

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/237196027>

# Méthode BKW formelle et spectre des molécules polyatomiques dans l'approximation de Born-Oppenheimer

Article in *Canadian Journal of Physics* · February 2011

DOI: 10.1139/p00-102

CITATIONS

4

READS

55

2 authors, including:



**Bekkai Messirdi**  
University of Oran

57 PUBLICATIONS 162 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Drazin invertibility and Generalized Drazin invertibility of bounded and unbounded operators on Hilbert and Banach spaces [View project](#)



Semiclosed linear operators [View project](#)

# Méthode BKW formelle et spectre des molécules polyatomiques dans l'approximation de Born-Oppenheimer

Bekkai Messirdi et Abderrahmane Senoussaoui

**Résumé :** On étudie le spectre de  $P = -h^2 \Delta_x - \Delta_y + V(x, y)$  sur  $L^2(\mathbb{R}_x^{3n} \times \mathbb{R}_y^{3p})$ , lorsque  $h$  tend vers zéro,  $n \geq 2$ ,  $p \in \mathbb{N}^*$ , dans le cas où le potentiel  $V(x, y)$  est singulier de type de Coulomb et la première valeur propre de  $Q(x) = -\Delta_y + V(x, y)$  sur  $L(\mathbb{R}_y^{3p})$  admet un puits non borné. En utilisant une version formelle du calcul h-pseudo-différentiel matriciel à symbole opérateur sur l'opérateur régularisé de  $P$  par des changements de variables adaptés, on montre l'existence de développements de type BKW pour les valeurs propres de  $P$  et les fonctions propres associées.

PACS N° : 31.15-p

**Abstract:** We studied the spectrum of  $P = -h^2 \Delta_x - \Delta_y + V(x, y)$  on  $L^2(\mathbb{R}_x^{3n} \times \mathbb{R}_y^{3p})$ , when  $h$  tends to zero,  $n \geq 2$ ,  $p \in \mathbb{N}^*$ , in the case where the potential  $V(x, y)$  is singular and of Coulomb type and the first eigenvalue of  $Q(x) = -\Delta_y + V(x, y)$  on  $L(\mathbb{R}_y^{3p})$  admits an unbounded well. Using a formal version of the h-pseudodifferential calculus on the regularized operator of  $P$  with adapted changes, we obtained WKB-type expansions of eigenvalues and associated eigenfunctions of  $P$ .

## 1. Introduction

Cet article est consacré à l'étude en limite semi-classique du spectre ponctuel de l'opérateur de Schrödinger  $P = -h^2 \Delta_x - \Delta_y + V(x, y)$  sur  $L(\mathbb{R}_x^{3n} \times \mathbb{R}_y^{3p})$ ,  $n \geq 2$ ,  $p \geq 1$  dans le cas où le potentiel  $V(x, y)$  est singulier et où la première valeur propre  $\lambda_1(x)$  de  $Q(x) = -\Delta_y + V(x, y)$  sur  $L(\mathbb{R}_y^{3p})$ , présente un puits non borné et non nécessairement connexe.

Quelques recherches sont connues à ce propos mais ce sont notamment les résultats de Klein et al. [1] et ceux de Martinez et Messirdi [2] qui sont utilisés ici et qui ont motivé cette étude.

Dans leurs articles, Martinez [3] et Messirdi [4], en s'appuyant sur le calcul h-pseudo-différentiel, ont montré l'existence, si le potentiel est régulier, d'un développement en puissances de  $h^{1/2}$  des valeurs propres et des fonctions propres de  $P$ .

L'objet de ce travail est de montrer l'existence de tels développements asymptotiques si le potentiel  $V(x, y)$  est singulier de type de Coulomb.

Reçu le 19 avril 2000. Accepté le 17 novembre 2000. Publié au site Web des Presses scientifique du CNRC le 21 juin, 2001.

**B. Messirdi et A. Senoussaoui.** Institut de Mathématiques, Université d'Oran Es-Sénia, Route d'Es-Sénia, Es-Sénia, Oran, Algérie.

En utilisant une version formelle du calcul h-pseudo-différentiel à symbole opérateur (cf. réf. 5) sur l'opérateur de Grushin associé à  $P$  et  $\lambda_1(x)$ , on arrive à réduire l'étude spectrale de  $P$  à celle d'un opérateur h-pseudo-différentiel sur  $L(\mathbb{R}_x^{3n})$  de symbole principal  $\xi^2 + \lambda_1(x)$ . Puisque le puits de potentiel défini par  $\lambda_1(x)$  est dans ce cas une sous-variété de  $\mathbb{R}_x^{3n}$  uniformément dégénérée, on adopte ici les techniques de Helffer–Sjöstrand [6] pour montrer l'existence du spectre ponctuel et pour construire les fonctions propres BKW de  $P$  pour une molécule linéaire, plane ou non plane.

Dans la mesure où l'on suppose que le potentiel de la molécule étudiée a des singularités Coulombiennes (ce qui concerne les cas physiques), on perd la régularité en  $x$  de  $V(x, y)$ , ce qui ne nous permet pas d'utiliser directement le calcul h-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.

On montre cependant que l'emploi d'un tel calcul est encore possible en régularisant  $V(x, y)$  par un changement de variable adéquat. On se heurte alors à deux problèmes majeurs, celui de la non compacité de l'ensemble  $\mathcal{C}$  de collision de la molécule et de la zone classiquement accessible  $\lambda_1^{-1}(]-\infty, b])$  définie par les niveaux  $\lambda_1(x)$  et  $\lambda_0 = \inf_{x \in \mathbb{R}^{3n} \setminus \mathcal{C}} \lambda_1(x) < b$  et celui de la régularisation du potentiel  $V(x, y)$  à l'extérieur de  $\mathcal{C}$ .

Il a été montré en 1992 par Klein et al. dans [1] que lorsqu'on veut étudier le spectre de  $P$  près d'un niveau d'énergie stable, on peut réduire le problème à une matrice d'opérateurs h-pseudo-différentiels, ceci en utilisant des changements de variables en  $y$  dépendant de  $x$  du type  $y \mapsto y' = F(x, y)$ , où  $F(x, \cdot)$  est un difféomorphisme de  $\mathbb{R}^{3p}$ , défini pour  $x$  à l'extérieur de  $\mathcal{C}$  et égal à l'identité pour  $|y| \rightarrow +\infty$ .

Dans le cas du spectre discret la région classiquement accessible est compacte dans  $\mathbb{R}^{3n}$  et donc par un nombre fini de changements de variables du type précédent on peut régulariser  $Q(x)$  au voisinage de cette région.

Contrairement à cela quand on veut étudier le spectre de  $P$  près d'un niveau d'énergie de diffusion  $\lambda_0$  la région classiquement accessible n'est plus compacte et donc les changements de variables précédents ne sont plus suffisants pour régulariser l'opérateur  $Q(x)$ .

Pour palier à ce problème Martinez–Messirdi ont trouvé en 1994 dans [2] un changement de variable en  $y$  qui leur a permis de localiser les singularités du potentiel  $V(x, y)$  sur la sphère unité de  $\mathbb{R}^3$ , de régulariser  $Q(x)$  et d'étudier les résonances des molécules diatomiques ( $n = 1$ ).

Dans le cas des molécules polyatomiques l'ensemble de collision  $\mathcal{C}$  n'est plus compact, et pour cela on commence par régulariser l'opérateur  $P$  en  $P^\zeta$  près de  $\mathcal{C}$  en annulant le potentiel  $V(x, y)$  dans cette région par une troncature  $\zeta$ , sans trop modifier le spectre de  $P$ . En généralisant ensuite la technique de Martinez–Messirdi [2] à des dimensions supérieures, on construit un changement de variable  $y' = (\tilde{\sigma}_x(y_1), \dots, \tilde{\sigma}_x(y_p))$ ,  $x \in \mathbb{R}^{3n} \setminus \mathcal{C}$ ,  $y = (y_1, \dots, y_p) \in \mathbb{R}^{3p}$ , tel que

$$\begin{cases} \tilde{\sigma}_x(y_j) = \frac{y_j}{|x|} & \text{si } |y_j| \leq |x| \\ \tilde{\sigma}_x(y_j) = N y_j & \text{si } |y_j| \geq 2|x| \\ j \in \{1, \dots, p\}, \quad N & \text{entier fixé assez grand} \end{cases}$$

$\tilde{\sigma}_x$  localise les singularités de  $V(x, y)$  sur la boule unité de  $\mathbb{R}^{3n}$  et régularise  $Q(x)$  à l'extérieur de  $\mathcal{C}$  sur une partie convenable de la sphère unité de  $\mathbb{R}^{3n}$ , l'autre partie de la sphère étant plongée dans l'ensemble  $\{\zeta = 0\}$ .

Puis, par le biais du problème de Grushin et grâce à la machinerie développée dans [1] on ramène l'étude spectrale de  $P$  à celle d'un opérateur plus simple n'agissant que sur les variables  $x$ . On obtient alors une valeur propre formelle et une fonction propre formelle de  $P$  sur chacune des composantes connexes du puits de potentiel d'une molécule polyatomique non plane. D'autre part, les résultats de [7] montrent que  $P$  n'a qu'une seule valeur propre dans l'intervalle  $]-\infty, \lambda_0 + \mathcal{O}(h)]$  lorsque  $h \rightarrow 0^+$ ; on en déduit que c'est cette valeur propre dont on a obtenu le développement asymptotique. De plus,

à l'aide d'estimations de type Agmon sur  $P$ , on montre que la fonction BKW que l'on a construite approxime correctement la fonction propre de  $P$  associée à cette valeur propre.

## 2. Préliminaires et hypothèses

On s'intéresse à l'étude spectrale de l'opérateur

$$P = -h^2 \Delta_x - \Delta_y + V(x, y) \tag{2.1}$$

sur  $L^2(\mathbb{R}_x^{3n} \times \mathbb{R}_y^{3p})$  lorsque  $h$  tend vers  $0^+$ ,  $n \geq 2$ ,  $p \geq 1$ . Dans le cas des molécules polyatomiques,  $x \in \mathbb{R}^{3n}$  représente la position de  $(n + 1)$  noyaux par rapport au centre de masse,  $y \in \mathbb{R}^{3p}$  est la position des  $p$  électrons et  $h$  tend vers  $0^+$  lorsque la masse des noyaux tend vers  $+\infty$ .  $V(x, y)$  est une fonction faisant apparaître des interactions de type de Coulomb de la forme :

$$\begin{aligned} V(x, y) &= \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^n \frac{\alpha_{jk}}{|x_j - x_k|} + \sum_{\substack{1 \leq j \leq p \\ 1 \leq k \leq n}} \left( \frac{\alpha_{jk}^+}{|y_j + x_k|} + \frac{\alpha_{jk}^-}{|y_j - x_k|} \right) + \sum_{j,k=1, j \neq k}^p \frac{\beta_{jk}}{|y_j - y_k|} \\ &= W(x) + V_1(x, y) \end{aligned} \tag{2.2}$$

$W(x)$  est le potentiel d'interactions noyaux-noyaux et  $V_1(x, y)$  contenant les interactions noyaux-électrons et électrons-électrons.

Les constantes  $\alpha_{jk}$ ,  $\alpha_{jk}^\pm$  et  $\beta_{jk}$  sont réelles.  $\alpha_{jk}$  sont supposées positives,  $\alpha_{jk}^\pm$  sont des constantes d'interactions noyaux-électrons, elles caractérisent l'aspect géométrique de la molécule (p. ex. si  $\alpha_{jk}^+ = \alpha_{jk}^-$ ,  $\forall j, k$ , la molécule est symétrique). Alors pour  $h$  suffisamment petit  $P$  est auto-adjoint sur  $L^2(\mathbb{R}^{3(n+p)})$  de domaine  $H^2(\mathbb{R}^{3(n+p)})$  semi-borné inférieurement  $P \geq -\gamma$ ,  $\gamma > 0$ .

Pour  $x \in \mathbb{R}^{3n} \setminus \mathcal{C}$ , posons  $Q(x) = -\Delta_y + V(x, y)$  où  $\mathcal{C}$  est l'ensemble de collisions des noyaux de la molécule  $\mathcal{C} = \{x = (x_1, \dots, x_n) \in \mathbb{R}^{3n}; \exists i \neq j, x_i = x_j\}$ . En particulier, l'opérateur  $Q(x)$  défini sur  $L^2(\mathbb{R}^{3p})$  est auto-adjoint de domaine  $H^2(\mathbb{R}^{3p})$ . Notons par  $\lambda_1(x)$  la première valeur propre de  $Q(x)$  (elle existe et elle est simple d'après la formule du Min-Max justifiée par le fait que  $P \geq -\gamma$ ,  $\gamma > 0$ ) et considérons la fonction propre  $u_1(x, y)$  associée à  $\lambda_1(x)$  et normalisée dans  $L^2(\mathbb{R}^{3p})$ .

Étudions le spectre de  $P$  dans l'intervalle  $I = ]-\infty, b]$  avec

$$\lambda_0 = \inf_{x \in \mathbb{R}^{3n} \setminus \mathcal{C}} \lambda_1(x) < b \tag{2.3}$$

en supposant que  $\lambda_1(x)$  est séparée du reste du spectre de  $Q(x)$  :

$$(H1) \quad \inf_{x \in \mathbb{R}^{3n} \setminus \mathcal{C}} \{sp(Q(x)) \setminus \lambda_1(x)\} > b$$

Ceci implique particulièrement que le projecteur spectral  $\pi(x)$  de  $Q(x)$  associé à  $\lambda_1(x)$  est  $C^2$ -régulier par rapport à  $x$  (cf. [8]). Pour définir  $\pi(x)$  sur un contour complexe fermé simple indépendamment de  $x$ , on suppose en outre que la fonction  $(\lambda_1(x) - W(x))$  est uniformément bornée sur  $\mathbb{R}^{3n} \setminus \mathcal{C}$ , ceci est automatiquement le cas si  $\alpha_{jk}^\pm \leq 0$ .

Dans une première étape, on régularise l'opérateur  $P$  près de l'ensemble de collision  $\mathcal{C}$  en annulant le potentiel  $V(x, y)$  dans cette région. Pour généraliser les travaux de [1] et [2] on suppose que la région classiquement accessible  $\lambda_1^{-1}(I)$  n'est pas bornée (ce qui est le cas si  $\lambda_0$  est plongé dans le spectre continu de  $P$ ) et est située loin de  $\mathcal{C}$ . Ainsi il existe un entier naturel  $N$  assez grand tel que :

$$(H2) \quad d(\mathcal{C}, \lambda_1^{-1}(I)) > \frac{2}{N}$$

où  $d$  est la distance euclidienne de  $\mathbb{R}^{3n}$ . Notons  $V_N = \{x \in \mathbb{R}^{3n}; d(x, C) \geq \frac{1}{2N}\}$  et remarquons que  $V_N \cap S^{3n-1} \neq \emptyset$ ,  $(\mathbb{R}^{3n} \setminus V_N) \cap S^{3n-1} \neq \emptyset$  où  $S^{3n-1}$  est la sphère unité de  $\mathbb{R}^{3n}$ . Considérons la fonction  $\zeta \in C^\infty(\mathbb{R}^{3n}, \mathbb{R})$  telle que :

$$\begin{cases} \zeta = 1 & \text{sur } \left[\frac{2}{N}, +\infty[ \cdot [1, +\infty[ \cdot (V_N \cap S^{3n-1}) \right. \\ \zeta = 0 & \text{sur } \mathbb{R}^{3n} \setminus \left[\frac{3}{2N}, +\infty[ \cdot [1, +\infty[ \cdot (V_N \cap S^{3n-1}) \right. \end{cases} \tag{2.4}$$

la forme de l'ensemble conique apparaissant dans (2.4) provient de l'écriture  $x = d(x, C) \frac{|x|}{d(x, C)} \frac{x}{|x|}$  et de la définition de  $V_N$ . Pour  $\alpha_0 > \lambda_0$  fixé, posons  $Q^\zeta(x) = -\Delta_y + \zeta(x) V(x, y) + (1 - \zeta(x)) \alpha_0$  et  $P^\zeta = -h^2 \Delta_x + Q^\zeta(x)$ . D'autre part, on sait que le spectre de  $P^\zeta$  coïncide avec celui de  $P$  modulo une erreur exponentiellement décroissante lorsque  $h \rightarrow 0^+$  (cf. [2]), il est alors plus commode d'étudier l'opérateur  $P^\zeta$  au lieu de  $P$ . Puisque  $\lambda_1^{-1}(I)$  n'est pas borné et que le potentiel  $V(x, y)$  est singulier on ne peut pas appliquer directement le calcul h-pseudo-différentiel, on va néanmoins montrer dans les paragraphes suivants que ce calcul est encore valable modulo un changement de variable.

### 3. Localisation des singularités

On construit un changement de variable convenable permettant de localiser dans un compact de  $\mathbb{R}^{3n}$  les singularités en y dépendant de  $x$  du potentiel  $V_1(x, y)$ . Soit  $\chi \in C_0^\infty(\mathbb{R}_+)$  tel que  $0 \leq \chi \leq 1$ ,  $\chi' \leq 0$  et

$$\begin{cases} \chi(s) = 1 & \text{pour } 0 \leq s \leq 1 \\ \chi(s) = 0 & \text{pour } s \geq 2 \end{cases}$$

pour  $r \geq \frac{1}{N}$  et  $t \geq 0$ , on définit la fonction :

$$\rho(r, t) = \frac{t}{r} \chi\left(\frac{t}{r}\right) + Nt \left(1 - \chi\left(\frac{t}{r}\right)\right) \tag{3.1}$$

on a alors :

- (i)  $\frac{\partial \rho}{\partial t} > 0$  sur  $\left[\frac{1}{N}, +\infty[ \times \mathbb{R}_+$
- (ii)  $\rho(r, t)$  est surjective de  $\mathbb{R}_+$  dans  $\mathbb{R}_+$
- (iii)  $\forall k \geq 1, \frac{\partial^k \rho}{\partial r^k}$  est uniformément borné sur  $\left[\frac{1}{N}, +\infty[ \times \mathbb{R}_+$ .

Ceci montre que la fonction  $t \rightarrow \rho(r, t)$  est un difféomorphisme de  $\mathbb{R}_+$ , si on note par  $\alpha_r$  son inverse on a par construction  $\alpha_r(t) = \frac{t}{N}$ , si  $t \geq 2Nr$  et  $\alpha_r(t) = rt$ , si  $t \leq 1$ .

Pour  $x \in \mathbb{R}^{3n}$ ,  $d(x, C) \geq \frac{1}{N}$ , on définit l'application  $\theta_x : \mathbb{R}^3 \ni s \mapsto \alpha_{|x|}(|s|) \frac{s}{|s|} \cdot \theta_x$  aux propriétés suivantes (cf. [2]) :

**Lemme 3.1.** (i)  $\forall x \in \mathbb{R}^{3n}$ ,  $d(x, C) \geq \frac{1}{N}$ , la fonction  $\theta_x$  est un difféomorphisme de  $\mathbb{R}^3$  dans  $\mathbb{R}^3$  dépendant de manière  $C^\infty$  de  $x$  et  $\forall \alpha \in \mathbb{N}^{3n} \setminus \{0\}$ ,  $\partial_x^\alpha \theta_x(s)$  est uniformément bornée sur  $\{d(x, C) \geq \frac{1}{N}, s \in \mathbb{R}^3\}$ .

$$(ii) \begin{cases} \forall i \in \{1, \dots, n\}, \theta_x\left(\frac{x_i}{|x|}\right) = x_i, \quad x = (x_1, \dots, x_n) \\ \theta_x(s) = \frac{s}{N} \quad \text{si } |s| \geq 2N|x| \\ \theta_x(s) = |x|s \quad \text{si } |s| \leq 1 \end{cases}$$

Notons  $\tilde{\sigma}_x = \theta_x^{-1}$ ,  $\tilde{\sigma}_x$  vérifie :  $\tilde{\sigma}_x(s) = Ns$ , si  $|s| \geq 2|x|$  et  $\tilde{\sigma}_x(s) = \frac{s}{|x|}$ , si  $|s| \leq |x|$ .

Soit l'application  $\mathbb{R}^{3p} \ni y = (y_1, \dots, y_p) \mapsto \sigma_x(y) = (\tilde{\sigma}_x(y_1), \dots, \tilde{\sigma}_x(y_p))$ , alors  $\sigma_x$  est un difféomorphisme de  $\mathbb{R}^{3p}$  et l'opérateur  $Q(x)$  est transformé en  $\widehat{Q}(x)$  par le changement de variable  $y' = \sigma_x(y)$ . Puisque  $\partial_y = (\partial_y \sigma_x) \partial_{y'}$  avec  $(\partial_y \sigma_x) = \mathcal{O}(1)$ , on peut écrire :

$$\widehat{Q}(x) = T(x, y', hD_{y'}; h) + W(x) + \sum_{\substack{1 \leq j \leq p \\ 1 \leq k \leq n}} \frac{\alpha_{jk}^\pm}{\left| \theta_x(y'_j) \pm \theta_x\left(\frac{x_k}{|x|}\right) \right|} + \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^p \frac{\beta_{jk}}{\left| \theta_x(y'_j) - \theta_x(y'_k) \right|} \quad (3.2)$$

où  $T(x, y', hD_{y'}; h)$  est un opérateur différentiel elliptique de degré 2 en  $y'$  à coefficients dépendants régulièrement par rapport à  $x$  et  $y'$  et uniformément bornés dans  $\{d(x, \mathcal{C}) \geq \frac{1}{N}\} \times \mathbb{R}^{3p}$ . L'intérêt principal de travailler avec l'opérateur  $\widehat{Q}(x)$  au lieu de  $Q(x)$  est que les singularités en  $y$  dépendant de  $x$  du potentiel  $V_1(x, y)$  sont maintenant localisées dans  $\bigcup_{j,k} \left\{ y'_j = \pm \frac{x_k}{|x|} \right\}$ . De plus, par le même changement de variable, l'opérateur  $P$  se transforme en :

$$\widehat{P} = \widetilde{T}(x, y', hD_x, hD_{y'}; h) + \widehat{Q}(x) \quad (3.3)$$

où  $\widetilde{T}$  est un opérateur différentiel de degré 2 à coefficients réguliers bornés sur  $\{d(x, \mathcal{C}) \geq \frac{1}{N}\} \times \mathbb{R}^{3p}$ .

#### 4. Régularisation du potentiel

Puisque  $\{x \in \mathbb{R}^{3n}; d(x, \mathcal{C}) < \frac{1}{N}\} \subset \mathbb{R}^{3n} \setminus [\frac{3}{2N}, +\infty[ \cdot [1, +\infty[ \cdot (V_N \cap S^{3n-1})$ , alors  $P^\zeta$  est un vrai opérateur h-pseudo-différentiel à symbole opérateur sur  $\mathbb{R}^{3n} \setminus [\frac{1}{2N}, +\infty[ \cdot [1, +\infty[ \cdot (V_N \cap S^{3n-1})$ .

Pour régulariser  $P^\zeta$  dans la région  $[\frac{1}{2N}, +\infty[ \cdot [1, +\infty[ \cdot (V_N \cap S^{3n-1})$ , on construit des changements de variables similaires à ceux utilisés dans [2] et [9].

Soit  $x_0$  fixé dans  $[\frac{1}{2N}, +\infty[ \cdot [1, +\infty[ \cdot (V_N \cap S^{3n-1})$  (donc  $d(x_0, \mathcal{C}) \geq \frac{1}{2N}$ ,  $x_0 \notin \mathcal{C}$ ) et pour  $x \in \mathbb{R}^{3n} \setminus \mathcal{C}$ , tel que  $\frac{x}{|x|}$  est assez proche de  $\frac{x_0}{|x_0|}$  (équivalentement  $\frac{x_j}{|x|}$  est assez proche de  $\frac{x_j^0}{|x_0|}$ ,  $\forall j \in \{1, \dots, n\}$ ,  $x_0 = (x_1^0, \dots, x_n^0)$ ), on considère la fonction définie sur  $\mathbb{R}^3$  par :

$$F_{x_0}(x, s) = s + \sum_{j=1}^n \left( \frac{x_j}{|x|} - \frac{x_j^0}{|x_0|} \right) (f_j(s) - f_j(-s)) \quad (4.1)$$

avec  $f_j \in C_0^\infty(\mathbb{R}^3, \mathbb{R})$ ,  $f_j\left(\frac{x_k^0}{|x_0|}\right) = \delta_{jk}$  et  $f_j\left(-\frac{x_k^0}{|x_0|}\right) = 0$ ,  $\forall j, k \in \{1, \dots, n\}$ . Pour  $x \in \mathbb{R}^{3n} \setminus \mathcal{C}$ , tel que  $\frac{x}{|x|}$  est dans un voisinage assez petit  $\omega_{x_0}$  de  $\frac{x_0}{|x_0|}$ , la fonction  $F_{x_0}(x, \cdot)$  est un difféomorphisme vérifiant :

$$F_{x_0}\left(x, \frac{x_k^0}{|x_0|}\right) = \frac{x_k}{|x|}, \quad F_{x_0}\left(x, -\frac{x_k^0}{|x_0|}\right) = -\frac{x_k}{|x|}, \quad \forall k \in \{1, \dots, n\}$$

$$\forall \alpha \in \mathbb{N}^{3n}, \quad \exists C_\alpha > 0, \quad \forall x \in \mathbb{R}_+^* \omega_{x_0}, \quad \forall s, s' \in \mathbb{R}^3 :$$

$$\frac{1}{C_0} |s - s'| \leq |F_{x_0}(x, s) - F_{x_0}(x, s')| \leq C_0 |s - s'|$$

$$|\partial_x^\alpha F_{x_0}(x, s) - \partial_x^\alpha F_{x_0}(x, s')| \leq C_\alpha |s - s'| \quad (4.2)$$

$$|\partial_x^\alpha F_{x_0}(x, s)| \leq C_0, \quad |\alpha| \geq 1$$

si  $x \in [\frac{1}{N}, +\infty[ \cdot [1, +\infty[ \cdot \omega_{x_0}$ , et  $y = (y_1, \dots, y_p) \in \mathbb{R}^{3p}$ , notons par  $G_x^0(y) = (\theta_x(F_{x_0}(x, y_1)), \dots, \theta_x(F_{x_0}(x, y_p)))$ . En vertu du lemme 3.1 et des propriétés (4.2), on a :

**Lemme 4.1.**  $\forall \alpha \in \mathbb{N}^{3n}$ , il existe une constante  $C'_\alpha > 0$  telle que  $\forall x \in [\frac{1}{N}, +\infty[ \cdot [1, +\infty[ \cdot \omega_{x_0}$ ,  $\forall y, y' \in \mathbb{R}^{3p}$ , on a :

$$\frac{1}{C'_0} |y - y'| \leq |G_x^0(y) - G_x^0(y')| \leq C'_0 (1 + |x|) |y - y'|$$

$$|\partial_x^\alpha G_x^0(y) - \partial_x^\alpha G_x^0(y')| \leq C'_\alpha |y - y'|, \quad |\alpha| \geq 1 \tag{4.3}$$

$$|\partial_x^\alpha G_x^0(y)| \leq C'_\alpha \quad |\alpha| \geq 1$$

Le changement de variable  $y \rightarrow y' = G_x(y) = (G_x^0)^{-1}(y)$  transforme  $Q^\zeta(x)$  en :

$$\begin{aligned} Q_{x_0}^\zeta(x) &= T_{x_0}(x, y', hD_{y'}; h) + \zeta(x) W(x) + \sum_{\substack{1 \leq j \leq p \\ 1 \leq k \leq n}} \frac{\zeta(x) \alpha_{jk}^\pm}{\left| G_x^0(y'_j) \pm G_x^0\left(\frac{x_k^0}{|x_0|}\right) \right|} \\ &\quad + \sum_{\substack{j, k=1 \\ j \neq k}}^p \frac{\zeta(x) \beta_{jk}}{\left| G_x^0(y'_j) - G_x^0(y'_k) \right|} + (1 - \zeta(x)) \alpha_0 \\ &= T_{x_0}(x, y', hD_{y'}; h) + V_{x_0}^\zeta(x, y') \end{aligned} \tag{4.4}$$

où  $T_{x_0}(x, y', hD_{y'}; h)$  est un opérateur d'ordre 2 elliptique en  $y'$  à coefficients  $C^\infty$  par rapport à  $x$  et  $y'$  et uniformément borné dans  $\{x \in \mathbb{R}^{3n}; d(x, \mathcal{C}) \geq \frac{1}{N}\} \times \mathbb{R}^{3p}$ . Il en résulte d'après le lemme 4.1 que  $V_{x_0}^\zeta(x, y')$  est un opérateur auto-adjoint de  $H^2(\mathbb{R}^{3p})$  dans  $L^2(\mathbb{R}^{3p})$ , de classe  $C^\infty$  par rapport à  $x$  dans  $[\frac{1}{N}, +\infty[ \cdot [1, +\infty[ \cdot (V_N \cap S^{3n-1})$ . On a ainsi obtenu le résultat suivant :

**Proposition 4.2.** Pour tout  $x_0 \in V_N \cap S^{3n-1}$ , il existe un voisinage  $\omega_{x_0}$  de  $x_0$  dans  $V_N \cap S^{3n-1}$  et une application  $G_0$  de classe  $C^\infty$ ,

$$\begin{aligned} G_0 : \quad & [\frac{1}{N}, +\infty[ \cdot [1, +\infty[ \cdot \omega_{x_0} \times \mathbb{R}^{3p} \quad \rightarrow \mathbb{R}^{3p} \\ & (x, y) \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \mapsto G_x^0(y) \end{aligned}$$

telle que pour tout  $x$ ,  $G_x^0$  est un difféomorphisme de  $\mathbb{R}^{3p}$  et si on note

$$U_0(x) \varphi(y) = \varphi(G_0(x, y)) |\det(\partial_y G_0(x, y))|^{1/2}$$

alors l'opérateur

$$Q_{x_0}^\zeta(x) = U_0(x) Q^\zeta(x) U_0^{-1}(x)$$

est dans  $C_b^\infty([\frac{1}{N}, +\infty[ \cdot [1, +\infty[ \cdot \omega_{x_0}; \mathcal{L}(H^2(\mathbb{R}^{3p}), L^2(\mathbb{R}^{3p}))$ ). Ici  $C_b^\infty$  est l'ensemble des fonctions de classe  $C^\infty$  dont les dérivées de tout ordre sont uniformément bornées.

REMARQUE 4.3 : On a sur  $C_0^\infty([\frac{1}{N}, +\infty[ \cdot [1, +\infty[ \cdot \omega_{x_0} \times \mathbb{R}^{3p})$ ,

$$U_0(x) \frac{\partial}{\partial x_j} U_0^{-1}(x) = \frac{\partial}{\partial x_j} + J_j(x, y) \frac{\partial}{\partial y} + K_j(x, y)$$

où d'après le lemme 4.1,  $J_j, K_j \in C_b^\infty \left( \left[ \frac{1}{N}, +\infty \right], +\infty \right] \times \omega_0 \times \mathbb{R}^{3p}$ ) avec

$$J_j(x, y) = \partial_{x_j} \left( G_x^0 \right)^{-1} \quad \text{et} \quad K_j(x, y) = \left| \det \left( \partial_y G_x^0 \right) \right|^{1/2} \partial_{x_j} \left( \left| \det \left( \partial_y G_x^0 \right) \right|^{-1/2} \right)$$

$$U_0(x) \left( -h^2 \Delta_x \right) U_0^{-1}(x) = h^2 \left( D_x + J(x, y) D_y + K(x, y) \right)^2 \tag{4.5}$$

$$J(x, y) = \partial_x \left( G_x^0 \right)^{-1} \quad \text{et} \quad K(x, y) = \left| \det \left( \partial_y G_x^0 \right) \right|^{1/2} D_x \left( \left| \det \left( \partial_y G_x^0 \right) \right|^{-1/2} \right)$$

Par compacité de  $V_N \cap S^{3n-1}$ , on peut trouver un nombre fini d'ouverts  $(\omega_j)_{j=1}^{j_0}$ , tels que  $\forall j \in \{1, \dots, j_0\}$ , il existe une  $C^\infty$ -application  $G_j$  de  $\left[ \frac{1}{N}, +\infty \right] \times \left[ 1, +\infty \right] \times \omega_j \times \mathbb{R}^{3p}$  dans  $\mathbb{R}^{3p}$  où  $\forall x \in \left[ \frac{1}{N}, +\infty \right] \times \left[ 1, +\infty \right] \times \omega_j$ ,  $G_j(x, \cdot)$  est un difféomorphisme de  $\mathbb{R}^{3p}$ .

On note  $U_j(x) \varphi(y) = \varphi(G_j(x, y)) \left| \det \left( \partial_y G_j(x, y) \right) \right|^{1/2}$ , alors

$$Q_j^\zeta(x) = U_j(x) Q^\zeta(x) U_j^{-1}(x) \in C_b^\infty \left( \left[ \frac{1}{N}, +\infty \right], +\infty \right] \times \omega_j; \mathcal{L} \left( H^2 \left( \mathbb{R}^{3p} \right), L^2 \left( \mathbb{R}^{3p} \right) \right)$$

### 5. Problème de Grushin

Comme dans [2] proposition 5.1, il est facile de construire à partir des hypothèses (H1) et (H2) une fonction  $w_1(x, y) \in C^0 \left( \mathbb{R}^{3n}, H^2 \left( \mathbb{R}^{3p} \right) \right)$ ,  $\|w_1(x, y)\|_{L^2(\mathbb{R}^{3p})} = 1$ , vérifiant :

- (i)  $w_1(x, y) = u_1(x, y)$  sur  $\left[ \frac{3}{2N}, +\infty \right] \times \left[ 1, +\infty \right] \times \left( V_N \cap S^{3n-1} \right) \times \mathbb{R}^{3p}$
- (ii)  $w_1 \in C^\infty \left( \mathbb{R}^{3n} \setminus \left[ \frac{1}{2N}, +\infty \right] \times \left[ 1, +\infty \right] \times \left( V_N \cap S^{3n-1} \right), H^2 \left( \mathbb{R}^{3p} \right) \right)$
- (iii)  $\forall j \in \{1, \dots, j_0\}$ ;  $U_j(x) w_1(x, y) \in C_b^\infty \left( \left[ \frac{1}{N}, +\infty \right], +\infty \right] \times \omega_j, H^2 \left( \mathbb{R}^{3p} \right) \right)$

$\forall j \in \{1, \dots, j_0\}$  soi  $\psi_j \in C_0^\infty(\omega_j)$  tel que  $\sum_{j=1}^{j_0} \psi_j^4 = 1$  sur  $V_N \cap S^{3n-1}$ , et

$\chi_0 \in C^\infty(\mathbb{R}^{3n})$  tel que  $(1 - \chi_0^4)^{1/4} \in C^\infty(\mathbb{R}^{3n})$  et

$$\chi_0 = \begin{cases} 1, & \text{sur } \mathbb{R}^{3n} \setminus \left[ \frac{1}{N}, +\infty \right] \times \left[ 1, +\infty \right] \times \left( V_N \cap S^{3n-1} \right) \\ 0, & \text{sur } \left[ \frac{3}{2N}, +\infty \right] \times \left[ 1, +\infty \right] \times \left( V_N \cap S^{3n-1} \right) \end{cases}$$

Pour  $j \in \{1, \dots, j_0\}$ , posons  $\chi_j(x) = (1 - \chi_0^4(x))^{1/4} \psi_j \left( \frac{x}{|x|} \right)$ . Grâce au choix de  $\chi_0$ , on a :

$$\begin{cases} \sum_{j=0}^{j_0} \chi_j^4 = 1 \quad \text{sur } \mathbb{R}^{3n} \\ \text{supp} \chi_j \subset \left[ \frac{1}{N}, +\infty \right] \times \left[ 1, +\infty \right] \times \omega_j, \forall j \in \{1, \dots, j_0\} \end{cases} \tag{5.1}$$

Pour étudier le spectre de  $P^\zeta$  près de  $\lambda_0$ , on considère pour  $\lambda$  complexe le problème de réduction dit de Grushin :

$$\mathcal{P}^\zeta(\lambda) = \begin{pmatrix} P^\zeta - \lambda & w_1(x, y) \\ \langle \cdot, w_1(x, y) \rangle_Y & 0 \end{pmatrix} \tag{5.2}$$

défini sur  $L^2 \left( \mathbb{R}^{3(n+p)} \right) \oplus L^2 \left( \mathbb{R}^{3n} \right)$  où  $\langle \cdot, \cdot \rangle_Y$  est le produit scalaire dans  $L^2 \left( \mathbb{R}^{3p} \right)$ . En vertu de l'hypothèse (H1) il est facile de vérifier que pour  $\lambda$  assez proche de  $\lambda_0$ , l'opérateur  $\mathcal{P}^\zeta(\lambda)$  est inversible d'inverse :

$$\left( \mathcal{P}^\zeta(\lambda) \right)^{-1} = \begin{pmatrix} E_+^\zeta(\lambda) & E_+^\zeta(\lambda) \\ E_-^\zeta(\lambda) & E_{-+}^\zeta(\lambda) \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned}
 E^\zeta(\lambda) &= \widehat{\pi}(x) [\widehat{\pi}(x) P^\zeta \widehat{\pi}(x) - \lambda]^{-1} \widehat{\pi}(x), \quad \widehat{\pi}(x) = 1 - \pi(x) \\
 E_{+}^\zeta(\lambda) &= w_1 - E^\zeta(\lambda) P^\zeta(\cdot, w_1), \quad E_{-}^\zeta(\lambda) = \langle (1 - P^\zeta E^\zeta(\lambda))(\cdot), w_1 \rangle_Y \\
 E_{-+}^\zeta(\lambda) &= \lambda - \langle (P^\zeta - P^\zeta E^\zeta(\lambda) P^\zeta)(\cdot, w_1), w_1 \rangle_Y
 \end{aligned}
 \tag{5.3}$$

d'autre part, on a par construction :

$$\lambda \in Sp(P^\zeta) \Leftrightarrow 0 \in Sp(E_{-+}^\zeta(\lambda))
 \tag{5.4}$$

L'équation (5.4) montre l'intérêt principal d'avoir considéré l'opérateur  $\mathcal{P}^\zeta(\lambda)$  puisqu'il ramène l'étude spectrale de  $P$  sur  $L^2(\mathbb{R}^{3(n+p)})$  à celle de l'opérateur  $E_{-+}^\zeta(\lambda)$  sur  $L^2(\mathbb{R}^{3n})$ , n'agissant que sur les variables  $x$ .

À l'aide des constructions précédentes, montrons que  $E_{-+}^\zeta(\lambda)$  est un opérateur h-admissible en utilisant les résultats des sections 3 et 4.

Notons pour cela  $U_0 = 1, U_j = \begin{pmatrix} U_j & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$  sur  $L^2([1/N, +\infty[.], [1, +\infty[. \omega_j \times \mathbb{R}^{3p}) \oplus L^2(\mathbb{R}^{3n})$ , et posons  $\mathcal{P}_j^\zeta(\lambda) = U_j \chi_j P^\zeta(\lambda) U_j^{-1} \chi_j$ . Alors :

$$\mathcal{P}_j^\zeta(\lambda) = \begin{pmatrix} P_j^\zeta - \lambda \chi_j^2 & \chi_j^2 w_{1,j} \\ \chi_j^2 \langle \cdot, w_{1,j} \rangle_Y & 0 \end{pmatrix}
 \tag{5.5}$$

où  $w_{1,j} = U_j w_1$  et  $P_j^\zeta = U_j \chi_j P^\zeta U_j^{-1} \chi_j$ . D'après la remarque 4.3, on a aussi :

$$P_j^\zeta = h^2 \chi_j (D_x + J_j(x, y) D_y + K_j(x, y))^2 \chi_j + \chi_j^2 Q_j^\zeta(x) \chi_j
 \tag{5.6}$$

$$J_j(x, y) = \partial_x (G_j^{-1}(x, y)) \quad \text{et} \quad K_j(x, y) = |\det(\partial_y G_j(x, y))|^{1/2} D_x (|\det(\partial_y G_j(x, y))|^{-1/2})$$

avec  $J_j, K_j \in C_b^\infty([1/N, +\infty[.], [1, +\infty[. \omega_j \times \mathbb{R}^{3p})$ . Alors  $\mathcal{P}_j^\zeta(\lambda)$  est un opérateur h-pseudo-différentiel matriciel à symbole opérateur dans  $\mathcal{L}(H^2(\mathbb{R}^{3p}) \oplus \mathbb{C}, L^2(\mathbb{R}^{3p}) \oplus \mathbb{C})$ , son symbole principal est donné par :

$$p_j(x, \xi; \lambda) = \chi_j^2(x) \begin{pmatrix} \xi^2 + Q_j^\zeta(x) - \lambda & w_{1,j}(x, y) \\ \langle \cdot, w_{1,j}(x, y) \rangle_Y & 0 \end{pmatrix} = \chi_j^2(x) \tilde{p}_j(x, \xi; \lambda)
 \tag{5.7}$$

L'hypothèse (H1) montre que  $\tilde{p}_j(x, \xi; \lambda)$  est inversible pour tout  $\lambda$  assez proche de  $\lambda_0$  et  $(x, \xi) \in T^*(\text{supp} \chi_j)$  ( $j \geq 0$ ), son inverse noté  $q_j(x, \xi; \lambda)$  est exprimé par :

$$q_j(x, \xi; \lambda) = \begin{pmatrix} X_j(x, \xi; \lambda) & w_{1,j}(x, y) \\ \langle \cdot, w_{1,j}(x, y) \rangle_Y & \lambda - \xi^2 - \langle w_1(x, y), Q_j^\zeta(x) w_1(x, y) \rangle_Y \end{pmatrix}
 \tag{5.8}$$

où

$$X_j(x, \xi; \lambda) = \widehat{\pi}_j(x) \left[ \widehat{\pi}_j(x) (\xi^2 + Q_j^\zeta(x) - \lambda) \widehat{\pi}_j(x) \right]^{-1} \widehat{\pi}_j(x)$$

$$\widehat{\pi}_j(x) = (1 - \pi_j(x)), \quad \pi_j(x) = U_j(x) \pi(x) U_j^{-1}(x)$$

Posons :

$$Q(\lambda) = \sum_{j=0}^{j_0} \mathcal{U}_j^{-1} \chi_j^3(x) \mathcal{O} p_h^w(q_j(x, \xi; \lambda)) \mathcal{U}_j \chi_j(x) \tag{5.9}$$

on a par le théorème de composition des opérateurs h-admissibles (cf. [5]) :

$$\begin{cases} \mathcal{P}^\zeta(\lambda) Q(\lambda) = 1 + hR(\lambda) \\ R(\lambda) = \sum_{j=0}^{j_0} \mathcal{U}_j^{-1} \chi_{j,1} R_j(\lambda) \mathcal{U}_j \chi_{j,1} \end{cases} \tag{5.10}$$

avec  $\chi_{j,1} \in C_b^\infty(]1/N, +\infty[.1, +\infty[.\omega_j)$  à support dans  $]1/N, +\infty[.1, +\infty[.\omega_{j,1}, (\omega_{j,1} \subset\subset \omega_j)$  pour  $j \geq 1$ ,  $\chi_{0,1} \in C^\infty(\mathbb{R}^{3n})$  est choisie comme  $\chi_0$  et  $R_j(\lambda)$  est un opérateur h-pseudo-différentiel matriciel uniformément borné par rapport à h sur  $L^2(\mathbb{R}^{3(n+p)}) \oplus H^2(\mathbb{R}^{3n})$ . L'équation (5.10) donne :

$$(\mathcal{P}^\zeta(\lambda))^{-1} = Q(\lambda) \sum_{m=0}^{+\infty} (-hR(\lambda))^m$$

qu'on peut aussi écrire modulo  $\mathcal{O}(h^\infty)$  :

$$(\mathcal{P}^\zeta(\lambda))^{-1} = \sum_{j=0}^{j_0} \mathcal{U}_j^{-1} \tilde{\chi}_j \mathcal{E}_j(\lambda) \mathcal{U}_j \tilde{\chi}_j \tag{5.11}$$

où  $\{\mathcal{E}_j(\lambda)\}_{j=0}^{j_0}$  sont des opérateurs h-pseudo-différentiels matriciels,  $\tilde{\chi}_0$  est définie comme  $\chi_0$  et  $\tilde{\chi}_j \in C_b^\infty(]1/N, +\infty[.1, +\infty[.\omega_j)$  à support dans  $]1/N, +\infty[.1, +\infty[.\tilde{\omega}_j, \tilde{\omega}_j \subset\subset \omega_j, j \in \{1, \dots, j_0\}$ . Les formules (5.8) à (5.11) montrent que  $E_{-+}^\zeta(\lambda)$  est un opérateur h-pseudo-différentiel matriciel de symbole principal  $\lambda - \xi^2 - \langle w_1(x, y), Q^\zeta(x) w_1(x, y) \rangle_Y$ .

On obtient alors le résultat suivant :

**Théorème 5.1.** *Sous les hypothèses (H1) et (H2) et pour  $\lambda$  assez proche de  $\lambda_0$ , il existe un opérateur h-admissible scalaire  $E_{-+}^\zeta(\lambda)$  de symbole principal  $\lambda - \xi^2 - \langle w_1(x, y), Q^\zeta(x) w_1(x, y) \rangle_Y$  tel que :*

$$\lambda \in Sp(P^\zeta) \Leftrightarrow 0 \in Sp(E_{-+}^\zeta(\lambda))$$

de plus, si la fonction  $\zeta$  est choisie  $O(3)$ -invariante alors l'opérateur  $E_{-+}^\zeta(\lambda)$  est  $O(3)$ -invariant, c.-à-d. si on note par  $U_R \varphi(x) = \varphi(Rx)$ ,  $Rx = (Rx_1, \dots, Rx_n)$ ,  $\forall R \in O(3)$ , où  $O(3)$  est le groupe orthogonal de  $\mathbb{R}^3$ , on a :

$$[E_{-+}^\zeta(\lambda), U_R] = 0 \tag{5.12}$$

*Preuve :* Il reste à montrer (5.12). Notons  $\tilde{U}_R \varphi(x, y) = \varphi(Rx, Ry)$ ,  $\hat{U}_R \varphi(y) = \varphi(Ry)$ ,  $\forall R \in O(3)$ . Posons

$$U_R = \begin{pmatrix} \tilde{U}_R & 0 \\ 0 & U_R \end{pmatrix}$$

$\tilde{U}_R, \widehat{U}_R$  et  $\mathcal{U}_R$  sont unitaires respectivement sur  $L^2(\mathbb{R}^{3(n+p)})$ ,  $L^2(\mathbb{R}^{3p})$  et  $L^2(\mathbb{R}^{3(n+p)}) \oplus L^2(\mathbb{R}^{3n})$ . Puisque le potentiel est radial, on a :

$$\widehat{U}_R^{-1} Q(x) \widehat{U}_R = Q(Rx) \tag{5.13}$$

comme  $\lambda_1(x)$  est simple, on en déduit de (5.13) :

$$u_1(Rx, Ry) = u_1(x, y), \quad \lambda_1(Rx) = \lambda_1(x) \tag{5.14}$$

de plus, grâce au choix de  $\zeta$  et par construction de  $w_1$ , on a  $w_1(Rx, Ry) = w_1(x, y)$ ,  $\mathcal{P}^\zeta(\lambda)\mathcal{U}_R = \mathcal{U}_R\mathcal{P}^\zeta(\lambda)$  et  $(\mathcal{P}^\zeta(\lambda))^{-1}\mathcal{U}_R = \mathcal{U}_R(\mathcal{P}^\zeta(\lambda))^{-1}$ . Ainsi

$$E_{-+}^\zeta(\lambda)U_R = U_RE_{-+}^\zeta(\lambda) \quad \blacksquare$$

### 6. Constructions BKW

Dans cette section on montre l'existence du spectre ponctuel de  $P$  et on cherche des solutions asymptotiques en puissances de  $h$  des fonctions propres et des valeurs propres de  $P$ . Ces constructions sont appelées solutions BKW, on montre qu'elles approximent correctement les vraies fonctions propres et les vraies valeurs propres de l'opérateur  $P$ . Pour construire ces solutions approchées, l'idée consiste ici de reprendre la méthode de la section 5, mais en se plaçant dans le contexte pseudo-différentiel formel (cf. [3,7]).

Supposons que le puits de potentiel  $\Gamma = \lambda_1^{-1}(\lambda_0)$  créé par la valeur propre  $\lambda_1(x)$  est minimal dans le sens :

$$(H3) \quad \Gamma = \{Rx_0; R \in O(3)\} \text{ pour } x_0 = (x_1^0, \dots, x_n^0) \in \mathbb{R}^{3n} \setminus \mathcal{C}$$

$$\lambda_1^{-1}(I) \subseteq \left[ \frac{2}{N}, +\infty \right[ \cdot [1, +\infty[ \cdot (V_N \cap S^{3n-1})$$

D'un point de vue physique et chimique le puits  $\Gamma$  décrit la forme de la molécule étudiée et sa forme géométrique définit trois types de molécules, les molécules linéaires, planes ou non planes. Mathématiquement, si on considère le sous-espace  $\mathcal{E}$  de  $\mathbb{R}^3$  engendré par les composantes  $\{x_1^0, \dots, x_n^0\}$  du vecteur  $x_0$ , alors  $\dim \mathcal{E} \in \{1, 2, 3\}$  et la molécule prendra la forme linéaire, plane ou non plane respectivement si la dimension de  $\mathcal{E}$  est égale à 1, 2 ou 3.

La dimension de  $\mathcal{E}$  définit la forme géométrique de la molécule et de son puits de potentiel comme le montre le résultat suivant :

**Proposition 6.1.** *Si la molécule est linéaire, plane ou non plane alors le puits de potentiel  $\Gamma$  est difféomorphe à  $S^2$ ,  $SO(3)$  ou  $O(3)$  respectivement ( $SO(3) = \{R \in O(3); \det R = 1\}$ ).*

*Preuve :* Si la molécule est linéaire, alors  $\exists \omega_0 \in S^2$  tel que,  $\forall j \in \{1, \dots, n\}$ ,  $x_j = c_j \omega_0$ ,  $c_j \in \mathbb{R}$ . Alors l'application  $S^2 \ni \omega \mapsto (c_1 \omega, c_2 \omega, \dots, c_n \omega) \in \Gamma$  répond à la question.

Si la molécule est plane, on peut supposer que  $x_1^0$  et  $x_2^0$  sont linéairement indépendants, considérons les deux sous-groupes d'isotropies

$$I_j = \left\{ R \in O(3); Rx_j^0 = x_j^0 \right\}, \quad j \in \{1, 2\} \tag{6.1}$$

alors d'après le théorème d'Euler (cf. [10]),  $I_1 \cap I_2 = \{Id, R_0\}$  où  $R_0$  est la matrice de réflexion par rapport à  $\mathcal{E}$  et son supplémentaire  $\tilde{\mathcal{E}}$  :

$$R_0 z = \begin{cases} z & \text{si } z \in \mathcal{E} \\ -z & \text{si } z \in \tilde{\mathcal{E}} \end{cases} \tag{6.2}$$

puisque  $\det R_0 = -1$  alors  $O(3)/\{Id, R_0\}$  est difféomorphe à  $SO(3)$ . De plus, si  $x_0 \in \mathbb{R}^{3n} \setminus \mathcal{C}$  est tel que  $R_1 x_0 = R_2 x_0$  pour  $R_1, R_2 \in O(3)$  alors  $R_1^{-1} R_2 \in I_1 \cap I_2 = \{Id, R_0\}$ , ceci montre que  $\Gamma$  est difféomorphe à  $O(3)/\{Id, R_0\}$  et  $\Gamma \simeq O(3)/\{Id, R_0\} \simeq SO(3)$ .

Si la molécule est non plane, on suppose que  $x_1^0, x_2^0, x_3^0$  sont linéairements indépendants, ce qui entraîne que  $I_1 \cap I_2 \cap I_3 = \{Id\}$  et que  $\Gamma \simeq O(3)$ . ■

**REMARQUE 6.2 :**  $O(3)$  est une variété de classe  $C^\infty$  ayant deux composantes connexes  $O^+(3) = \{R \in O(3); \det R = \pm 1\}$ ; alors le puits de potentiel  $\Gamma$  d'une molécule non plane est une variété de classe  $C^\infty$  ayant deux composantes connexes qui sont interchangées par la réflexion  $x \mapsto -x$  dans  $\mathbb{R}^{3n}$ .

Posons  $\nu = \dim \Gamma$  ( $\nu \leq 3n$ ) et notons par  $\Gamma_1$  l'une des deux composantes connexes ( $\Gamma = \Gamma_1$  dans le cas linéaire et plane) de  $\Gamma$ .

(H4) On suppose que  $\dim \lambda_1''(\Gamma_1) \leq 3n - \nu$  ( $\lambda_1''(\Gamma_1)$  est la hessienne transversale de  $\lambda_1$  sur  $\Gamma_1$ ).

Notons par  $\psi(x)$  la distance d'Agmon de  $x$  à  $\Gamma_1$  associée à la métrique  $(\lambda_1(x) - \lambda_0) dx^2$ . On sait d'après [3,6] qu'il existe un voisinage  $\Omega$  assez petit de  $\Gamma_1$  tel que  $\psi \in C^\infty(\Omega)$  et  $(\nabla \psi)^2(x) = \lambda_1(x) - \lambda_0, \forall x \in \Omega$ .

D'après l'hypothèse (H3), on prend  $\Omega \subset \subset \bigcup_{j=1}^{j_0} \Omega_j$  où  $\Omega_j = [\frac{2}{N}, +\infty[ \cdot [1, +\infty[ \cdot \omega_j$ , où  $(\omega_j)_{j=1}^{j_0}$  est la famille des ouverts obtenus à la section 3, on suppose de plus que  $SO(3)\Omega \subset \Omega$ .

Puisque  $\lambda_1(Rx) = \lambda_1(x)$ , alors :

$$\psi(Rx) = \psi(x), \quad \forall R \in SO(3), \quad \forall x \in \Omega \tag{6.3}$$

en vertu de l'hypothèse (H3) et de (6.3), on a  $\Delta \psi(x)|_{\Gamma_1} = \mu_1 = \text{constante}$ , ce qui exprime que  $\Gamma_1$  est uniformément dégénérée au sens de [6], on peut alors appliquer les constructions de Helffer–Sjöstrand et on obtient le résultat fondamental :

**Théorème 6.3.** *Sous les hypothèses (H1) à (H4) et pour tout  $h > 0$  assez petit, il existe une valeur propre approchée  $\mu(h) \in \mathbb{R}$  et une fonction propre approchée  $\omega(h)$  de  $P$ , telles que :*

$$\mu(h) = \sum_{j=0}^{+\infty} \mu_j h^j, \quad \mu_0 = \lambda_0, \quad \mu_1 = \Delta \psi(x)|_{\Gamma_1} \tag{6.4}$$

$$e^{\psi(x)/h} \omega(x, y; h) = h^{-(3n-\nu)/4} \sum_{j=0}^{+\infty} a_j(x, y) h^j \quad \text{dans } H^2(\Omega \times \mathbb{R}^{3p}) \tag{6.5}$$

$$\left\| e^{\psi/h} (P(h) - \mu(h)) \omega(h) \right\|_{L^2(\Omega \times \mathbb{R}^{3p})} = O(h^\infty)$$

où  $a_j \in H^2(\Omega \times \mathbb{R}^{3p})$  et  $a_0(x, y) = b_0(x) u_1(x, y)$  avec  $b_0 \in C^\infty(\Omega)$  est la solution du problème de Cauchy :

$$\begin{cases} 2 \nabla \psi \cdot \nabla b_0 + (\Delta \psi - \mu_1) b_0 = 0 \quad \text{sur } \Omega \\ b_0|_{\Gamma_1} = 1 \end{cases} \tag{6.6}$$

$$\begin{cases} \mu_2 = \langle -\Delta_x u_1(x, y), u_1(x, y) \rangle_{Y|_{\Gamma_1}} + C_\Gamma \\ C_\Gamma = -\Delta b_0|_{\Gamma_1} = \frac{1}{4\mu_1} \Delta^2 \psi|_{\Gamma_1} - \frac{1}{2\mu_1^2} \left| \nabla^3 \psi|_{\Gamma_1} \right|^2 \end{cases} \tag{6.7}$$

Montrons d'abord le lemme suivant :

**Lemme 6.4.** (i)  $\Delta_x$  est  $SO(3)$ -invariant

(ii)  $\mu_2$  est bien définie

$$(iii) -\Delta b_{0|\Gamma_1} = \frac{1}{4\mu_1} \Delta^2 \psi|_{\Gamma_1} - \frac{1}{2\mu_1^2} \left| \nabla^3 \psi|_{\Gamma_1} \right|^2$$

*Preuve :* (5.14) donne  $\forall R \in SO(3)$ ,

$$\langle \Delta_x u_1(Rx, y), u_1(Rx, y) \rangle_Y = \langle \Delta_x u_1(x, y), u_1(x, y) \rangle_Y$$

donc  $\langle \Delta_x u_1(x, y), u_1(x, y) \rangle_Y$  est constant sur  $\Gamma_1$ . L'équation (6.3) montre aussi que  $\psi$  et  $-\Delta b_0$  sont constantes sur  $\Gamma_1$ . En dérivant deux fois (6.6) on a :

$$\begin{cases} 2\mu_1 \nabla b_{0|\Gamma_1} + \nabla^3 \psi|_{\Gamma_1} = 0 \\ -4\mu_1 \Delta b_{0|\Gamma_1} = \Delta^2 \psi|_{\Gamma_1} + 4\nabla^3 \psi|_{\Gamma_1} \cdot \nabla b_{0|\Gamma_1} \end{cases}$$

ce qui donne (iii).  $\mu_1 \neq 0$ , car sinon on aura  $\nabla^p \psi|_{\Gamma_1} = 0, \forall p \in \mathbb{N}$ , donc  $\psi$  devient partout constante.

■

**REMARQUE 6.5 :** Il suffit de construire pour les molécules non planes, la fonction propre approchée  $w(x, y; h)$  de  $P$  dans  $\Gamma_1$  car la fonction propre  $\tilde{w}(x, y; h)$  dans  $\Gamma_2$  s'obtient par réflexion en posant  $\tilde{w}(x, y; h) = \tau w(x, y; h) = w(-x, -y; h)$ .

Le facteur  $h^{-(3n-\nu)/4}$  dans (6.5) est un facteur de normalisation de  $e^{\psi/h} w(h)$ .

*Preuve du théorème 6.3 :* On adopte ici la stratégie de [1] utilisée dans le cas diatomique en s'appuyant sur les résultats des sections 4 et 5. Remarquons d'abord que  $P^\zeta = P$  et  $w_1 = u_1$  sur  $\lambda_1^{-1}(I)$  et considérons l'opérateur de Grushin :

$$\mathcal{P}_j(\lambda) = \mathcal{U}_j \mathcal{P}(\lambda) \mathcal{U}_j^{-1} = \begin{pmatrix} U_j P U_j^{-1} - \lambda & u_{1,j}(x, y) \\ \langle \cdot, u_{1,j}(x, y) \rangle_Y & 0 \end{pmatrix} \tag{6.8}$$

définit sur l'espace des séries formelles  $e^{-\psi/h} \sum_{j \geq 0} h^{-m+j/2} s_j, s_j \in C^\infty(\Omega_j, H^2(\mathbb{R}^{3p}) \oplus \mathbb{C})$  et

$u_{1,j}(x, y) = U_j(x) u_1(x, y) \in C^\infty(\Omega_j, H^2(\mathbb{R}^{3p}))$ .  $\mathcal{P}_j(\lambda)$  est alors un opérateur h-pseudo-différentiel matriciel formel de symbole  $\tilde{p}_j(x, \xi; \lambda) = \sum_{j \geq 0} h^j c_j(x, \xi; \lambda), \lambda \in \mathbb{C}$ , les coefficients  $c_j$  sont des

fonctions  $C^\infty$  en  $(x, \xi)$  pour  $x \in \Omega$  et  $\xi$  assez proche de  $(-i\nabla\psi(x))$  et de symbole principal

$$\tilde{p}_{0,j}(x, \xi; \lambda) = \begin{pmatrix} \xi^2 + Q_j(x) - \lambda & u_{1,j}(x, y) \\ \langle \cdot, u_{1,j}(x, y) \rangle_Y & 0 \end{pmatrix} \tag{6.9}$$

D'autre part, du fait que  $(\nabla\psi)^2(x) = \lambda_1(x) - \lambda_0$  et en vertu de l'hypothèse (H1), il est facile de vérifier que pour  $\lambda$  assez proche de  $\lambda_0, \forall j \in \{1, \dots, j_0\}$  et  $\forall (x, \xi) \in \Omega_j^*$ , l'opérateur  $\tilde{p}_{0,j}(x, \xi; \lambda)$  est inversible de  $H^2(\mathbb{R}^{3p}) \oplus \mathbb{C}$  dans  $L^2(\mathbb{R}^{3p}) \oplus \mathbb{C}$ . Ceci nous permet de construire l'inverse formel de  $\mathcal{P}_j(\lambda)$  noté  $\mathcal{E}_j(\lambda)$  tel que si  $\tilde{q}_j(x, \xi; \lambda)$  est son symbole, alors :

$$\begin{cases} (\tilde{p}_j \# \tilde{q}_j)(x, \xi; \lambda) = 1_{L^2(\mathbb{R}^{3p}) \oplus \mathbb{C}} \\ (\tilde{q}_j \# \tilde{p}_j)(x, \xi; \lambda) = 1_{H^2(\mathbb{R}^{3p}) \oplus \mathbb{C}} \end{cases} \tag{6.10}$$

en écrivant

$$\mathcal{E}_j(\lambda) = \begin{pmatrix} E_j(\lambda) & E_j^+(\lambda) \\ E_j^-(\lambda) & E_j^{-+}(\lambda) \end{pmatrix}$$

il apparaît de (5.3) que  $E_j(\lambda)$ ,  $E_j^\pm(\lambda)$  et  $E_j^{-+}(\lambda)$  sont des opérateurs h-pseudo-différentiels formels de symboles analytiques pour  $(\xi, \lambda)$  assez proche de  $(-i\nabla\psi(x), \lambda_0)$  et où  $E_j^{-+}(\lambda)$  a pour symbole principal  $\lambda - \xi^2 - \lambda_1(x)$ ,  $\forall j \in \{1, \dots, j_0\}$ .

Grâce aux conditions de compatibilités :

$$\mathcal{E}_l(\lambda) = \mathcal{U}_l \mathcal{U}_j^{-1} \mathcal{E}_j(\lambda) \mathcal{U}_j \mathcal{U}_l^{-1} \quad \text{sur } \Omega_j \cap \Omega_l$$

et par recollement des  $E_j^{-+}(\lambda)$  sur les ouverts  $\Omega_j$ , on peut définir comme au théorème 5.1 un opérateur h-pseudo-différentiel formel global  $E_{-+}(\lambda)$ ,  $SO(3)$ -invariant. De plus, on a :

$$\sigma(E_j^+(\lambda)) = u_{1,j}(x, y) + \mathcal{O}(h)$$

$$\sigma(E_{-+}(\lambda)) = \lambda - \xi^2 - \lambda_1(x) - h^2 \left[ c_1(x) + \sum_{1 \leq i, j \leq 3n} \xi_i \xi_j c_{ij}(x, \xi) \right] + \mathcal{O}(h^3) \tag{6.11}$$

où  $c_1(x) = \langle -\Delta_x u_1(x, y), u_1(x, y) \rangle$ , et  $c_{ij}$  est un symbole d'ordre  $-2$  en  $\xi$ .

Pour terminer la preuve on démontre la proposition suivante :

**Proposition 6.6.** *Sous les hypothèses (H1) à (H4) et pour  $h > 0$  assez petit, il existe une valeur propre*

$$\mu(h) = \sum_{j=0}^{+\infty} \mu_j h^j; \mu_0 = \lambda_0, \mu_1 = \Delta\psi(x)|_{\Gamma_1} \text{ et un symbole formel}$$

$$\beta(x; h) = e^{-\psi(x)/h} h^{-(3n-\nu)/4} \sum_{j=0}^{+\infty} b_j(x) h^j, \text{ avec } b_j \in C^\infty(\Omega) \text{ et } b_0 \text{ est donné par (6.6), tels que :}$$

$$E_{-+}(\mu(h)) \beta(x; h) = 0 \quad \text{dans } e^{-\psi(x)/h} S^{(3n-\nu)/4}(\Omega), \quad \|\beta(x; h)\|_{L^2(\Omega)} = 1$$

En effet, en posant  $\omega_j(h) = U_j^{-1} E_j^+(\mu(h)) \beta(h)$ , alors le théorème s'obtient par recollement des fonctions  $\omega_j(h)$  sur les ouverts  $(\Omega_j)_{j=1}^{j_0}$ .

*Preuve de la proposition 6.6 :*  $\forall M \in \mathbb{N}$ , cherchons les solutions  $\mu^M(h) = \sum_{j=0}^M \mu_j h^j$  et  $\beta^M(x; h) =$

$$e^{-\psi(x)/h} \sum_{j=0}^{M-1} b_j(x) h^j \text{ du problème :}$$

$$\begin{cases} E_{-+}(\mu^M(h)) \beta^M(h) = e^{-\psi/h} r_M(h), & r_M(h) \in S^{-M-1}(\Omega) \\ b_j \in C^\infty(\Omega), & b_j(Rx) = b_j(x), \quad \forall R \in SO(3), \quad \forall x \in \Omega \end{cases} \tag{6.12}$$

La résolution se fait par récurrence sur  $M \in \mathbb{N}$ , en s'appuyant sur (6.11).

$$\begin{aligned} \left( \mu^1(h) - \left[ -h^2 \Delta_x + \lambda_1(x) \right] \right) \beta^1(h) &= \left( \mu_0 + (\nabla\psi)^2(x) - \lambda_1(x) \right) b_0 e^{-\psi/h} \\ &+ \left( h(\mu_1 b_0 - 2\nabla\psi \nabla b_0 - b_0 \Delta\psi) - 2h^2 \Delta b_0 \right) e^{-\psi/h} \end{aligned}$$

$$E_{-+}(\mu^1(h))\beta^1(h) = (\mu_0 + (\nabla\psi)^2(x) - \lambda_1(x))b_0e^{-\psi/h} + h(\mu_1b_0 - 2\nabla\psi\nabla b_0 - b_0\Delta\psi)e^{-\psi/h} + e^{-\psi/h}r_1(h)$$

pour qu'on ait (6.12) il faut prendre :

$$\begin{cases} (\mu_0 + (\nabla\psi)^2(x) - \lambda_1(x))b_0 = 0 & \text{sur } \Omega \\ 2\nabla\psi\nabla b_0 + (\mu_1 - \Delta\psi)b_0 = 0 & \text{sur } \Omega \end{cases} \tag{6.13}$$

ce qui donne  $\mu_0 = \lambda_0$  et  $b_0$  solution du problème (6.6). En particulier, puisque  $(\nabla\psi)|_{\Gamma_1} = 0$  alors  $\Delta\psi|_{\Gamma_1} = \mu_1$  et  $b_0$  est  $SO(3)$ -invariant.

Supposons l'existence des solutions  $\mu^M$  et  $\beta^M$  de (6.12) pour  $M \in \mathbb{N}^*$  et cherchons  $\mu^{M+1}$  et  $\beta^{M+1}$ , notons  $r_{M,1}$  le coefficient de  $h^{M+1}$  dans le développement de  $r_M(h)$ , alors  $r_{M,1}$  est  $SO(3)$ -invariant et on a :

$$E_{-+}(\mu^{M+1}(h))\beta^{M+1} = E_{-+}(\mu^{M+1}(h))(\beta^{M+1} - \beta^M) + E_{-+}(\mu^M(h))\beta^M + (E_{-+}(\mu^{M+1}(h)) - E_{-+}(\mu^M(h)))\beta^M$$

$$E_{-+}(\mu^{M+1}(h))(\beta^{M+1} - \beta^M) = (\mu_0 + (\nabla\psi)^2(x) - \lambda_1(x))b_Mh^Me^{-\psi/h} + e^{-\psi/h}r_{M+1}^1(h) + (\mu_1b_M - 2\nabla\psi\nabla b_M - b_M\Delta\psi)h^{M+1}e^{-\psi/h}$$

$$(E_{-+}(\mu^{M+1}(h)) - E_{-+}(\mu^M(h)))\beta^M = h^{M+1}\mu_{M+1}b_0e^{-\psi/h} + e^{-\psi/h}r_{M+1}^2(h)$$

$$E_{-+}(\mu^M(h))\beta^M = h^{M+1}e^{-\psi/h}r_{M,1} + e^{-\psi/h}r_{M+1}^3(h)$$

où  $r_{M+1}^1(h), r_{M+1}^2(h), r_{M+1}^3(h) \in S^{-M-2}(\Omega)$ . Ces équations montrent que  $b_M$  est solution du problème de Cauchy :

$$\begin{cases} 2\nabla\psi\nabla b_M + (\Delta\psi - \mu_1)b_M = -\mu_{M+1}b_0 - r_{M,1} & \text{sur } \Omega \\ b_M|_{\Gamma_1} = 0 \end{cases}$$

et  $-\mu_{M+1} = r_{M,1}|_{\Gamma_1}$ . ■

D'après [7] et la proposition 1.5 de [1], si  $\varepsilon$  et  $h > 0$  sont suffisamment petits,  $P$  admet exactement une valeur propre dans l'intervalle  $I = ]-\infty, \lambda_0 + h\mu_1 + h^2\mu_2 + \varepsilon h^{5/2}]$  dans le cas linéaire et plane et deux valeurs propres dans le cas des molécules non planes.

On montre maintenant que la valeur propre approchée  $\mu(h)$  ainsi construite dans  $I$  approxime correctement la vraie valeur propre modulo  $\mathcal{O}(h^\infty)$ .

Précisément, on a le résultat suivant :

**Théorème 6.7.** Soit  $\chi \in C_0^\infty(\Omega)$  une fonction troncature  $SO(3)$ -invariante et  $\pi$  le projecteur spectral de  $P$  dans l'intervalle  $I$ . Alors si  $\omega(h)$  est la fonction propre approchée de  $P$  obtenue dans le théorème 6.3,  $u(h) = \|\pi\chi\omega(h)\|^{-1}\pi\chi\omega(h)$ , vérifie  $\forall \varepsilon > 0$ ,

$$u(x, y; h) = c(h)\chi(x)\omega(x, y; h) + \mathcal{O}(h^\infty) \quad \text{dans } H^2(\mathbb{R}^{3(n+p)}) \tag{6.14}$$

$$c(h) = \|\chi\omega(h)\|^{-1} = \sum_{j=0}^{+\infty} c_j h^j, \quad c_0 \neq 0 \tag{6.15}$$

D'autre part, pour les molécules linéaires et planes l'unique valeur propre  $E(h)$  de  $P$  dans  $I$  vérifie :

$$E(h) = \mu(h) + \mathcal{O}(h^\infty) \tag{6.16}$$

et  $u(h)$  est la fonction propre normalisée associée à  $E(h)$ .

Pour les molécules non planes, les deux valeurs propres  $E_+(h)$  et  $E_-(h)$  de  $P$  dans  $I$  vérifient aussi (6.16) et les fonctions propres normalisées sont données par :

$$v_{\pm}(h) = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm \langle u, \tau u \rangle)}} (1 \pm \tau) u(h) \tag{6.17}$$

Le développement BKW de  $v_{\pm}(h)$  s'obtient en reportant (6.14) dans (6.17).

Preuve : En vertu du théorème 3.2 de [1], il suffit de montrer (6.15) et (6.17). On a :

$$u(h) = \frac{(1 + \tau)}{2} u(h) + \frac{(1 - \tau)}{2} u(h) = \tilde{v}_1(h) + \tilde{v}_2(h)$$

avec  $\tau \tilde{v}_1(h) = \tilde{v}_1(h)$ ,  $\tau \tilde{v}_2(h) = -\tilde{v}_2(h)$  et par normalisation on obtient  $v_+(h)$  et  $v_-(h)$ . Soit  $\{\rho_j\}_{j=1}^{j_0}$  une partition de l'unité subordonnée au recouvrement  $\{\Omega_j\}_{j=1}^{j_0}$  de  $\Omega$ ,

$$\begin{aligned} \|\chi\omega(h)\|^2 &= \left\langle \sum_{j=1}^{j_0} \chi \rho_j U_j^{-1} E_j^+(\mu(h)) \beta(h), \sum_{k=1}^{j_0} \chi \rho_k U_k^{-1} E_k^+(\mu(h)) \beta(h) \right\rangle \\ &= \sum_{j,k=1}^{j_0} \left\langle \chi^2 \rho_j E_j^+(\mu(h)) \beta(h), \rho_k U_j U_k^{-1} E_k^+(\mu(h)) \beta(h) \right\rangle \end{aligned}$$

or,  $U_j U_k^{-1} E_k^+(\mu(h)) = E_j^+(\mu(h))$  sur  $\Omega_j \cap \Omega_k$ , alors par le théorème de la phase stationnaire, on obtient :

$$\|\chi\omega(h)\|^2 = \sum_{j=0}^{+\infty} \tilde{c}_j h^j, \quad \text{avec } \tilde{c}_0 \neq 0 \quad \text{car } b_{0|\Gamma_1} = 1$$

ceci nous permet d'inverser  $\sum_{j=0}^{+\infty} \tilde{c}_j h^j$  et on obtient (6.15) avec  $c_0 = \tilde{c}_0^{-1} \neq 0$ . ■

### Bibliographie

1. M. Klein, A. Martinez, R. Seiler et X.P. Wang. Commun. Math. Phys. **143**, 607 (1992).
2. A. Martinez et B. Messirdi. Commun. Part. Diff. Eq. **19**(7/8), 1139 (1994).
3. A. Martinez. Ann. Inst. Henri Poincaré. **49**(3), 239 (1989).
4. B. Messirdi. Ann. Inst. Henri Poincaré. **61**(3), 255 (1994).
5. A. Balazard-Konlein. Thèse de 3<sup>e</sup> cycle, Université de Nantes 1985.
6. B. Helffer et J. Sjöstrand. Ann. Inst. Henri Poincaré. **46**, 353 (1987).
7. B. Helffer et J. Sjöstrand. Comm. Part. Diff. Eq. **9**(4), 337 (1984).
8. J.M. Combes et R. Seiler. Int. J. Quantum Chem. **XIV**, 213 (1978).
9. W. Hunziker. Ann. Inst. Henri Poincaré. **45**, 339 (1986).
10. R.D. Richtmayer. Principles of advanced mathematical physics. Vol. II. Springer-Verlag, Berlin. 1981.

