seiler, X. L. Wang: *On the Born-Oppenheimer expansion for polyatomic molecules*. Comm. Math. Phys. p. 607-639 (1992).
- [13] A. Martinez: *Développements asymptotiques et effet tunel dans l'approximation de Born-Oppenheimer*. Ann. I.H.P 49, p. 239-257 (1989).
- [14] A. Martinez: *Résonances dans l'approximation de Born-Oppenheimer I*. J. Diff. Eq. 91 N°2 p. 204-234 (1991).
- [15] A. Martinez et B. Messirdi: *Résonances of Diatomic Molecules in the Born-Oppenheimer approximation*. Comm. P. D. E., 19 (7 et 8), p. 1139-1162 (1994).
- [16] B. Messirdi: *Assymptotique de Born-Oppenheimer pour la prédissociation moléculaire (cas de potentiels réguliers)*. Ann. I.H.P. Vol. 61, N°3, p. 255-292 (1994).
- [17] V. Sordoni: *Born-Oppenheimer expansion for diatomic molecules, excited states*. Manuscript.